ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXXI 1989 № 3

УДК 541.64:536.7:539.2

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ КАК СЛЕДСТВИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ОДНОПОЛОСТНЫМИ ГИПЕРБОЛОИДАМИ СВЯЗИ

Матвеев Ю. И., Аскадский А. А.

Для описания области связи между глобулами-макромолекулами в надмолекулярной структуре полимера предложено использовать однополостные гиперболоиды. Определена кривизна поверхности этого элемента, которая связана с параметрами надмолекулярной структуры. Исходя из конкретного выражения для кривизны, проанализировано влияние параметров надмолекулярной структуры на фазовое состояние полимера, определен размер элементарной структуры – «аморфона», порождающей аморфное состояние. Указанный подход позволил также уточнить элементы нелинейной механической модели полимерного тела, ранее предложенной авторами.

В настоящее время в ряде работ [1–3] для описания аморфного состояния вещества было использовано пространство постоянной отрицательной кривизны (пространство Лобачевского). При отображении структур, заданных в пространстве Лобачевского, на евклидову плоскость возникает неупорядоченность, которая обычно регистрируется при рентгеноструктурном анализе. Более того, как было показано в работе [4], в пространстве отрицательной кривизны кристаллическая решетка, рассматриваемая в гармоническом приближении, при достаточно высокой температуре становится неустойчивой — наблюдается плавление.

Ранее [5] нами была предложена модель надмолекулярной структуры (НМС) полимеров, которая образуется вследствие взаимодействия (связывания) глобул-макромолекул через опушки (рис. 1). Использование этой модели для описания растворимости [6] потребовало уточнения структуры, образуемой опушками при связывании глобул-макромолекул. Оказалось, что эта структура должна иметь поверхность отрицательной кривизны. Именно благодаря отрицательной кривизне поверхности структуры («поясок связи»), образующейся между глобулами НМС, со стороны растворителя на глобулу действуют силы, которые приводят (при определенных условиях) к их отрыву.

В настоящей работе путем уточнения вида образующейся структуры связи глобул-макромолекул и НМС определим кривизну ее поверхности и свяжем с параметрами НМС (толщинами опушек, размерами элементов НМС, глобул-макромолекул и т. д.). Далее, исходя из конкретного выражения для кривизны, проанализируем влияние параметров НМС на фазовое состояние полимера, определим размер элементарной структуры (аморфона), порождающей аморфное состояние [7]. Влияние же кривизны гиперболоида связи на фазовое состояние полимера возникает после отображения потенциала взаимодействия атомов (допустим, потенциала Ленарда — Джонса) на поверхность отрицательной кривизны (пространства Лобачевского). В результате в потенциале взаимодействия появляются дополнительные члены, которые зависят от кривизны пространства.

В работе [6] область связи глобул-макромолекул и глобул НМС рассмотрена как элемент структуры с отрицательной кривизной. Для проведения дальнейших расчетов уточним вид поверхности этого элемента. Будем считать, что с достаточно хорошим приближением (последнее подтверждается расчетами различных характеристик полимеров, обуслов-

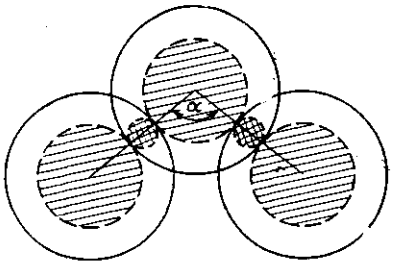

Рис. 1

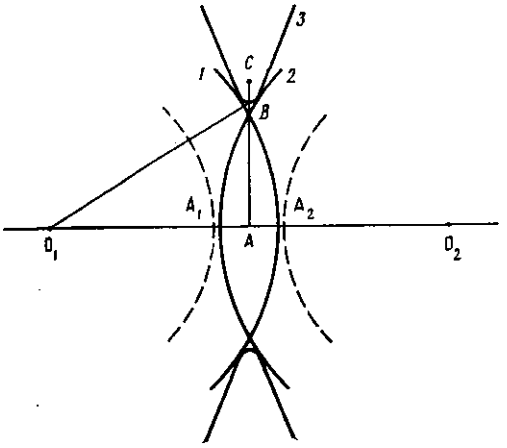

Рис. 2

Рис. 1. Упрощенная схема формирования НМС вследствие связывания глобул-макромолекул через опушки

Рис. 2. Схема для расчета кривизны однополостного гиперболоида связи: *1*, *2* – глобулы-макромолекулы 1 и 2; *3* – однополостный гиперболоид связи; штриховой линией обозначены границы опушек глобул 1 и 2

ленных НМС) эту поверхность можно рассматривать как однополостный гиперболоид. Тогда в пределах глобулы (или фибриллы) НМС однополостные гиперболоиды при пересечении образуют полную поверхность отрицательной кривизны [8].

