

Modelo de Polimerización y Difusión Traza Utilizando Monte Carlo

J. L. RICCARDO^(1,2) y M. G. RIZZOTTO^{(1)(*)}

⁽¹⁾ Departamento de Física, Universidad Nacional de San Luis
Ejército de los Andes 950, (5700) San Luis - Argentina

⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
e-mail: rizzotto@unsl.edu.ar

Resumen

Mediante simulación de Monte Carlo se estudia la difusión traza de una partícula en una matriz polimérica tridimensional como función de la temperatura. Se genera una matriz cúbica tridimensional, sobre la cual se ubican cadenas de polímero lineales de distintas longitudes (mediante una caminata autoevitante). La distribución de tamaños de cadenas simulada muestra un buen acuerdo cualitativo con las experimentales. Se realiza una caracterización de la matriz así obtenida; a través del estudio de la distancia cuadrática media punta-punta, el radio de giro cuadrático medio, el grado de condensación y la distribución de cadenas. Finalmente se estudia la difusión de una partícula trazadora en la matriz, obteniéndose el coeficiente de difusión traza como función de la temperatura.

Abstract

Tracer diffusion of single particles embedded in a 3-D array of polymer chains is studied by means of Monte Carlo simulation. The polymer matrix is simulated as an ensemble of linear chains with various lengths. Each polymer chain is generated through a self-avoiding random walk algorithm. An overall characterization of the resulting system is carried out by calculating mean square end-to-end distance, gyration radii, degree of condensation and size (or weight) distribution of chains. Particularly, the size distribution for the simulated system agrees fairly well with experimental data of a linear condensation polymer (Nylon-66) from ref. [1]. The tracer diffusion coefficient of a tagged particle in the simulated matrix as a function of the temperature is addressed by Monte Carlo simulation as well.

Introducción

En virtud del tratamiento estadístico que puede hacerse sobre los polímeros, hay cantidades importantes que se utilizan para caracterizar tanto las matrices como la difusión de una partícula en las mismas.

Una cantidad utilizada para caracterizar los polímeros es el grado de condensación, definido como [1]

$$p = \frac{\sum_0^{\infty} (r-1)N_r}{N_0} \quad (1)$$

donde N_r es el número de moléculas de polímero que contienen r -meros en la molécula y N_0 es el número de monómeros al comienzo de la polimerización.

También se utiliza la fracción pesada de los r -meros, cuya expresión es

$$W_r = r \frac{N_r}{N_0} \quad (2)$$

la distancia cuadrática media punta-punta (R^2) y el radio de giro cuadrático medio (S^2), cuyas expresiones son [2]

$$\langle R^2 \rangle = A r^{2\nu} \quad (3)$$

y

$$\langle S^2 \rangle = B r^{2\nu} \quad (4)$$

en donde los prefactores A y B dependen del modelo, mientras que el exponente 2ν es universal [3,4].

La cantidad que caracteriza el movimiento de una molécula en la matriz es el

* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

coeficiente de difusión traza D^T , cuya expresión está dada por [5,6]

$$\ln\langle R^2(t) \rangle \sim \ln\left(\frac{D^T}{D_0^T}\right) + \frac{2}{d_w} \ln(t); \quad (t \rightarrow \infty) \quad (5)$$

donde $D_0^T = D^T(T \rightarrow \infty)$, d_w es el exponente de difusión anómala y t es el tiempo de la caminata. Este trabajo consiste básicamente de dos partes: una primera en la que se genera una matriz polimérica, formada por cadenas lineales, mediante un algoritmo que se propone, y se realiza una caracterización de las distribuciones de cadenas así obtenidas, mediante la medida de las cantidades definidas arriba. En la segunda parte, se simula la difusión traza de una partícula en la matriz del polímero, y se estudia el coeficiente de difusión como función de la temperatura.

Presentación del modelo

Procedimiento de Monte Carlo para generar la matriz polimérica

Mediante simulación por computadora, se genera una red cúbica simple con condiciones de contorno periódicas. Las cadenas se generan en forma aleatoria mediante caminatas autoevitantes, donde los monómeros ocupan sitios de la red. Las cadenas se generan de la siguiente manera: se escoge al azar un punto de la red y a partir de él se va generando una cadena. Si la misma se encuentra con una punta de otra cadena entonces se une y se forma así una sola cadena. Si la cadena que se está generando se encuentra con un punto intermedio de otra cadena o cae sobre sí misma, finaliza el armado de esta cadena. Se escoge al azar otro punto de la red (vacío) y se genera una segunda cadena, y así siguiendo hasta llenar toda la red. Se impone la restricción de no poder ocupar un lugar ya ocupado por un monómero.

