

УДК 541.64:535.32

**РЭЛЕЕВСКОЕ РАССЕЯНИЕ И КОРРЕЛЯЦИИ ФЛУКТУАЦИЙ  
В МАРКОВСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ**

*Ерхимович И. Я.*

Рассмотрены флуктуации плотностей и обусловленное ими рэлеевское рассеяние света марковскими полимерными системами (системами, в которых макромолекулы могут моделироваться марковскими цепями). Предложены общие выражения для корреляционных функций таких систем, применимые как к линейным, так и разветвленным системам с произвольной концентрацией полимера. С их помощью проанализирована возможность расслоения трехмерных полимеризующихся систем до образования геля.

Среди методов исследования полимеров важное место занимает светорассеяние [1]. Его применение представляется весьма перспективным, в частности, для изучения процессов полимеризации (поликонденсации), идущих в многокомпонентных системах со значительным содержанием полимера. Однако плодотворность этого метода зависит от наличия надежных теоретических выражений, позволяющих правильно интерпретировать его результаты. В случае рэлеевского рассеяния естественного неполяризованного света многокомпонентными системами таким выражением, как следует из [1, 2], является

$$I_\theta = (\pi^2/2\lambda^4) (\partial \epsilon / \partial \rho_i) (\partial \epsilon / \partial \rho_k) G_{ik}(q) (1 + \cos^2 \theta) \quad (1)$$

Здесь  $I_\theta$  — приведенная интенсивность рассеяния света с длиной волны  $\lambda$  на угол  $\theta$ ,  $\epsilon(\{\rho_i\})$  — диэлектрическая постоянная рассеивающей системы как функция средних плотностей  $\rho_i$  ее компонент,  $G_{ik}(q)$ , где  $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta/2$  — бинарная корреляционная функция плотностей  $i$ -й и  $k$ -й компонент в  $q$ - (фурье) представлении

$$G_{ik}(q) = \int \overline{(\rho_i(r_1) - \bar{\rho}_i)(\rho_k(r_2) - \bar{\rho}_k)} \exp iq(r_1 - r_2) dr_1 dr_2 / V, \quad (2)$$

где  $\rho_l(r)$  — значение плотности числа частиц  $l$ -й компоненты в точке  $r$ , черта означает обычное статистическое усреднение по ансамблю, а интегрирование производится по координатам  $r_1$  и  $r_2$  по всему объему  $V$  системы. По повторяющимся индексам в выражении (1) производится суммирование.

Таким образом, успешное развитие метода светорассеяния требует от теории получения достаточно общих и в то же время сравнительно простых выражений для корреляционных функций, описывающих, хотя бы качественно правильно, характер корреляции флуктуаций в многокомпонентных полидисперсных полимерных системах как линейных, так и разветвленных. Возможность получения таких общих выражений, которые приводятся и обсуждаются ниже, основана на следующем анализе, впервые проведенном И. М. Лифшицем [3].

При всем разнообразии химической природы звеньев полимера и видов взаимодействий между ними последние распадаются на два класса: взаимодействия, обладающие свойством насыщения, — связи, и обычные потен-

циальные взаимодействия, этим свойством не обладающие. Это позволяет разбить задачу определения макроскопических свойств полимеров на два вопроса: а) каковы свойства низкомолекулярной системы, потенциальные взаимодействия между молекулами которой те же, что и между звеньями полимера,— «системы разорванных звеньев»? и б) чем отличаются свойства полимерной системы с заданными связями от свойств «системы разорванных звеньев»? При таком рассмотрении целью теории является выражение характеристик полимера в терминах связей и соответствующих характеристик «системы разорванных звеньев», позволяющее отделить специфически полимерные эффекты от более привычных «газожидкостных» свойств.

Следуя подходу И. М. Лифшица в нашем случае, следует искать выражение для матрицы  $G = \|G_{ik}\|$  в виде функции от матрицы бинарных корреляционных функций системы разорванных звеньев  $G^0 = \|G_{ik}^0\|$ , элементы которой определяются аналогично (2), и некоторой матрицы, характеризующей распределение связей в системе, которую определим ниже.

