

УДК 541.64:539.199

КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Скворцов А. М., Горбунов А. А.

Рассмотрена модель прослойки в наполненном полимере в виде плоской щели, внутренность которой плотно заполнена макромолекулами. Структура аморфных цепей среди частиц наполнителя отождествляется с конформациями изолированной гауссовой цепи в критических условиях, отвечающих началу адсорбции цепей из раствора. В этом случае толщина граничного слоя сопоставима с размерами цепи в блоке, цепи в слое сплюснуты параллельно поверхности наполнителя, число контактов цепи с наполнителем пропорционально корню из M и убывает по мере удаления цепей от поверхности, а расстояние между концами цепей меняется немонотонно.

Несмотря на интенсивное изучение и широкое использование наполненных полимеров, о структуре полимерных молекул в этих материалах в настоящее время известно сравнительно мало. Многочисленные эксперименты [1] свидетельствуют о наличии в наполненных полимерах «границых слоев», свойства которых отличны от поведения полимеров в блоке. Вопрос же о конформациях макромолекул в граничных слоях является предметом дискуссий.

В работе [2] особенности структуры аморфных полимеров в граничном слое связывают с изменившимся характером сетки зацеплений и толщину граничного слоя δ полагают равной (или по крайней мере близкой) расстоянию между узлами зацеплений. Очевидно, в этом случае величина δ не зависит от M полимера (при больших M) и отличие свойств граничных слоев от объемных характеристик аморфного полимера проявляется только в динамических экспериментах, поскольку равновесные характеристики макромолекул нечувствительны к наличию или отсутствию зацеплений.

Ниже представлена другая точка зрения на структуру макромолекул в граничном слое, основанная на различии конформационного набора состояний цепи в блоке и в прослойках между частицами наполнителя. Будут рассмотрены особенности равновесных свойств аморфных полимеров или полимерного расплава в граничном слое.

Простейшей моделью прослойки в наполненном полимере может служить плоская щель ширины D , внутренность которой плотно заполнена макромолекулами. Поведение цепи в щелевидной поре, а также вблизи плоской поверхности твердого адсорбента изучалось во многих теоретических работах [3–8].

В разбавленных растворах равновесные характеристики макромолекулы определяются из условия минимума свободной энергии и зависят от энергии взаимодействия полимер — поверхность (точнее, от разности свободных энергий звено — адсорбент и растворитель — адсорбент). В отличие от этого в конденсированном состоянии количество контактов полимера с поверхностью раздела (с частицами наполнителя), очевидно, постоянно и определяется только площадью поверхности наполнителя. Поэтому изменение конформации цепей, контактирующих с наполнителем, не приводит к изменению энергии системы. Следовательно, конформационная структура аморфных полимеров среди частиц наполнителя определяется только энтропийными эффектами и в этом смысле явля-

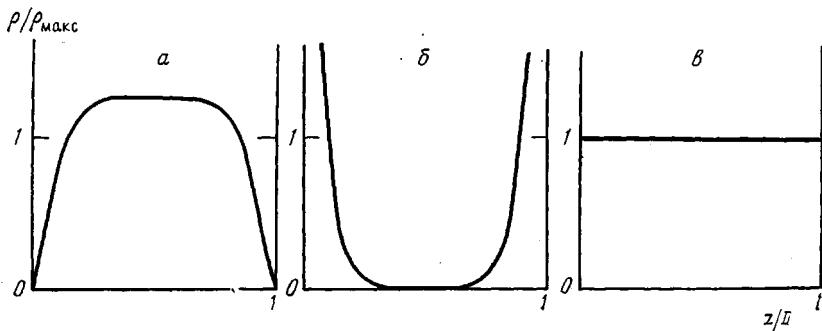


Рис. 1. Характер распределения звеньев в щелевидной поре для изолированной гауссовой цепи при отталкивании звеньев от стенок (а), при адсорбции звеньев на стенках (б) и в критических условиях (в)

ется универсальной, т. е. не зависящей от типа полимера и наполнителя.

