

# MODELO DE POLIMERIZACION PARA CADENAS LINEALES UTILIZANDO MONTE CARLO

M. G. Rizzotto

Departamento de Física, FCFMN, Universidad Nacional de San Luis  
Ejército de los Andes 950, (5700) San Luis - Argentina  
e-mail: rizzotto@unsl.edu.ar

El modelo que aquí se presenta pretende simular un proceso real de plimerización. En el mismo se generan cadenas lineales de polímero sobre una matriz tridimensional, a partir de una especie de "sopa" de monómeros, dando a cada uno de ellos igual probabilidad de unión con otros monómeros primeros vecinos. Para caracterizar las matrices obtenidas se estudia la distancia cuadrática media punta punta, radio de giro cuadrático medio, distribución de monómeros, etc. Con este nuevo modelo se obtienen buenos resultados, en particular el grado de condensación iguala prácticamente al valor experimental para el Nylon-66.

A polymerization model which resembles main features of real linear polymer formation is presented. Polymer chains are grown from a monomer soup lying on the nodes of a three-dimensional network, by allowing monomers to interact. A thorough characterization of the resulting matrix is carried out by evaluating, mean square end-to-end length, averaged gyration radius, chain weight distribution and degree of condensation. Simulation agrees quantitatively well with experimental parameters for Nylon-66.

## I. INTRODUCCION

La simulación en computadora de sistemas poliméricos ha sido usada para estudiar muchas propiedades tanto macroscópicas como microscópicas. En la literatura se han propuesto varios métodos para generar un modelo fundido denso de cadenas largas, pero, sin embargo, ninguno ha mostrado ser efectivo [1].

Este modelo es una variante de modelos de polimerización presentados anteriormente [2,3], en el cual se genera una matriz tridimensional, sobre la que se ubican cadenas lineales de polímero, utilizando un algoritmo que se explica en la sección siguiente.

Se realiza una caracterización de las matrices poliméricas obtenidas, estudiándose la distancia cuadrática media punta-punta, el radio de giro cuadrático medio, grado de condensación y distribución de la fracción pesada de monómeros; todas estas cantidades ya han sido definidas anteriormente [2-5]. Los resultados que se obtienen muestran un grado de condensación, esto es una polimerización, que en términos prácticos iguala al valor experimental, por ejemplo para el nylon-66, además de permitir la formación de cadenas largas.

## II. PRESENTACION DEL MODELO

Se genera una red cúbica simple sobre la cual se ubican cadenas en forma aleatoria con el siguiente algoritmo: se escoge al azar un punto de la red que sea vacío o punta de cadena, se elige al azar de entre sus primeros vecinos uno que esté vacío u ocupado por una punta de otra cadena (con igual probabilidad). Si los dos puntos son vacíos se forma un dímero, si uno es vacío y el otro es punta de cadena entonces el vacío pasa a formar parte de la cadena, si los dos son puntas de cadenas, entonces las dos cadenas se unen formando una sola. Este proceso se repite hasta llenar toda la red. Se impone la restricción de no llenar un sitio ya ocupado por un

monómero.

La red debe visualizarse como una "sopa" de monómeros que al polimerizar, cada uno de ellos trata de unirse a alguno de sus primeros vecinos disponibles con igual probabilidad, ya sea que éstos sean monómeros o sean puntas de otras cadenas, para así formar unidades más largas, hasta constituir el producto final. Con esto estamos tratando de aproximarnos a un modelo más realista de polimerización.

## III. RESULTADOS DE MONTE CARLO Y DISCUSION

Se realizaron promedios sobre 1000 matrices distintas de 100x100x100 sitios y las mismas se caracterizaron, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 1. A y B son los prefactores que aparecen en las expresiones de la distancia cuadrática media punta-punta y el radio de giro cuadrático medio respectivamente, en función del número de monómeros, los que dependen del modelo [2-5], y  $2\nu$  es el exponente que aparece en ambas expresiones, el cual es universal [6].

Tabla 1

Referencias	A	B	$\nu$
Otros modelos [7-10]	----	----	0.58
Mod. Anterior [3]	0.55	0.12	0.65
Este modelo	0.92	0.17	0.53

En la Tabla 2 se muestra el grado de condensación,  $p$ , para las distribuciones experimental, modelo anterior y este modelo, además del porcentaje de sitios que quedan sin formar parte de cadenas.

Tabla 2

	Exp.	Mod. Ant.	Este Modelo
$p$	0.99	0.85	0.96
sitios vacíos	-----	1.2%	1.1%

Como puede observarse, este nuevo modelo mejora los resultados obtenidos anteriormente, por cuanto permite obtener polímeros con un alto grado de condensación, esto es, un valor que se aproxima al experimental.

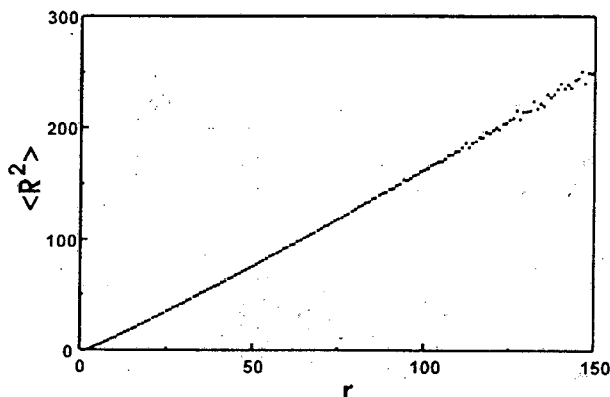


Figura 1: Distancia cuadrática media punta-punta en función del número de monómeros para redes de 100x100x100 sitios. Promedio realizado sobre 1000 redes.  $p=0.96$ .