Определим кривизну K однополостного гиперболоида через размеры опушки и глобулы-макромолекулы. При этом будем считать, что связующие области между глобулами-макромолекулами и глобулами НМС имеют один и тот же размер, так как в том и другом случае связывание осуществляется через глобулы-макромолекулы. На рис. 2 изображен однополостный гиперболоид связи, образованный взаимным проникновением опушек двух глобул-макромолекул. Главные радиусы кривизны R_1 и R_2 будут соответственно равны: $R_1=CB$, $R_2=AB$. Если выразить R_1 и R_2 через радиусы глобул-макромолекул $R_{гл\ м}$ и толщину опушки l, получим

$$R_1=\beta l, \qquad R_2=R_{гл\ м}\sqrt{\frac{l}{R_{гл\ м}}\left(1-\frac{l}{4R_{гл\ м}}\right)} \tag{1}$$

Поскольку

$$\frac{l}{4R_{гл\ м}} \ll 1, \qquad то \qquad R_2 \approx \sqrt{lR_{гл\ м}}$$

Величина коэффициента β будет уточнена при дальнейших расчетах. Согласно определению величина кривизны $K=1/R_1R_2$, где R_1 и R_2 определяются по формулам (1).

В реальных полимерных системах кривизна однополостных гиперболоидов связи будет флуктуировать из-за ММР (так как толщина опушки зависит от ММ), поэтому необходимо провести усреднение кривизны по довольно большому числу макромолекул в пределах элемента НМС и в дальнейшем оперировать средней кривизной.

Рассмотрим теперь потенциал взаимодействия атомов, образующих гиперболоид связи, в пространстве отрицательной кривизны. Как было показано в работе [4], критические температуры не зависят от выбора метрики. Главное. чтобы метрика соответствовала пространству с постоянной отрицательной кривизной. Поэтому в дальнейшем воспользуемся конформно-евклидовой метрикой, так как в этом случае выражения для потенциала и соответствующие вычисления носят более простой характер.

Согласно работе [4], в данном случае потенциал взаимодействия атомов в пространстве с отрицательной кривизной имеет следующий вид:

$$\Phi=\Phi_0+K\int_{R_0}^{R}\Phi_0'(R)R^2\,dR, \tag{2}$$

где Φ_0 — искомый потенциал в отсутствие кривизны, R_0 — координата, при которой $\Phi_0(R_0)=0$.

Пусть Φ_0 описывается потенциалом Ленарда — Джонса

$$\Phi_0(\xi)=D\left(\frac{1}{\xi^{12}}-\frac{2}{\xi^6}\right)$$

Здесь ξ — безразмерная координата, $\xi=R/a$, a — расстояние между соседними узлами решетки. Тогда потенциал (2) в безразмерной системе координат ξ можно записать следующим образом:

$$\Phi(\xi)=\Phi_0(\xi)+Ka^2\int_{\xi_0}^{\xi}\Phi_0'(\xi)\xi^2\,d\xi, \tag{3}$$

где ξ_0 — координата, при которой $\Phi_0(\xi_0)=0$, $\xi_0=R_0/a$, K — кривизна поверхности отрицательной кривизны в пространстве Лобачевского.

Выполнив интегрирование (3), получим

$$\frac{\Phi(\xi)}{D}=\frac{1}{\xi^{12}}-\frac{2}{\xi^6}+12Ka^2\left(\frac{1}{10\xi^{10}}-\frac{1}{4\xi^4}\right)-12Ka^2\left(\frac{1}{10\xi_0^{10}}-\frac{1}{4\xi_0^4}\right) \tag{4}$$

Из условия $\Phi_0(\xi_0)=0$ найдем $\xi_0^6=1/2$. Подставив ξ_0 в выражение для потенциала (4), получим окончательно

$$\frac{\Phi(\xi)}{D}=\frac{1}{\xi^{12}}-\frac{2}{\xi^6}+12Ka^2\left(\frac{1}{10\xi^{10}}-\frac{1}{4\xi^4}\right)+Ka^2 \tag{5}$$