Далее будем полагать, что конформации цепей в наполненных полимерах, во-первых, должны обеспечить постоянную плотность полимерного вещества внутри прослойки (в частности, в направлении, перпендикулярном поверхности частиц наполнителя), а во-вторых, должны отвечать гауссовому распределению в направлениях вдоль поверхности частиц. Первое положение основано на экспериментальных фактах, свидетельствующих об отсутствии пустот или значительного градиента плотности внутри прослоек. Второе положение было постулировано Флори [9] для блочного состояния аморфных полимеров и подтверждено экспериментально. Если аморфные цепи находятся между частицами (между плоскими поверхностями), то в направлениях, параллельных стенкам, гауссовый характер макромолекул, очевидно, сохранится [10].

Рассмотрим изолированную гибкую гауссову цепь, «плавающую» в растворе и попавшую внутрь щелевидной поры. В отсутствие адсорбции плотность звеньев при $D \gg R_0$ ($R_0 = a \left(\frac{N}{6} \right)^{0.5}$ — радиус инерции гауссовой

цепи) возрастает от нулевого значения до максимальной величины N/D в средней части, и вблизи стенок имеется слой повышенной концентрации толщиной порядка R_0 [4] (рис. 1, а). С математической точки зрения поведение гауссовой цепи между неадсорбирующими стенками описывается диффузионным уравнением

$$\nabla^2 P_N - \frac{a^2}{6} \cdot \frac{\partial P_N}{\partial N} = 0 \quad (1)$$

для вероятности $P_N(z', z)$ прихода из точки z' в z за N шагов с «поглощающими» граничными условиями на стенах [4]

$$P_N|_s = 0 \quad (2)$$

В случае значительного притяжения звеньев цепи к поверхности (при сильной адсорбции) макромолекула выкладывается по стенкам поры своими протяженными участками и плотность звеньев экспоненциально спадает по мере удаления от поверхности [6] (рис. 1, б).

Наконец, в «критических условиях» при энергии — ε_c , отвечающей началу адсорбции макромолекулы из раствора, плотность звеньев внутри поры постоянна, независимо от ширины щели и длины цепи [5] (рис. 1, в). Математически задание критической энергии эквивалентно наложению «отражающих» граничных условий — на стенах [6]

$$\frac{\partial P_N}{\partial z} \Big|_s = 0 \quad (3)$$

Таким образом, характер распределения плотности звеньев внутри щелевидной поры для изолированной гауссовой цепи в критических условиях удовлетворяет распределению плотности в наполненных полимерах.

Поэтому можно думать, что конформации гауссовой цепи в критических условиях отражают структуру полимерного вещества, находящегося между частицами наполнителя. Еще раз подчеркнем, что постоянная плотность звеньев внутри поры для изолированной гауссовой цепи в критических условиях является следствием компенсации энтропийных и энергетических эффектов (уменьшение конформационной энтропии, вызванное наличием ограничений компенсируется выигрышем энергии от адсорбции звеньев на стенах поры). В отличие от этого в наполненных полимерах энергетика взаимодействия полимер — наполнитель не играет никакой роли и постоянная плотность, как и гауссовость макромолекул, оказываются следствием высокой концентрации полимерного вещества в прослойках между наполнителем.

Рассмотрим теперь конформации аморфных гибких полимерных цепей, находящихся между частицами наполнителя, полагая, что эти конформации идентичны конформациям изолированной гауссовой цепи внутри поры в критических условиях. В качестве характеристик структуры наполненных полимеров будем рассматривать профиль плотности от «меченой» цепи, конец которой находится на определенном, фиксированном расстоянии от границы раздела (стенки наполнителя), среднее число \bar{t} контактов какой-либо цепи с поверхностью наполнителя и средние проекции расстояния между концами цепи в направлении, параллельном h_{\parallel} и перпендикулярном h_{\perp} границе раздела.