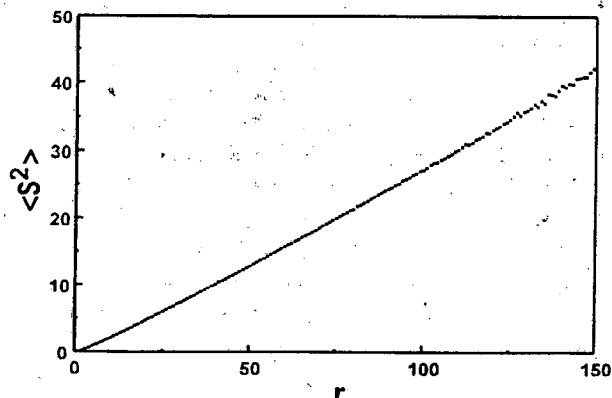


Figura 2: Radio de giro cuadrático medio en función del número de monómeros para redes de 100x100x100 sitios. Promedio realizado sobre 1000 redes.  $p=0.96$ .

Otra característica es que permite obtener cadenas más largas que los modelos presentados anteriormente; esto se refleja en las figuras 1, 2 y 3, las cuales muestran la distancia cuadrática media punta-punta, radio de giro cuadrático medio y fracción pesada de monómeros respectivamente, en función del número de monómeros. La especie de doble curva que aparece en la Figura 3 se presume que es debida al hecho de que se unen cadenas que se encuentran en formación, esto es, cuando se eligen dos sitios que son ambas puntas de cadena. La Figura 4 muestra

la distribución de fracción pesada experimental para el Nylon-66 [4]. Es evidente la gran similitud entre las curvas de las figuras 3 y 4, pero es claro que el grado de acuerdo dependerá del polímero tomado para realizar la comparación, por ello es suficiente tomar un acuerdo cualitativo.

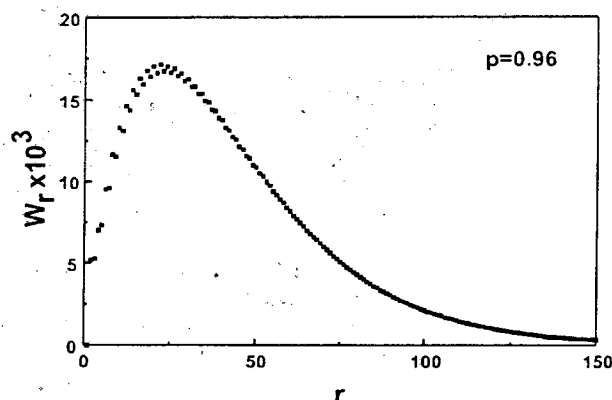


Figura 3: Fracción pesada de monómeros para redes de 100x100x100 sitios. Promedio realizado sobre 1000 redes.

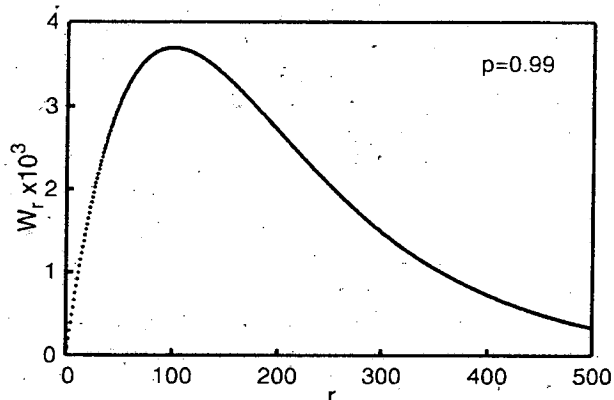


Figura 4: Fracción pesada en función del número de monómeros  $r$  por molécula para un polímero de condensación lineal (Nylon-66) [4].

#### IV. CONCLUSIONES

- ▶ Se han obtenido distribuciones de cadenas que dan un polímero con un grado de condensación elevado y que iguala prácticamente al valor experimental.
- ▶ Se obtiene un polímero de cadenas largas. Las mismas se forman a partir de monómeros que se encuentran como en un estado activado, esto es, con capacidad de unirse a cualquiera de sus primeros vecinos disponibles.

Se deja como problema abierto el estudio de la difusión traza de moléculas gaseosas en las matrices, como así también la difusión colectiva.

*Agradecimientos:* el autor agradece a la Universidad Nacional de San Luis por brindar el apoyo económico para la realización de este trabajo.

## V. REFERENCIAS

1. Jianping Gao, *J. Chem. Phys.* **102**(2), 1074 (1995).
2. J. L. Riccardo y M. G. Rizzotto. *Anales de AFA*, Vol. 6, pág. 127, 1996.
3. Caracterización de polímeros lineales generados mediante simulación de Monte Carlo y difusión traza. J. L. Riccardo, D. J. Stacchiola, M. G. Rizzotto y D. A. Rodríguez Súa. Aceptado para su publicación en *Anales de AFA* (Vol. 7).
4. E. S. R. Gopal, *Statistical Mechanics and Properties of Matter*, John Wiley and Sons, 1974.
5. M. Bishop and C. J. Saltiel; *J. Chem. Phys.* **89**, 1159 (1988).
6. P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University, Ithaca, NY, 1979).
7. J. C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 95 (1977). *Phys. Rev B* **21**, 3976 (1980).
8. D. C. Rapaport, *J. Phys. A* **18**, 113 (1985).
9. A. J. Guttmann, *J. Phys. A* **20**, 1839 (1987).
10. N. Madras and A. D. Sokal, *J. Stat. Phys.* **50**, 109 (1988).

CEILAP  
CITEFA - CONICET  
ZUFRIATEGUI Y VARELA  
1603 VILLA MARTELLI  
REPUBLICA ARGENTINA