

CARACTERIZACION DE POLIMEROS LINEALES GENERADOS MEDIANTE SIMULACION DE MONTE CARLO Y SIFUSION TRAZA

J. L. Riccardo^(1,2), D. J. Stachiola⁽¹⁾, M. G. Rizzotto^(*) y D. A. Rodriguez Saa⁽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

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 y sobre la misma, mediante un algoritmo que se propone, se ubican cadenas lineales de polímero. Se realiza una caracterización de la matriz así obtenida, mediante el estudio de la distancia cuadrática media punta-punta, el radio de giro cuadrático medio, el grado de condensación y la distribución de cadenas, además de parámetros estadísticos. La distribución de tamaños de cadenas simulada muestra un buen acuerdo con la experimental, superando el modelo presentado anteriormente. Finalmente se estudia la difusión de una partícula trazadora en la matriz, obteniéndose el coeficiente de difusión traza como función de la temperatura, el que presenta un comportamiento tipo Arrhenius.

A method to build up polymer samples from linear chains generated on a simple cubic network is proposed. The resulting chain size distribution agrees significantly well with experimental results. Further characterization of the matrix is carried out by calculating the mean square end-to-end length, gyration radius, degree of condensation and statistical parameters of the chain distribution. Tracer diffusion of a tagged particle is investigated by Monte Carlo simulation. The temperature dependence of the diffusion coefficient is obtained which shows an Arrhenian behavior.

I. INTRODUCCION

El transporte de gases y vapores en polímeros es un tema importante tanto desde el punto de vista tecnológico como científico. Algunas aplicaciones son los revestimientos de protección, materiales de empaquetamiento para comidas y bebidas, barreras selectivas para la separación de gases o mezclas líquidas, etc.

Barrer [1] mostró que la difusión de difusivos simples a través de la goma es un proceso activado, con una energía de activación esencialmente constante en intervalos de temperatura de hasta 50 °C.

En este trabajo, mediante simulación de Monte Carlo, estudiamos el comportamiento del coeficiente de difusión de una molécula trazadora en una matriz tridimensional, la cual contiene cadenas lineales generadas con un algoritmo que se propone, previa caracterización de la misma. Tal como se explicará mas adelante, se presenta un algoritmo que va armando una cadena buscando la punta de otra a primeros vecinos, para unirse y formar así una sola cadena; con esto se pretende simular un proceso de polimerización real.

Los resultados que se obtienen son superiores a los hallados en un modelo previo [2], puesto que se adecuan mejor a los datos experimentales.

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 [3]

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

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 [4]

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

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 [5,6].

La cantidad que caracteriza el movimiento de una molécula en la matriz es el coeficiente de difusión traza D^T , cuya expresión está dada por [7,8]

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

donde $D_0^T = D^T(T \rightarrow \infty)$, d_w es el exponente de difusión

* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia

anómala y t es el tiempo de la caminata.

El trabajo consiste básicamente de dos partes: en la primera se genera una matriz polimérica formada por cadenas lineales, mediante el algoritmo que se explicará, 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.

II. PRESENTACION DEL MODELO

Procedimiento de Monte Carlo para generar la matriz polimérica

Mediante simulación de Monte Carlo se genera una red cúbica simple con condiciones de contorno periódicas. Las cadenas se generan en forma aleatoria mediante el siguiente algoritmo: Se escoge al azar un punto (vacío) de la red y a partir de él se va generando la cadena buscando sitios disponibles a primeros vecinos (número de coordinación igual a 6 en una red cúbica simple). En el proceso de generación se priorizan los sitios primeros vecinos que son puntas de otras cadenas ya generadas, es decir, si hay una o más puntas de otras cadenas a primeros vecinos, se escoge al azar entre una de ellas y se unen quedando así formada una sola cadena. Si no hay puntas de otras cadenas se sigue generando la cadena original normalmente. En el proceso de generación, cuando se escoge un sitio al azar y el mismo pertenece a la misma cadena o a un punto intermedio de cualquier cadena se corta la cadena y se comienza con otra, y así siguiendo hasta llenar toda la red.

Como puede apreciarse se ha introducido una especie de efecto "imán a primeros vecinos", puesto que se busca una punta de otra cadena a primeros vecinos, tratando de simular un proceso de polimerización real.