Способ вычисления матрицы  $G$  вполне аналогичен вычислению корреляционных характеристик монодисперсного раствора гомополимера, проведенному автором в работе [4] путем некоторого обобщения методов, развитых Флори в теории разветвленных полимерных систем [5], так что детали его здесь не приводятся. Физическая же идея этого вычисления есть идея самосогласованного (молекулярного) поля, для неполимерных систем детально рассмотренная в книге [6]. Для полимерных систем приближение молекулярного поля применимо при достаточно большой плотности звеньев полимера, когда, грубо говоря, почти все контакты звеньев являются межмолекулярными, а не внутримолекулярными. Так как отсутствие внутримолекулярных контактов означает, что макромолекула ведет себя так же, как и в  $\theta$ -растворителе, то ошибка такого вычисления пропорциональна параметру  $\alpha^2 - 1 (\alpha^2 = \langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_0)$ , где  $\langle R^2 \rangle$  и  $\langle R^2 \rangle_0$  — средние квадраты радиуса инерции макромолекулы в заданных условиях и в  $\theta$ -растворителе соответственно). В данной работе мы будем далее пренебрегать этой ошибкой, малость которой, вообще говоря, должна проверяться специальным расчетом, аналогичным тому, который был проведен в работе [7]. Так как в  $\theta$ -условиях макромолекулы моделируются цепями Маркова, то системы, для которых это пренебрежение оправдано, естественно называть марковскими полимерными системами.

Для марковских полимерных систем указанные выше вычисления приводят к следующему выражению для матрицы  $G$  бинарных корреляционных функций:

$$G^{-1} = g^{-1} - C \quad (3)$$

Здесь  $g^{-1}$  — матрица, обратную которой мы назовем структурной матрицей и определим следующим образом:

$$g = \|g_{ik}\| = \sum_{(S)} n_s \|\Gamma_{ik}^{(S)}(q)\|, \quad (4)$$

где  $n_s$  — плотность молекул типа  $S$ , который может задаваться, например их структурной формулой, а  $\|\Gamma_{ik}^{(S)}(q)\|$  — так называемая матрица связности молекулы  $S$

$$\Gamma_{ik}^{(S)}(q) = \sum L_i^{(S)} \langle \exp i\mathbf{q}[\mathbf{r}(l_i) - \mathbf{r}(n_k)] \rangle_s, \quad (5)$$

где  $\mathbf{r}(k_j)$  — радиус-вектор  $k_j$ -го звена  $j$ -го сорта, знак  $\langle \rangle_s$  означает усреднение по всем конформациям макромолекулы  $S$ , а суммирование в уравнении (5) производится по всем различным парам, составленным из  $L_i^{(S)}$  звеньев  $i$ -го сорта и  $L_k^{(S)}$  звеньев  $k$ -го сорта, принадлежащих этой макромолекуле, причем при  $i=k$  в число этих пар входят также пары  $(l_k, l_k)$ ,

для которых  $\exp i\mathbf{q}[\mathbf{r}(l_k) - \mathbf{r}(l_k)] = 1$ . Наконец, суммирование в выражении (4) производится по всем типам молекул, представленным в системе, включая мономеры, для которых  $\|\Gamma_{ik}^{(1)}\|$  является единичной матрицей

$$\Gamma_{ik}^{(1)}(q) = \delta_{ik}, \quad (6)$$

где  $\delta_{ik}=1$  при  $i=k$  и  $\delta_{ik}=0$  при  $i \neq k$ .

Структурная матрица позволяет учесть влияние на характер корреляции флуктуаций в системе ее полимерной структуры — разветвленности, полидисперсности, конверсии и т. п. Влияние же на него потенциальных взаимодействий, существующих в системе, учитывается матрицей  $C$ , зависящей от плотностей  $\rho_i$  как от параметров. Переписывая уравнение (3) для системы разорванных звеньев (для которой, как легко убедиться, подставляя уравнение (6) в уравнение (4),  $g_{ik}=\rho_{ik}=\rho_i \delta_{ik}$ )

$$(G^0)^{-1} = \rho^{-1} - C, \quad (7)$$

видим, что  $C$  есть не что иное, как матрица так называемых прямых корреляционных функций системы разорванных звеньев. Таким образом, выражение (3) является естественным обобщением хорошо известного [8] соотношения (7) между матрицами бинарных и прямых корреляционных функций системы разорванных звеньев.

В настоящей работе не будем подробно обсуждать, насколько применимо понятие марковских полимерных систем и, следовательно, выражение (3) к реальным полимерным системам. Отметим лишь тесную связь этого понятия с представлением о линейной макромолекуле как об одномерной кооперативной системе, доказавшим свою плодотворность в статистической теории макромолекул [9—11]. Поэтому представляется оправданным широкое использование выражения (3) в качестве, быть может, не всегда точной, но полезной интерполяционной формулы, дающей в различных пределах правильные результаты. Одним из таких результатов является соотношение (7) для системы разорванных звеньев. Из других предельных случаев выражения (3) мы отметим также выражение для матрицы полимер-полимерных бинарных корреляционных функций предельно разбавленного раствора полимера, совпадающее, как и следовало ожидать, со структурной матрицей системы, из которой вычен вклад молекул растворителя.

