

УДК 541.64:532.77

**ОБРАЗОВАНИЕ СЛУЧАЙНОЙ СЕТКИ ЗАЦЕПЛЕНИЙ
В ПОЛИМЕРНОМ РАСТВОРЕ**

Желиговская Е. А., Семенов А. Н.

Методом Монте-Карло найдена критическая концентрация полимерных цепей $c_{кр}$, при которой в θ -условиях появляется бесконечный кластер (сетка) из зацепленных друг за друга макромолекул. Эта критическая концентрация рассматривается как точка, в которой начинается аномально быстрое возрастание вязкости раствора.

Динамические свойства полимерных растворов вызывают неослабевающий интерес со стороны специалистов по полимерам [1–3]. Важнейшей отличительной особенностью, характерной именно для полимерной динамики, является эффект зацеплений [2, 3], который состоит в том, что две полимерные цепи в процессе своего движения не могут пересечь друг друга. Среди теоретических подходов, учитывающих этот эффект, наиболее последовательной является рептационная теория [4, 5], с помощью которой удалось объяснить ряд существенных динамических свойств концентрированных полимерных растворов (и полимерных расплавов). Однако попытки теоретического описания полуразбавленных (умеренно концентрированных) полимерных систем наталкиваются на значительные трудности, что приводит к существенному разбросу теоретических предсказаний [6–8]. Между тем полуразбавленные растворы характеризуются рядом своеобразных динамических эффектов [2, 9, 10], которые ждут своего объяснения. Один из таких эффектов — аномальное возрастание вязкости в области перехода от разбавленного к умеренно концентрированному раствору, которое особенно сильно проявляется в θ -условиях [11].

В недавней работе одного из авторов [12] предложен новый теоретический подход к описанию динамических свойств полимерных растворов в θ -условиях. В этой работе показано, что в θ -условиях эффект зацеплений имеет значение не только для концентрированных, но и для разбавленных растворов. Показано также, что в области перехода от разбавленного к полуразбавленному раствору характер зависимости вязкости η от концентрации c макромолекул должен существенно измениться: начиная с некоторой определенной критической концентрации $c_{кр}$ возрастание вязкости при увеличении c должно становиться значительно более резким. Критическая концентрация $c_{кр}$ соответствует образованию в растворе случайной сетки зацеплений — бесконечного кластера из зацепленных друг с другом макромолекул.

Цель настоящей работы — точное определение величины $c_{кр}$ с помощью машинного эксперимента. Как показано в работе [12], критическая концентрация — универсальная величина, зависящая только от геометрических размеров макромолекулы и не зависящая от ее структуры.

В качестве наиболее удобной выбрана стандартная гауссова модель полимерной цепи [13]: каждая цепь состоит из N звеньев — бусинок, причем расстояние между соседними бусинками r подчиняется распределению

$$g(r) = \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2a^2} \right),$$

где a — длина сегмента Куна. Поскольку рассматривается θ -раствор макромолекул, объемные взаимодействия между звеньями цепей можно не учитывать. Таким обра-

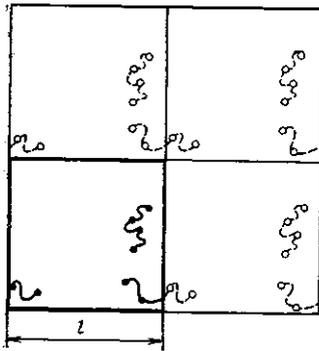


Рис. 1

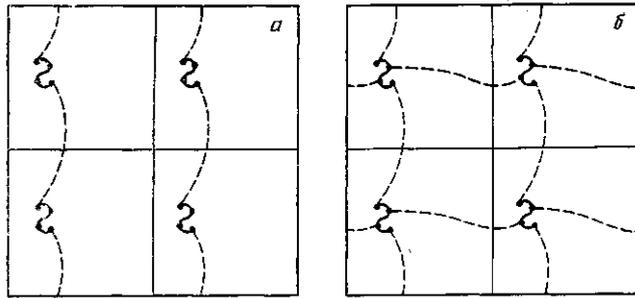


Рис. 2

Рис. 1. Расчетная ячейка с периодическими граничными условиями. Жирными линиями изображена основная расчетная ячейка с двумя полимерными молекулами, тонкими линиями — образы расчетной ячейки, получающиеся при ее параллельном переносе. Одна из молекул пересекает границу расчетной ячейки

Рис. 2. Одномерный (а) и двумерный кластер (б)

зом, конформации и пространственные положения отдельных цепей должны быть независимыми, причем каждая из цепей представляет собой гауссов клубок. Каждый клубок имеет размер (радиус инерции) порядка $R_N = N^{1/2}a$.