Simulación de Monte Carlo para la difusión en la matriz polimérica

La difusión se realizó sobre la matriz cúbica tridimensional obtenida como se describió previamente, y el modelo elegido coincide

básicamente con el modelo de difusión molecular teórico presentado por Pace-Datner [7], Horas-Rizzotto [8] y Rizzotto [9], en los cuales se supone que la molécula de difundente es capaz de moverse a través de la matriz polimérica de dos maneras distintas: (a) a lo largo del eje de un "tubo" formado por cuatro cadenas paralelas adyacentes, y (b) perpendicular a este eje, cuando dos cadenas de polímero se separan suficientemente como para permitir el pasaje de la molécula.

En el proceso de simulación se suponen entonces dos barreras de energía de activación: una alta (representando la barrera de energía que debe vencer la molécula para pasar entre dos cadenas paralelas adyacentes), y una baja (en cualquier otro caso).

La simulación del proceso difusivo se realiza como sigue: i) se elige al azar un sitio de la red, que representa el punto de partida de la caminata del difundente, ii) se elige la dirección de salto (se suponen saltos a los sitios vecinos más próximos: número de coordinación igual a 6 en una red cúbica simple), con lo cual se conoce la energía de activación para realizar el salto ΔE_i , iii) se ensaya el salto con probabilidad

$$p_i = f e^{-\frac{\Delta E_i}{RT}} \quad (6)$$

donde f es una frecuencia característica que depende del sistema difundente-polímero. iv) se incrementa el tiempo en una unidad; v) se repite de ii) a iv) para un número de intentos de salto del orden de 10^4 .

Con los datos obtenidos en la simulación se realiza una gráfica de $\ln\langle R^2(t) \rangle$ versus $\ln(t)$ para una temperatura dada. A partir de la ordenada al origen se obtiene $\ln(D^T/D_0^T)$ y a partir de la pendiente se obtiene d_w .

Resultados de Monte Carlo y discusión

A continuación se presentan los resultados de las simulaciones realizadas tanto para las matrices poliméricas como para el coeficiente de difusión traza en las mismas:

Se realizó una caracterización de las matrices generadas, a través de la distancia cuadrática media punta-punta (R^2), el radio de giro cuadrático medio (S^2), el grado de condensación p , la distribución de fracción numérica de monómeros y la distribución de fracción pesada de monómeros.

Para ello se simularon matrices de 80x80x80 y de 100x100x100 sitios. Se promedió en cada caso para 1000 matrices distintas, y el grado de condensación promedio obtenido en ambos casos es 0.716.

A partir de los datos obtenidos en las simulaciones se obtuvieron los parámetros A , B y v de las Ecuaciones (3) y (4); los valores correspondientes se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Tamaño de red	A	B	v
80x80x80	0.52	0.12	0.66
100x100x100	0.52	0.12	0.66

La Figura 1 muestra las distribuciones de fracción numérica (N_r/N_0) y de fracción pesada ($W_r = rN_r/N_0$) obtenidas para las mismas matrices. Si se las compara con las distribuciones experimentales [1], se observa una gran similitud entre ellas, de allí el interés en estudiar el comportamiento difusivo de moléculas en estos sistemas.

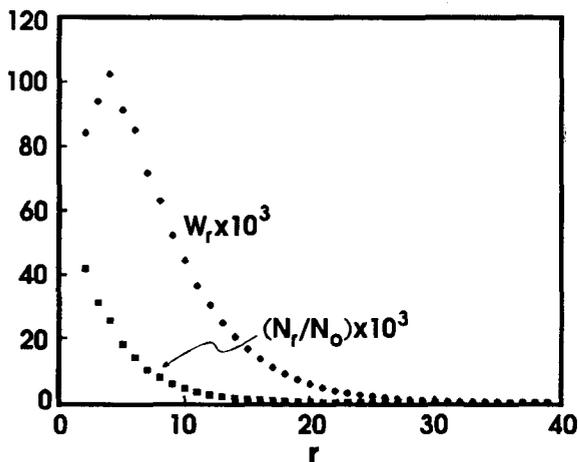


Figura 1: (■) fracción numérica y (●) fracción pesada en función del número de monómeros para redes de 100x100x100 sitios. Promedio realizado sobre 1000 redes; $p=0.716$ (valor promedio).

Las matrices poliméricas obtenidas, cuyas distribuciones se muestran en la Figura 1, son un punto de partida para ensayar la difusión traza en este tipo de sistemas, puesto que existe un acuerdo cualitativo con las distribuciones reales [1].

