I.4.4. Решеточные или поворотно-изомерные динамические модели

В связи с развитием поворотно-изомерных представлений в статистической физике полимеров в 60-х гг. широкое применение нашли решеточные поворотно-изомерные динамические модели полимерной цепи [19, 46, 54, 78–81]. В этих динамических моделях предполагается, что все частицы цепи расположены на некоторой решетке (линейной, квадратной или трехмерной – кубической или тетраэдрической). Постулируется определенный набор локальных перескоков, при которых начальная и конечная конформации перестраивающегося участка цепи совместимы с решеткой и с разрешенными поворотными изомерами (рис. I.9).

Разработаны [14, с. 283; 40, 54, 82] приближенные аналитические методы расцепления и решения цепочки кинетических уравнений для частичных функций распределения ориентаций отдельных звеньев, пар соседних звеньев, троек и т. д. В отдельных частных случаях удалось найти точное решение (модель „складного аршина" Присса и Попова [19, 79], модель Моннери с трехзвенными кинетическими единицами [81].

Именно дискретные, поворотно-изомерные решеточные модели легли в основу динамических моделей, изученных в 60–70-е гг. методами ЧЭ (Монте-Карло) (см. гл. V). Особенностью является то, что в них уже заложено некоторое небольшое число элементарных перескоков (кранкшафтного типа). Постулируются, конечно, исходя из некоторых определенных физических соображений (с учетом принципа детальности равновесия), сравнительные частоты перескоков для разных элементарных движений и зависимости частот от вязкости и температуры.

В решеточных моделях запрещены (или вводятся специально) переориентации макромолекул как целого, так и „одновременные" переходы больших участков цепи.

Начато [56] построение динамических моделей цепи с множественными типами деформируемых кинетических единиц. Учтены возможность изменения длины элементарного перестраивающегося участка цепи, зависимость энергии активации перестройки от начальной и конечной конформации, от величины и направления приложенных внешних сил. Рассчитаны некооперативная модель, в которой перестройки различных звеньев не коррелируют друг с другом, и одномерная кооперативная модель, решаемая методом Монте-Карло. Отмечается, что динамические свойства обеих моделей (податливость при ползучести и динамический модуль) близки.

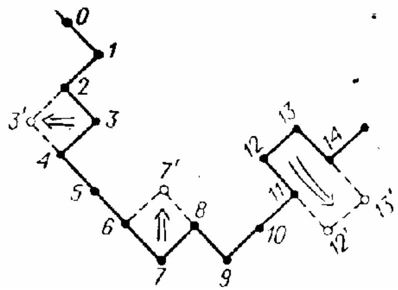

Рис. I.9. Схема решеточной динамической модели цепи.

Элементарные перескоки Г- и П-типов.

Поскольку в настоящее время решеточные модели в основном используются при численном моделировании, мы остановимся более подробно на этих динамических моделях и результатах их использования в гл. V. Достаточно подробное изложение аналитической теории для решеточных динамических моделей см. в [14, с. 283]. Существенный недостаток решеточных моделей состоит в том, что они не могут адекватным образом учесть несовместимые с решеткой однобарьерные переходы, сопровождающиеся накоплением колебательных смещений.