Как известно [6], решение уравнений (1) и (3) в случае цепи около одной плоской поверхности дает гауссово распределение по координатам начального x' , y' и конечного x , y звеньев цепи для направлений, параллельных стенке

$$P_N(x', x) = (2\sqrt{\pi}R_0)^{-1} \exp[-(\xi - \xi')^2], \quad (4)$$

а распределение по координатам z' , z перпендикулярно стенке

$$P_N(z', z) = (2\sqrt{\pi}R_0)^{-1} \{ \exp[-(\xi - \xi')^2] + \exp[-(\xi + \xi')^2] \}, \quad (5)$$

где $\xi = \frac{x}{2R_0}$ и $\xi' = \frac{z}{2R_0}$ — относительные расстояния.

Зафиксируем теперь один конец цепи на расстоянии ξ' от поверхности и рассчитаем плотность звеньев $\rho_N(\xi', \xi)$ цепи в слое, удаленном на расстояние ξ от стенки наполнителя. Как известно [11],

$$\rho_N(\xi', \xi) = N^{-1} \int_{n=0}^N \int_{\xi'=0}^{\infty} P_n(\xi', \xi) P_{N-n}(\xi, \xi'') d\xi'' dn \quad (6)$$

Очевидно, интеграл $\int_0^{\infty} P_{N-n}(\xi, \xi'') d\xi''$ представляет собой статистическую сумму $Z_{N-n}(\xi)$ макромолекулы, начало которой находится в точке ξ . Поскольку, согласно работе [6], для гауссовой цепи в критических условиях $Z_n(\xi) = 1$ при любых n и ξ , имеем

$$\rho_N(\xi', \xi) = N^{-1} \int_0^N P_n(\xi', \xi) dn \quad (7)$$

Подставляя выражение (5) в формулу (7), получим

$$\begin{aligned} \rho_N(\xi', \xi) &= \frac{\exp[-(\xi' + \xi)^2]}{\sqrt{\pi} R_0} [1 - \sqrt{\pi}(\xi' + \xi) Y(\xi' + \xi)] + \\ &+ \frac{\exp[-(\xi' - \xi)^2]}{\sqrt{\pi} R_0} [1 - \sqrt{\pi} |\xi' - \xi| Y(|\xi' - \xi|)], \end{aligned} \quad (8)$$

где $Y(y) = \exp(-y^2) [1 - \text{erf}(y)]$, а $\text{erf}(y)$ — интеграл вероятности. Если один конец цепи находится на плоскости, то из формулы (8) следует извест-

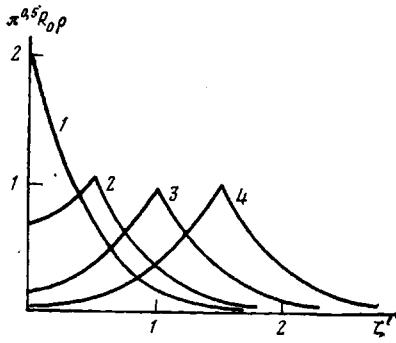


Рис. 2

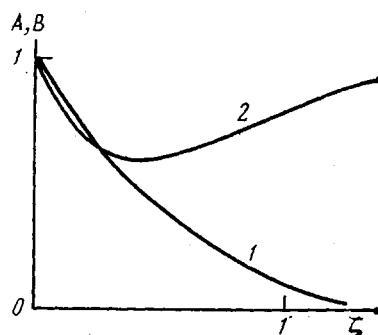


Рис. 3

Рис. 2. Распределение плотности звеньев для одной «меченой» цепи, конец которой находится на расстоянии $\zeta' = z/2R_0$ от поверхности наполнителя. $\zeta' = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4)

Рис. 3. Зависимость относительных поперечных размеров макромолекулы (2) и относительного числа контактов цепи с поверхностью (1) для гауссовой цепи в критических условиях. Эти же зависимости отражают поведение цепей в наполненных полимерах

ное выражение [6]

$$\rho_N(0, \xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi} R_0} \exp(-\xi^2) [1 - \sqrt{\pi} \xi Y(\xi)] \approx$$

$$\approx \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\pi} R_0} (1 - \sqrt{\pi} \xi) & \text{при } \xi \ll 1 \\ \frac{1}{\sqrt{\pi} R_0} \xi^{-2} \exp(-\xi^2) & \text{при } \xi \gg 1 \end{cases} \quad (9)$$