Две цепи считаются связанными (зацепленными друг за друга), если расстояние между ними, понимаемое как минимальное расстояние между звеньями этих цепей, меньше некоторой заданной величины $r_0 \sim a$. Цепочки равномерно распределяются в кубической расчетной ячейке с ребром l и с периодическими граничными условиями (рис. 1). Длина l выбирается достаточно большой по сравнению с R_N . Периодические граничные условия означают, что данная расчетная ячейка мысленно периодически повторяется в пространстве неограниченное число раз. Цепи добавляются в расчетную ячейку одна за другой до тех пор, пока не образуется бесконечный кластер из связанных друг с другом цепей.

Бесконечный кластер может быть одномерным (рис. 2, а), двумерным (рис. 2, б) или трехмерным. Соответствующие средние критические концентрации обозначим c_1 , c_2 , c_3 . Очевидно, что в пределе $l \rightarrow \infty$ все эти три концентрации должны совпадать. Следовательно, малость различия c_1 , c_2 и c_3 друг от друга является критерием правильности выбора l .

Значения критических концентраций определялись для различных значений числа звеньев в цепи N . При каждом N проводилась серия экспериментов, по результатам которой вычислялись средние значения c_1 , c_2 и c_3 и их стандартные отклонения.

Таблица 1

Значения критических концентраций c_1 , c_2 и c_3 при различном числе N звеньев в цепи в случае $r_0 = a$

N	c_1	c_2	c_3	$cN^3/2a^3$
21	0,0109±0,0004	0,0117±0,0004	0,0128±0,0004	1,05±0,04
31	0,0064±0,0004	0,0072±0,0002	0,0078±0,0002	1,10±0,07
51	0,0031±0,0002	0,0034±0,0001	0,0038±0,0001	1,13±0,07
101	0,00124±0,00008	0,00139±0,00006	0,00148±0,00006	1,26±0,08
201	0,00051±0,00004	0,00053±0,00004	0,00056±0,00002	1,45±0,11
301	0,00030±0,00002	0,00032±0,00002	0,00035±0,00002	1,56±0,16

Таблица 2

Значения критических концентраций c_1 , c_2 и c_3 при различном числе N звеньев в цепи в случае $r_0 = a/2$

N	c_1	c_2	c_3	$cN^3/2a^3$
31	0,0116±0,0005	—	—	2,0±0,09
51	0,0055±0,0002	0,0059±0,0002	0,0063±0,0002	2,0±0,09
101	0,00189±0,00008	0,00212±0,00008	0,00230±0,00008	1,92±0,08
151	0,00099±0,00004	0,00111±0,00004	0,00122±0,00004	1,83±0,07

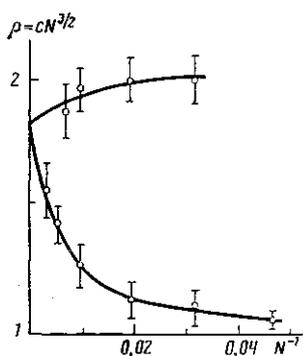


Рис. 3

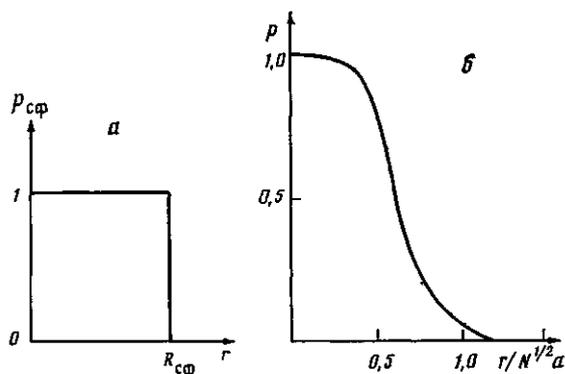


Рис. 4

Рис. 3. Графики зависимости $\rho = cN^{3/2}$ от $1/N$. Верхняя кривая соответствует $r_0 = a/2$, нижняя — $r_0 = a$. Для удобства выбрано $a = 1$

Рис. 4. Зависимости вероятности образования связи между сферами от расстояния между центрами сфер (а) и между гауссовыми клубками от расстояния между центрами масс клубков (б)

Найденные значения критических концентраций при различных N сведены¹ в табл. 1 (при $r_0 = a$) и в табл. 2 ($r_0 = a/2$). Как видно, различие между c_1 , c_2 и c_3 мало, поэтому в дальнейшем мы будем для определенности говорить только об одной критической концентрации ($c_{кр} = c_1$).

Нетрудно показать [12], что при $N \rightarrow \infty$ критическая концентрация не должна зависеть от выбора r_0 и должна быть равна

$$c_{кр} = \rho_0 a^{-3} N^{-3/2} = \rho_0 R_N^{-3}, \quad (1)$$

где ρ_0 — численный коэффициент.

Значения приведенной критической концентрации

$$\rho = c_{кр} a^3 N^{3/2} \quad (2)$$

также приведены в табл. 1 и 2. Графики зависимости ρ от $1/N$ при $r_0 = a$ и $r_0 = a/2$ представлены на рис. 3. Как следует из формулы (1), при $1/N \rightarrow 0$ величина ρ должна стремиться к ρ_0 . Экстраполируя зависимость $\rho(1/N)$ к $1/N = 0$, находим

$$\rho_0 = 1,8 \pm 0,2. \quad (3)$$

Формулы (1) и (3) решают поставленную задачу.