Идейная простота интерполяционной формулы (3) и ее эффективность, обусловленная наличием разработанных методов вычисления как структурной матрицы марковских систем, состоящих из линейных макромолекул [1], так и корреляционных функций низкомолекулярных веществ [8], являются, по-видимому, приемлемой компенсацией за возможную неточность этой формулы. Мы продемонстрируем это на примере полидисперсного раствора линейных гомополимерных цепей в многокомпонентном растворителе.

Для такого раствора формула (3) позволяет получить после несложных выкладок следующие выражения для корреляционных функций плотности полимер-полимер, полимер-растворитель и растворитель-растворитель:

$$G_{ik}(q) = G_{ik}^0(\{\rho_i\}, q) + G_{ii}^0 G_{ik}^0 \rho_1^{-1} / J_q^{-1}(\{n_i\}) - v_{11}(\{\rho_i\}, q) \quad (8)$$

Здесь  $i, k=1, \dots, n$ , где индексы  $2, \dots, n$  относятся к растворителю, а индекс 1 — к полимеру,  $G_{ik}^0(\{\rho_i\}, q)$  — бинарные корреляционные функции системы звеньев в  $q$ - (фурье) представлении,  $v_{11}(\{\rho_i\}) = \rho_1^{-1} G_{ii}^0 - 1$  — так называемая функция корреляции [12] мономеров в системе звеньев и

$$J_q(\{n_i\}) = \sum_l l^{-1} w_l \frac{g_q^{l+1} + (l-1)g_q - lg_q^2}{(1-g_q)^2} \quad (9)$$

где  $w_l$  — весовая доля  $l$ -меров, а  $g_q = \exp(-q^2 a^2 / 6)$ , ( $a$  — среднеквадратичная длина статистического сегмента) для гауссовой цепи и  $g_q = (\sin qd)/qd$  для свободносочлененной цепи с фиксированной длиной связи, равной  $d$ .

Формулы (8) и (9) существенно упрощаются в области малых значений  $q$ , соответствующих флуктуациям плотности в масштабах, больших как по сравнению с длиной  $d$  статистического сегмента цепи, так и с радиусом  $r_0$  корреляции в системе звеньев заданной плотности. (Именно эти флуктуации, обусловленные связностью цепей — «линейной памятью» в терминологии И. М. Лифшица, — и являются, очевидно, наиболее интересными для полимерных систем.) В этой области зависимостью от  $q$  корреляционных характеристик системы звеньев можно пренебречь и положить их равными

$$G_{ik}^0(\rho_1, \rho_2, q) \approx G_{ik}^0(\rho_1, \rho_2, 0) = kT(\partial^2 p_0 / \partial \mu_i \partial \mu_k)_T, \quad (10)$$

где последнее равенство, в котором  $p_0(\mu_1, \mu_2, T)$  есть давление системы звеньев как функция химпотенциалов  $\mu_1$  и  $\mu_2$  ее компонент и температуры  $T$ , а  $k$  — постоянная Больцмана, является точным термодинамическим соотношением [12]. В частности, в том случае, рассмотрением которого мы ограничимся в настоящей работе, когда взаимодействие молекул растворителя и звеньев полимера друг с другом одинаково, выражение (10) можно тождественно переписать в виде

$$G_{ik}^0(\rho_1, \rho_2, 0) = \rho[\delta_{ik}((x_i x_k)^{1/2} - 2c\rho x_i x_k) + c\rho x_i x_k]/1 - c\rho, \quad (10a)$$

где  $\rho = \rho_1 + \rho_2$  — полная плотность взаимодействующих частиц,  $x_1 = 1 - x_2 = \rho_1/\rho$  — объемная доля полимера, а  $c\rho(\rho, T) = 1 - (kT)^{-1}(\partial p_0(\rho, T)/\partial \rho)_T$ , где  $p_0(\rho, T)$  — давление системы звеньев как функция ее плотности  $\rho^*$ .