При малых ξ и ξ' ($\xi \ll 1$ и $\xi' \ll 1$) из уравнения (8) следует

$$\rho_N(\xi', \xi) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi} R_0} \left[1 + \xi'^2 + \xi^2 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\xi + \xi' + |\xi' - \xi|) \right], \quad (10)$$

а при $\xi' \ll 1$ и $\xi \gg 1$

$$\rho_N(\xi', \xi) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi} R_0} \left\{ \frac{\exp[-(\xi' + \xi)^2]}{(\xi' + \xi)^2} + \frac{\exp[-(\xi' - \xi)^2]}{(\xi' - \xi)^2} \right\} \quad (11)$$

При больших ξ' ($\xi' \gg 1$) и $|\xi' - \xi| \ll 1$

$$\rho_N(\xi', \xi) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi} R_0} \{ 1 + (\xi' - \xi)^2 - \sqrt{\pi} |\xi' - \xi| \}, \quad (12)$$

а при $\xi' \gg 1$ и $|\xi' - \xi| \gg 1$ — по прежнему справедлива формула (11).

На рис. 2 приведена зависимость $\pi^{4\zeta} R_0 \rho$ от ζ' для нескольких значений ζ' . Вдали от стенки наполнителя (при больших ζ') профиль плотности симметричен. Он, естественно, отличается от гауссового распределения плотности относительно центра инерции, поскольку величина $\rho_N(\zeta', \xi)$ рассчитывается относительно концевого звена цепи. Распределение $\rho_N(\zeta', \xi)$ отличается и от локальной плотности $\rho_{лок} \sim r^{-1}$ [11], поскольку рассматривается количество звеньев не в сфере радиуса r вокруг звена, а в слое, параллельном границе раздела.

У цепей вблизи поверхности раздела плотность звеньев асимметрична. Конформации таких цепей можно представить как гауссовые клубки, которые рассекли плоскостью в точке ζ' , после чего все куски цепи, оказавшиеся за плоскостью, отразили обратно [8]. Такая процедура отражения отвечает отражающим граничным условиям (3).

Как видно из рис. 2, в граничном слое наполненного полимера толщиной $\delta \sim 2R_0$ макромолекулярные клубки оказываются сплющенными и, следовательно, обладают анизотропией, вызванной наличием одной по-

верхности раздела (вторая поверхность может находиться сколь угодно далеко).

Количество контактов цепи с плоскостью раздела зависит от ее удаленности от наполнителя и, очевидно, равно

$$\bar{m}(\zeta) = N\rho_N(\zeta, 0)$$

Поскольку $\rho_N(\zeta, 0) = \rho_N(0, \zeta)$, для величины $\bar{m}(\zeta)$ справедлива формула (9), из которой следует, что по мере удаления конца цепи от поверхности, $\bar{m}(\zeta)$ монотонно убывает, оставаясь пропорциональным $N^{0.5}$.

На рис. 3 представлена зависимость относительного числа контактов $A = \bar{m}(\zeta)/\bar{m}(0)$. Видно, что максимальное число контактов $\bar{m}(0) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}}N^{0.5}$

имеют цепи, примыкающие к поверхности хотя бы одним своим концом. Для таких цепей средняя протяженность участков, связанных с поверхностью, не зависит от N и составляет величину порядка нескольких звеньев, а половина всех звеньев цепи (в среднем) входит в «шлейф», т. е. уходит далеко от поверхности. Другая половина звеньев распределена по k -петлям ($k \sim N^{0.5}$), длины которых в среднем равны $l \sim aN^{0.5}$ и имеют широкое распределение [7, 8].