Помимо приведенного непосредственного метода определения критической концентрации образования бесконечного кластера из зацепленных друг за друга цепей существует также косвенный метод оценки этой величины. Заметим аналогию между поставленной задачей и так называемой задачей сфер [14]. В задаче сфер рассматривается система, состоящая из сфер, которые считаются связанными, если расстояние между их центрами меньше их радиуса. Показано [14], что для критической концентрации образования бесконечного кластера из сфер $c_{сф}$ и их радиуса $R_{сф}$ выполняется соотношение

$$\frac{4}{3} \pi R_{сф}^3 c_{сф} = 3,0 \pm 0,1 \quad (4)$$

Функция вероятности образования связи между сферами в зависимости от расстояния между их центрами $p_{сф}(r)$ выглядит, как показано на рис. 4, а. Функция $p(r)$ вероятности образования связи между гауссовыми клубками в зависимости от расстояния между центрами их масс представлена на рис. 4, б. Пользуясь условием

$$\int p(r) d^3r = \frac{4}{3} \pi (R^*)^3,$$

¹ Напомним, что c — это концентрация макромолекул, а не их звеньев.

можно заменить гауссов клубок эффективной сферой радиуса R^* и в соответствии с выражением (4) определить $c_{кр}$.

Вид функции $p(r)$ был найден методом машинного эксперимента для цепей с различным N . График $p(r)$ для $N=1000$ приведен на рис. 4, б и практически не отличается от аналогичных графиков для других N ($N=200, 300$). Вычисления показали, что $R^*=kN^{1/2}a$, где $k=0,7\pm 0,05$. Таким образом, $c_{кр}=2,1\pm 0,3 N^{-1/2}a^{-3}$, что хорошо согласуется со значением этой величины, полученным первым способом.

При исследовании концентрационной зависимости вязкости растворов часто используют приведенную концентрацию $\phi=n[\eta]$, где n — средняя плотность полимера в системе, равная cM/N_A (M/N_A — масса одной макромолекулы); $[\eta]$ — характеристическая вязкость, которая в случае длинных полимерных цепей равна [15]

$$[\eta]=\Phi_{\infty}(\bar{h}^2)^{3/2}/M, \quad \Phi_{\infty}=2,8 \cdot 10^{23}$$

$(\bar{h}^2)^{1/2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами макромолекул). Таким образом, приведенная критическая концентрация $\phi=n_{кр}[\eta]=0,9\pm 0,05$.

Найденное значение приведенной критической концентрации качественно согласуется с экспериментальными данными: действительно, в области $c[\eta] \geq 1$ в θ -условиях вязкость раствора начинает очень быстро возрастать с увеличением концентрации [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Berry G. C., Fox T. G. // *Advances Polymer Sci.* 1968. V. 5. P. 261.
2. Grassley W. W. // *Advances Polymer Sci.* 1974. V. 16. P. 1.
3. Grassley W. W. // *Advances Polymer Sci.* 1982. V. 47. P. 67.
4. De Gennes P. G. // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. № 2. P. 572.
5. De Gennes P. G. // *Macromolecules.* 1976. V. 9. № 4. P. 587, 594.
6. Schaefer D. W. // *Polymer Preprints.* 1982. V. 23. № 2. P. 53.
7. Bouchard F., de Gennes P. G. // *Macromolecules.* 1977. V. 10. P. 1157.
8. Семенов А. Н. // *Высокомолек. соед. А.* 1985. Т. 27. № 9. С. 1987.
9. Макалюков А. И., Севрюгин В. А., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. // *Высокомолек. соед. А.* 1984. Т. 26. № 12. С. 2502.
10. Phillies G. D. // *Macromolecules.* 1986. V. 19. № 9. P. 2367.
11. Chandi K. S., Williams M. C. // *J. Polymer Sci. C.* 1971. V. 35. P. 211.
12. Семенов А. Н. // *Журн. эксперим. и теорет. физики.* 1986. Т. 91. № 7. С. 122.
13. Lifshitz I. M., Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. // *Rev. Mod. Phys.* 1978. V. 5. № 3. P. 683.
14. Скал А. С., Шкловский Б. И. // *Физика и техника полупроводников.* 1973. Т. 7. № 8. С. 1589.
15. Yamakawa H., Fujii M. // *Macromolecules.* 1974. V. 7. P. 128.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
8.VI.1987

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

FORMATION OF THE RANDOM ENTANGLEMENT NETWORK IN POLYMER SOLUTION

Zheligovskaya Ye. A., Semenov A. N.

Summary

The critical concentration of polymer chains corresponding to the formation in θ -conditions of the infinite cluster (network) of entangled macromolecules has been found by Monte Carlo method. This critical concentration can be considered as a point of beginning of abnormally fast increasing of the solution viscosity.