Что же касается функции  $J_q(\{n_i\})$ , то для нее область  $qa \ll 1$  разбивается на область предельно малых  $q$  ( $qa \ll P_n^{-1/2}$ , где  $P_n$  — среднечисленная степень полимеризации) и область умеренно малых  $q$  ( $1 \gg qa \gg P_n^{-1/2}$ ), в которых функция  $J_q(\{n_i\})$  ведет себя различным образом. Учитывая это обстоятельство (для чего достаточно заметить, что усредняемое в формуле (9) выражение практически не отличается от дебаевского фактора рассеяния [1]) и формулы (10) и (10a), окончательно получаем выражения для корреляционных функций раствора

$$G_{ik} = G_{ik}^0 + \rho_1 \beta_1 \beta_k / \varphi(\rho_1, \rho_2, q, \{n_i\}), \quad (11)$$

где  $\beta_2 = vx_2$ ,  $\beta_1 = 1 + vx_1$ ,  $v = c\rho/1 - c\rho$  и

$$\varphi = \begin{cases} P_w^{-1} - vx_1 + (P_z/P_w)(qa)^2/18 + \dots & qa \ll P_n^{-1/2} \\ -vx_1 + (qa)^2/12 + \dots & 1 \gg qa \gg P_n^{-1/2}, \end{cases} \quad (12)$$

\* Если в качестве уравнения состояния  $p = p_0(\rho, T)$  взять для определенности уравнение Ван-дер-Ваальса [12]

$$\frac{p}{kT} = \frac{\rho}{1 - v\rho} - \frac{\chi(T)v\rho^2}{2},$$

то для него мы получим

$$c(\rho) = v[\chi(T) - (1 - v\rho)^{-1} - (1 - v\rho)^{-2}],$$

где  $v$  — исключенный объем частиц, а  $\chi(T)$  — параметр взаимодействия, аналогичный параметру Хаггинса.

где  $P_w = \Sigma l^2 n_l / \Sigma l n_l$ ,  $P_z = \Sigma l^3 n_l / \Sigma l^2 n_l$ , и для приведенной интенсивности рассеяния

$$I_\theta = (\pi^2 / 2\lambda^4) (1 + \cos^2 \theta) \left[ \sum_{i,k} \alpha_i \alpha_k G_{ik} + \rho_1 \left( \sum_i \alpha_i \beta_i \right)^2 / \varphi \right], \quad (13)$$

где  $\alpha_i = \partial \varepsilon / \partial \rho_i$  — поляризуемость  $i$ -й компоненты.

Не будем здесь подробно обсуждать выражение (13) ввиду его очевидной близости к хорошо известному вириальному разложению обратной величины  $I_\theta$  [1]. Отметим лишь следующие его особенности: 1) все корреляционные функции содержат как «близкодействующую» часть, отражающую корреляции флуктуаций в системе звеньев, так и «дальнодействующую» часть, пропорциональную  $\rho_1 \varphi^{-1}$ , обусловленную связностью цепей; 2) приведенный вывод выражений (11) — (13) не только позволил получить всю сумму вириального разложения в явном виде (в частности, для плотной жидкости, с точностью до ее сжимаемости,  $v \approx -1$ ), но и показал, что для марковских систем зависимостью этой суммы от угла рассеяния можно пренебречь; 3) при рассмотрении с помощью полученных выражений полимеризующихся систем следует иметь в виду, что их полная плотность  $\rho$  при постоянном внешнем давлении зависит от объемной доли полимера  $x_i$ . В пренебрежении этой зависимостью формула (13) при  $n_i = \delta_{il}$  совпадает с точностью до обозначений с выражением, полученным Эдвардсом [13], для полимер-полимерной корреляционной функции раствора Л-меров; 4) для полимера в блоке ( $x_i = 1$ ,  $v \approx -1$ ) дальнодействующая часть корреляционной функции, пропорциональная  $(1+v)^2$ , исчезает быстрее близкодействующей, пропорциональной  $(1+v)$ . Другими словами, в плотных полимерных системах «линейная память» забывается; 5) в то время, как спинодаль системы звеньев достигается при условии  $v(\rho, T) = \infty$ , спинодаль полимерного раствора достигается при условии  $v(\rho, T) = (x_i P_w^{-1}) < \infty$ , выражающем условие обращения радиуса корреляции в бесконечность, т. е. ввиду аномально малой энтропии полимерных систем их расслоение происходит при меньшей энергии взаимодействия, чем у системы звеньев, и ограниченная спинодалью область плотностей, соответствующих абсолютно неустойчивым термодинамически состояниям, для полимеров включает в себя эту область для системы звеньев.

Последнее обстоятельство носит достаточно общий характер и справедливо для многих марковских полимерных систем, в чем можно убедиться путем точного анализа их термодинамической устойчивости, состоящего в выяснении условий положительной определенности матрицы  $\|G_{ik}\|$ . В частности, оно справедливо и для трехмерных полимерных систем, для которых приведенные формулы позволяют исследовать возможность расслоения в ходе полимеризации, что можно продемонстрировать на простом примере.