Используя формулы (4) и (5), нетрудно показать, что средний квадрат расстояния между концами в направлениях, параллельных поверхности, не зависит от ζ

$$h_{\parallel}^2 = 2/3h_0^2 = 2/3Na^2$$

В то же время h_{\perp}^2 , т. е. проекция h^2 в перпендикулярном направлении, меняется с ζ немонотонно [6]

$$h_{\perp}^2(\zeta)/(h_{\perp}^2)_0 = 1 - 4\zeta[\sqrt{\pi}\exp(-\zeta^2) - \zeta \operatorname{erf}(\zeta)] \approx$$

$$\approx \begin{cases} 1 - \frac{4}{\sqrt{\pi}}\zeta & \text{при } \zeta \ll 1 \\ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\zeta^{-1}\exp(-\zeta^2) & \text{при } \zeta \gg 1, \end{cases}$$

где $(h_{\perp}^2)_0 = 1/3h_0^2$ отвечает расстоянию между концами цепи, удаленной от поверхности раздела. На рис. 3 представлена зависимость $B = h_{\perp}^2(\zeta)/(h_{\perp}^2)_0$ от ζ , имеющая минимум на расстоянии $z \approx R_0/2$. Причина появления этого минимума заключается в следующем. В величину h^2 основной вклад вносят конформации с большим расстоянием между концами, т. е. хвосты распределения (5). Вид этого распределения качественно подобен графику, изображенному на рис. 2. Цепь, находящуюся одним концом у стенки наполнителя ($\zeta' \approx 0$), можно представить, как гауссов клубок, который перегнулся пополам относительно середины. В результате этого конец цепи оказался удаленным от ее начала, как и для клубка в объеме. Если же цепь закреплена на расстоянии $\zeta' \approx R_0/2$, при отражении от плоскости периферия клубка накладывается на его среднюю часть, что и приводит к уменьшению h_{\perp}^2 .

Итак, структуру граничных слоев в наполненных аморфных полимерах можно представить следующим образом. Толщина граничного слоя $\delta \approx 2R_0$ сопоставима с размерами цепи в блоке (или в θ -растворителе) и, следовательно, растет пропорционально $M^{0.5}$, составляя величину порядка сотен ангстрем для гибкоцепных полимеров с $M \sim 10^5$. В этом слое полимерные цепи сплюснуты параллельно поверхности и обладают анизотропией. Наибольшую сплюснутость и наибольшее число контактов с наполнителем $\left(\bar{m} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}}N^{0.5}\right)$ имеют цепи, один конец которых находится вблизи поверхности;

при этом второй конец цепи образует длинный «шлейф», куда входит примерно половина цепи [7]. Расстояние между концами цепей меняется немонотонно при удалении одного конца цепи от поверхности с

минимумом при $z \approx R_0/2$. Структура слоя универсальна для всех гибко-цепных аморфных полимеров.

Основной результат настоящей работы можно сформулировать в виде утверждения, аналогичного известному принципу Флори: подобно гауссовым конформациям, обеспечивающим большую энтропию и высокую плотность аморфных полимеров в блочном состоянии, «критические конформации» определяют постоянство плотности в аморфных гибких полимерах, имеющих внешние ограничения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Липатов Ю. С., Привалко В. П. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 4, с. 257.
3. Di Marzio E. A., Rubin R. J. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 9, p. 4318.
4. Casassa E. F., Tagami Y. Macromolecules, 1969, v. 2, № 1, p. 14.
5. Горбунов А. А., Скворцов А. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1137.
6. Eisenriegler E., Kremer K., Binder K. J. Chem. Phys., 1982, v. 77, № 12, p. 6269.
7. Rubin R. J. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 7, p. 2392.
8. Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1828.
9. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell Univ. Press, 1953.
10. Daoud M., De Gennes P. G. J. Phys., 1977, v. 38, № 1, p. 85.
11. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

Ленинградский химико-фармацевтический
институт

Поступила в редакцию
30.I.1985

CONFORMATIONS OF MACROMOLECULES IN FILLED POLYMERS

Skvortsov A. M., Gorbunov A. A.

Summary

The model of the layer in the filled polymer is considered as a plane split filled with macromolecules. The structure of amorphous chains among the filler particles is assumed to be the same as the conformation of the isolated Gaussian chain in critical conditions corresponding to the beginning of adsorption of chains from solution. In this case the thickness of the boundary layer is close to dimensions of a chain in bulk, the chains in the layer are flattened parallel to the filler surface, the number of contacts between the chain and filler is proportional to $M^{1/2}$ and is decreased with increase of the distance between the chains and surface, while the end-to-end distance is changed nonmonotonously.