Из условия $\Phi'(\xi)=0$ найдем экстремумы потенциала (5)

$$\left(-\frac{1}{\xi^6}+1\right)\left(\frac{1}{\xi^2}+Ka^2\right)=0$$

В случае, если $K>0$, $\Phi(\xi)$ имеет один максимум при $\xi=1$, который совпадает с минимумом потенциала $\Phi_0(\xi)$. Этот результат не представляет интереса. При $K<0$ $\Phi(\xi)$ имеет минимум при $\xi_1=1$ и максимум при $\xi_2=1/a\sqrt{-K}$, если $\xi_2>\xi_1$. При $\xi_2<\xi_1$ потенциал (5) имеет максимум при $\xi_1=1$ и минимум при ξ_2

$$\frac{\Phi(\xi_1)}{D}=-1+\frac{4}{5}Ka^2,\qquad \frac{\Phi(\xi_2)}{D}=-\frac{1}{5}(Ka^2)^6-(Ka^2)^3+Ka^2,$$

$$\frac{\Phi(\infty)}{D}\to Ka^2$$

Легко видеть, что при $\xi_2>\xi_1$, т. е. при $|Ka^2|<1$, атом, находящийся в поле двух соседних атомов, будет иметь только одно положение равновесия. При $\xi_2<\xi_1$, т. е. при $|Ka^2|>1$, у атома, находящегося в поле двух соседних атомов, имеются два положения равновесия. При этом, если все три атома одного и того же типа или атом, находящийся в точке $\xi=1$, взаимодействует с одинаковыми (но другого типа, чем в точке $\xi=1$) атомами, находящимися в точках $\xi=0$ и $\xi=2$, разность энергий потенциальных ям в точках ξ_2' и ξ_2'' (разность энергий поворотных изомеров) $\Delta E=0$. Если же атом, находящийся в точке $\xi=1$, взаимодействует с разными атомами, находящимися в точках $\xi=0$ и $\xi=2$, то $\xi_1-\xi_2'\neq\xi_2''-\xi_1$ и $\Delta E\neq0$ (рис. 3). При суммировании потенциалов будем исходить из условия, что

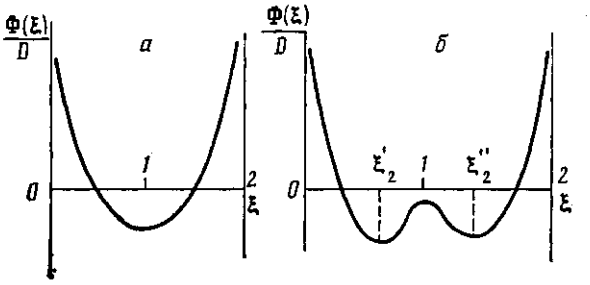

Рис. 3. Потенциал взаимодействия данного атома ($\xi_1=1$) с двумя соседними атомами ($\xi=0$ и $\xi=2$) при двух различных условиях; $\xi_2>\xi_1$ (*а*) или $\xi_2<\xi_1$ (*б*)

положения максимума потенциала $\Phi(\xi)$ левого и правого атомов совпадают (хотя это условие и не обязательно).

Таким образом, при $|Ka^2|>1$ суммирование потенциалов (5) даст два положения равновесия для каждого атома, что характерно для систем типа порядок — беспорядок. Системы подобного типа имеют фазовый переход второго рода [9]. Чтобы обеспечить переходы атома из одного положения равновесия в другое, необходимо присутствие дефектов (типа дисклинаций) в полимере, размеры которых (угловые величины) могут быть определены через коэффициенты молекулярной упаковки аморфного и кристаллического состояний. При $|Ka^2|<1$ суммирование потенциалов (5) даст только одно положение равновесия для каждого атома, что характерно для упорядоченных систем типа кристаллов. В таких системах имеет место фазовый переход первого рода [9].

Оценим теперь величину β из следующих соображений. Согласно формуле (1), $K=1/(\beta l\sqrt{lR_{гл\,м}})$. Если принять $a\sim2$ Å (это соответствует двум ван-дер-ваальсовым радиусам атома водорода), а $R_{гл\,м}\approx20$ Å, то при $Ka^2=4/(\beta l\sqrt{20l})\sim1$, $\beta^{2/3}\simeq l^{-1}$, $\beta^{2/3}\simeq1/(l_{зв}\sqrt{n_{оп}})$. Для глобулы $n_{оп}\sim24$ [10], $\beta^{2/3}\simeq1/(5l_{зв})$, $l_{зв}\sim3$ Å, $\beta\simeq0{,}45$, т. е. примерно равна половине толщины опушки. Поэтому R_1 в выражении (1) можно записать следующим образом: $R_1=0{,}5l_{зв}\sqrt{n_{оп}}$. Если $n_{оп}>n_ф$ или $n_{оп}>n_{гл}$ (где $n_ф$ и $n_{гл}$ — число звеньев в гиперболоиде связи в случае фибриллярной или глобулярной НМС [10]), полимер будет находиться в кристаллическом состоянии. Определим на основании данных работы [10]

$$\frac{(Ka^2)_а}{(Ka^2)_к}=\left(\frac{l_к}{l_а}\right)^{3/2}=\left(\frac{n_к}{n_а}\right)^{3/4}=3^{3/4}\simeq2{,}3$$

Так как $(Ka^2)_к=1$, то $(Ka^2)_а=2{,}3$ и $\xi_2\simeq\dfrac{1}{\sqrt{-Ka^2}}\simeq0{,}7$. Величина ξ_2 соответствует размеру молекулярного дефекта и может быть оценена через коэффициенты молекулярной упаковки в аморфном $k_а$ и кристаллическом $k_к$ состоянии по соотношению [10]: $\xi_2=(k_к-k_а)^{1/3}$. Обычно в кристаллическом состоянии средний коэффициент упаковки $k_к=0{,}74$, а в аморфном $k_а=0{,}68$; тогда $\xi_2\simeq0{,}45$.