Se impone la restricción de no poder ocupar un sitio ya ocupado por un monómero.

Simulación de Monte Carlo para la difusión en la matriz polimérica

Sobre la matriz polimérica generada se realizó la difusión traza de una partícula, tomando como base modelos teóricos anteriores de difusión molecular [9-11] y un modelo de simulación previo [2]. 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), 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 [7]. 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 $\ln(R^2(t))$ 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 .

III. RESULTADOS DE MONTE CARLO Y DISCUSION

Polímero

A partir del estudio estadístico de los resultados obtenidos en el modelo anterior y de los resultados experimentales surgió la necesidad de favorecer la formación de cadenas más largas, de ahí el algoritmo que se utiliza en el presente modelo.

Se realizaron promedios sobre 1000 matrices distintas de $100 \times 100 \times 100$ sitios y las mismas se caracterizaron mediante las cantidades definidas en las ecuaciones (1) a (4). Los resultados obtenidos se vuelcan en la Tabla 1, donde se los compara con los de otras teorías.

Tabla 1

Referencias	A	B	v
[12]			0.588
[13,14,15]			0.592
Este modelo	0.52	0.12	0.65

En la Tabla 2 se muestra el coeficiente de asimetría a_s , el de aplanamiento a_p , el criterio tipo J [16] y el grado de condensación 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
a_s	0.861	2.470	1.318
a_p	2.942	10.134	2.179
J	2.699	-6.858	5.596
p	0.99	0.716	0.85
sitios vacíos	-----	10%	1.2%

Como puede observarse, el nuevo modelo mejora notoriamente todos los parámetros mencionados, aproximándose más a la realidad experimental.

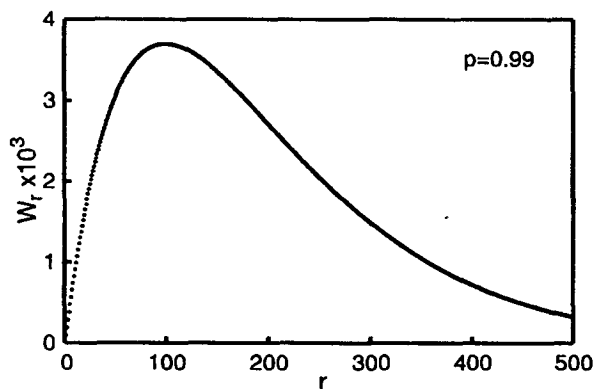


Figura 1: Fracción pesada en función del número de monómeros r por molécula para un polímero de condensación lineal (Nylon-66) [3].

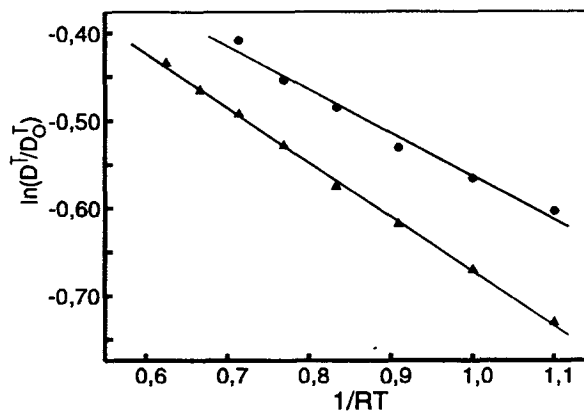


Figura 3: $\ln(D^T/D_0^T)$ vs. $1/RT$. (●) Modelo anterior; (▲) este modelo.

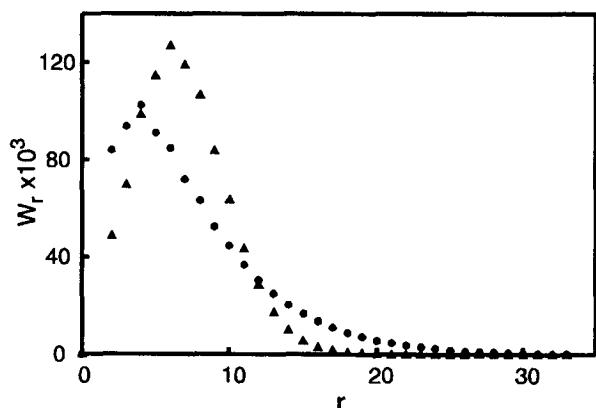


Figura 2: Fracción pesada en función del número de monómeros. (●) Modelo anterior; (▲) este modelo. Se realizó un promedio sobre 1000 matrices de $100 \times 100 \times 100$ sitios. $p=0.85$.