Se realizó la difusión traza de una partícula en las matrices de 100x100x100, graficándose a partir de los datos, $\ln(R^2(t))$ vs. $\ln(t)$ para distintos valores de temperatura. En cada caso se promedió sobre 100 redes distintas, con 1000 caminatas sobre cada red, y cada caminata de 10000 intentos de saltos.

Para grandes tiempos de caminata, se obtiene pendiente igual a 1, o lo que es lo mismo, $d_w=2$; es decir, un régimen difusivo normal. Este resultado es independiente de la distribución de cadenas en la red y de la temperatura, tal como se esperaba [10].

Los valores de $\ln(D^T/D_0^T)$ obtenidos para cada valor de T , para el sistema mostrado en la Fig. 1, están volcados en la Fig. 2.

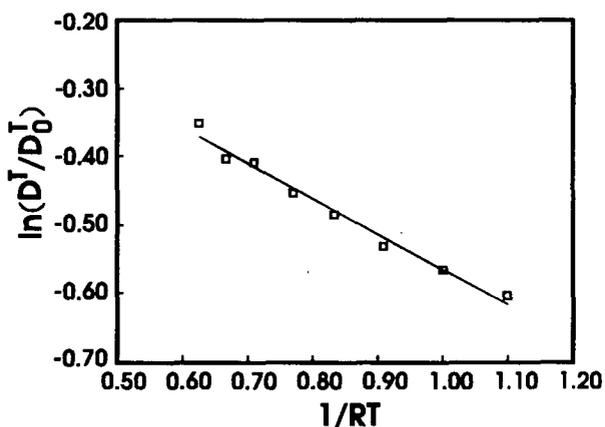


Figura 2: $\ln(D^T/D_0^T)$ vs. $1/RT$. (□) Resultados de la simulación; (—) ajuste. El valor obtenido para la energía de activación aparente es 0.52.

En primera aproximación, podemos decir que el comportamiento que muestra es tipo Arrhenius; su pendiente es igual a 0.52, valor que representa la energía de activación aparente para la difusión. Este hecho se muestra como muy interesante, ya que la difusión de gases en polímeros muestra un comportamiento tipo Arrhenius en rangos de temperatura de hasta 50°C [11].

Conclusiones

Este simple algoritmo de generación de cadenas permite obtener distribuciones semejantes a las reales, lo cual permite, en primera aproximación, estudiar fenómenos físicos de interés que se producen en matrices desordenadas, tales como la difusión traza de moléculas en estos sistemas.

La migración activada y no activada es la característica fundamental de muchos sistemas difusivos, no solamente poliméricos. Este modelo permite estudiar con relativa facilidad los efectos de temperatura, grado de condensación y energía de activación sobre el coeficiente de difusión.

La difusión muestra un comportamiento tipo Arrhenius, lo cual es una característica propia de los sistemas polímero-gas en rangos de temperatura de hasta 50°C.

Como problema abierto se deja la tarea de realizar un estudio más profundo de las distribuciones simuladas y reales, como así también extraer conclusiones sobre la energía de activación aparente. Otro problema abierto es realizar la difusión colectiva de moléculas en la matriz, tarea que se ve facilitada luego de haber estudiado la difusión traza.

Agradecimientos: los autores agradecen a la Universidad Nacional de San Luis por brindar el apoyo económico para la realización de este trabajo.

Referencias

1. E. S. R. Gopal, *Statistical Mechanics and Properties of Matter*, John Wiley and Sons, 1974.
 2. M. Bishop and C. J. Saltiel, *J. Chem. Phys.* **89**, 1159 (1988).
 3. P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University, Ithaca, NY, 1979).
 4. Y. Oono, *Adv. Chem. Phys.* **LXI**, 301 (1985).
 5. R. Gomer, *Rep. Prog. Phys.* **53**, 917 (1990).
 6. K. Sapag, V. Pereyra, J. L. Riccardo and G. Zgrablich, *Surface Science* **295** (1993) 433.
 7. R. J. Pace and A. Datyner, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **17**, 437 (1979).
 8. J. A. Horas and M. G. Rizzotto. Gas diffusion in semicrystalline polymers. Part I: Concentration dependence. Aceptado para su publicación en *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* (1996).
- J. A. Horas and M. G. Rizzotto. Gas diffusion in

semicrystalline polymers. Part II: Temperature dependence. Aceptado para su publicación en *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* (1996).

9. M. Rizzotto, *Difusión de gases en polímeros semicristalinos*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de San Luis (1991).
10. S. Havlin and D. Ben-Avraham, *Adv. Phys.* **36**, 695 (1987).
11. Kreituss A. and Frisch H. L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **19**, 889 (1981).