Рассмотрим систему, частицы которой отличаются друг от друга только характером связей, возникающих между ними. Поляризуемости же их и потенциальное взаимодействие друг с другом будем считать одинаковыми и не зависящими от наличия или отсутствия связей. Как следует из уравнений (1) — (6), для такой системы

$$I_\theta \sim \alpha^2 [(\Sigma g_{ik}(q))^{-1} - c(\rho, T)]^{-1}, \quad (14)$$

где  $\Sigma g_{ik}$  — сумма всех компонент структурной матрицы, а  $c(\rho, T)$  и  $\alpha$  определены выше.

Нетрудно проверить, что величина  $\Sigma g_{ik}(0)$  в процессе полимеризации растет от  $\rho$  при нулевой конверсии до бесконечности при критической конверсии (в гель-точке). (Ввиду иллюстративного характера рассматриваемой системы не будем приводить точное выражение для  $\Sigma g_{ik}(0)$ , которое можно получить, например, с помощью методов теории каскадных процессов, примененных в работах [14, 15].) В постгелевой области система становится существенно немарковской, что подчеркивает актуальность теоре-

тического рассмотрения немарковских полимерных систем. Однако формула (14) позволяет выяснить характер рэлеевского светорассеяния при подходе к гель-точке.

Видно, что поведение  $I_0$ , которая монотонно растет вместе с конверсией, существенно зависит от знака величины  $c(\rho, T)$ . При  $c(\rho, T) < 0$ , что соответствует эффективному отталкиванию частиц,  $I_0$  остается конечной вплоть до гель-точки. При этом отношение приведенных интенсивностей рассеяния на нулевой угол при критической и при нулевой конверсиях есть

$$1 \leq I_0^{(kp)} / I_0^{(0)} = 1 - (c\rho)^{-1} < \infty$$

При  $c(\rho, T) \geq 0$  существует конверсия, при которой  $I_0$  обращается в бесконечность, что свидетельствует о достижении системой спинодали. Значение этой конверсии, как видно из (14), убывает от критического при  $c(\rho, T) = 0$  до нуля при  $\rho c(\rho, T) = 1$ , т. е. при достижении спинодали системой разорванных звеньев. Тот факт, что при  $c(\rho, T) > 0$  полимерная система достигает спинодали раньше, чем в ней образуется макроскопическая сетка, весьма существен. Он означает, что при таком характере потенциального взаимодействия, при котором  $c(\rho, T) > 0$ , при трехмерной полимеризации образованию макроскопической сетки предшествует (микро)-расслоение системы. Отсутствие такого расслоения гарантирует, согласно уравнению (14), монотонный рост величины  $I_0$  вплоть до критической конверсии и конечность ее при этой конверсии. Напротив наблюдение максимума  $I_0$  при конверсиях ниже критической свидетельствует о расслоении системы, после которого к ней становится неприменима формула (14), полученная для гомогенной системы.

Уточнение приведенного способа диагностики расслоения в трехмерных полимеризующихся системах для более сложных конкретных систем и сравнение теоретических выражений с экспериментом будет проведено в последующих работах.

Научно-исследовательский институт  
по биологическим испытаниям  
химических соединений

Поступила в редакцию  
16 II 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973.
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, Физматгиз, 1959.
3. И. М. Лифшиц, Ж. эксперим. и теорет. физики, 55, 2408, 1968.
4. И. Я. Ерухимович, Ж. физ. химии, 52, 241, 1978.
5. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
6. Р. Браут, Фазовые переходы, «Мир», 1967.
7. И. Я. Ерухимович, В. И. Иржак, В. Г. Ростиашвили, Высокомолек. соед., A18, 1470, 1976.
8. Физика простых жидкостей, под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашибрука, «Мир», 1971.
9. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
10. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
11. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, «Наука», 1964.
13. S. F. Edwards, Proc. Phys. Soc., A88, 2, 1966.
14. K. Kajiwara, Polymer, 12, 57, 1971.
15. K. Kajiwara, M. Gordon, J. Chem. Phys., 59, 3623, 1973.

#### RAYLEIGH SCATTERING AND FLUCTUATION CORRELATIONS IN MARKOVIAN POLYMERIC SYSTEMS

*Ierukhimovich I. Ya.*

#### Summary

The density fluctuations are considered and thereby caused Rayleigh scattering by the Markovian polymeric systems (the systems, where macromolecules can be modelled by the Markovian chains). General expressions for the correlation functions of such systems are presented applied to both linear and branched systems with arbitrary concentration of a polymer. Using these, it is possible to analyze the separation of three-dimensional polymerizable systems up to the gel formation.