La Figura 1 muestra la distribución de fracción pesada experimental [3]; y la Figura 2 las distribuciones obtenidas en el modelo anterior y el presente modelo.

Difusión

A partir del acuerdo logrado en las distribuciones, se realizó la difusión traza de una partícula en dichas matrices, y se obtuvo $\ln(R^2(t))$ 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 [17]. Los valores de $\ln(D^T/D_0^T)$ obtenidos a partir de la ordenada al origen para cada valor de T están volcados en la Fig. 3.

En primera aproximación, podemos decir que el comportamiento que muestra es tipo Arrhenius; su pendiente es igual a 0.62, valor que representa la energía de activación aparente para la difusión. En el modelo anterior la pendiente obtenida fue 0.52, la diferencia se explica porque en este modelo las cadenas están más entrelazadas, esto está expresado en el grado de condensación p ; de modo que ahora la energía de activación aparente es más elevada. 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 [1,18].

IV. CONCLUSIONES

- ▶ Se ha generado un sistema sencillo donde se tiene migración activada y no activada, lo cual constituye una característica común a muchos sistemas difusivos, no solamente poliméricos.
- ▶ Se han obtenido distribuciones de cadenas que se acercan más a las obtenidas experimentalmente, superando el modelo anterior. Las cadenas en formación están inducidas a pegarse a otras, para formar cadenas más largas, y esto quizás sea lo que sucede en la realidad.
- ▶ Se ha obtenido el coeficiente de difusión traza, el cual muestra un comportamiento tipo Arrhenius con la temperatura.

Se dejan como problemas abiertos la generación de distribuciones más parecidas a las experimentales y el ensayo de la difusión colectiva en estos sistemas.

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

V. REFERENCIAS

1. R. M. Barrer, in *Diffusion in Polymers*, J. Crank and G. S. Park, eds., Academic, New York, 1968, Cap. 6.
2. J. L. Riccardo y M. G. Rizzotto. *Anales de AFA*, Vol. 6, pág. 127, 1996.
3. E. S. R. Gopal, *Statistical Mechanics and Properties of Matter*, John Wiley and Sons, 1974.
4. M. Bishop and C. J. Saltiel; *J. Chem. Phys.* **89**, 1159 (1988).
5. P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University, Ithaca, NY, 1979).
6. Y. Oono, *Adv. Chem. Phys.* **LXI**, 301 (1985).
7. R. Gomer, *Rep. Prog. Phys.* **53**, 917 (1990).
8. K. Sapag, V. Pereyra, J. L. Riccardo and G. Zgrablich. *Surface Science* **295** (1993) 433.
9. R. J. Pace and A. Datyner; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **17**, 437 (1979).
10. J. A. Horas and M. G. Rizzotto. Gas diffusion in semicrystalline polymers. Part I: Concentration dependence. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **34**, 1541 (1996).
J. A. Horas and M. G. Rizzotto. Gas diffusion in semicrystalline polymers. Part II: Temperature dependence. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **34**, 1547 (1996).
11. M. Rizzotto, *Difusión de gases en polímeros semicristalinos*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de San Luis (1991).
12. J. C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. Lett* **39**, 95 (1977). *Phys. Rev B* **21**, 3976 (1980).
13. D. C. Rapaport, *J. Phys. A* **18**, 113 (1985).
14. A. J. Guttmann, *J. Phys. A* **20**, 1839 (1987).
15. N. Madras and A. D. Sokal, *J. Stat. Phys.* **50**, 109 (1988).
16. F. Cernuschi y F. I. Greco. "Teoría de errores de mediciones", Eudeba, Segunda Edición (1974).
17. S. Havlin and D. Ben-Avraham, *Adv. Phys.* **36**, 695 (1987).
18. Kreituss A. and Frisch H. L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **19**, 889 (1981).