Определим теперь размер аморфона [1]. Чтобы рассеяние рентгеновских лучей или электронов от глобулы-макромолекулы было полностью изотропным, необходимо, чтобы вся поверхность глобулы перекрывалась сечениями гиперболоида вращения с радиусом R_2, т. е. $4\pi R_{гл\,м}^2=N\pi R_2^2$.

$$N=\frac{4R_{гл\,м}^2}{R_2^2}=\frac{4R_{гл\,м}}{l}=4\sqrt{\frac{N_{мол}}{n_{оп}}}\sim40$$

$L_а^2=4NR_{гл\,м}^2\sim160\ R_{гл\,м}^2$, $L_а\sim12R_{гл\,м}\sim240$ Å

[1] Использованное допущение является избыточным и гарантирует полностью изотропное рассеяние; более точное решение задачи требует определения количества сечений и их проекций, возникающих при перекрывании гиперболоидов связи в условиях образования элемента НМС.

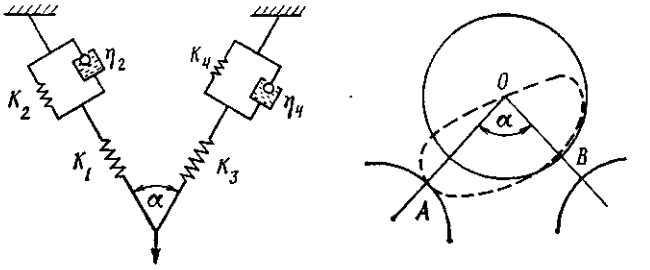

Рис. 4. Элемент НМС (справа) и соответствующая ему нелинейная механическая модель полимерного тела. Пояснения в тексте

У фибриллы полимера поперечный размер элемента НМС приближается по порядку величины к размеру аморфона, оцененному выше. Поэтому фибриллу можно аппроксимировать как трубку, имеющую радиус аморфона и упакованную аморфонами вдоль образующей. В глобуле НМС количество глобул-макромолекул равно $\frac{4}{3}\pi R_{гл}^3 = N_м \frac{4}{3}\pi R_{гл\,м}^3$

$$N_м = \frac{R_{гл}^3}{R_{гл\,м}^3} \sim \left(\frac{5\cdot 10^2}{2\cdot 10}\right)^3 \sim 16\cdot 10^3, \quad \frac{N_м}{N_{ам}} \sim 400,$$

где $N_м$ — количество глобул-макромолекул, образующих глобулу НМС; $N_{ам}$ — количество глобул-макромолекул, образующих аморфон. Таким образом, в глобуле НМС содержится ~400 аморфонов.

Здесь были даны статистические оценки аморфона. При определении количества аморфонов в глобуле НМС предполагалось, что он имеет форму сферы. На самом деле, чтобы определить его форму, необходимо из условий плотной упаковки глобул в элементе НМС найти форму окаймляющей поверхности, обеспечивающей изотропное рассеяние рентгеновских лучей или электронов на глобулах-макромолекулах. Подобного рода задачи можно решить с помощью ЭВМ.

Рассмотренная модель НМС позволяет уточнить физический смысл элементов нелинейной механической модели полимерного тела, предложенной в работе [11]. Эта модель изображена на рис. 4. Согласно данной модели, релаксационные процессы описываются спектром времен релаксации, который содержит два основных времени (короткое и длинное) и ряд других времен релаксации, зависящих от этих двух основных времен. Справа на рис. 4 показана глобула-макромолекула и радиальные линии, соединяющие центр O данной глобулы-макромолекулы с центрами соседних глобул-макромолекул. Выделим характерный элемент, деформация которого определяет деформационное поведение всего полимерного тела. Этот элемент на рис. 4 обведен штриховой линией. В указанном элементе можно провести два плеча: одно плечо ($0A$) включает гиперболоид связи, а другое ($0B$) — его не включает. При этом $0A \neq 0B$, но, учитывая малую толщину опушки, можно считать, что $0A \approx 0B$, т. е. предположение о равной длине элементов в нелинейной механической модели, принятое в работе [11], можно считать оправданным.

Оценим угол α между осями элементов НМС (парами связанных глобул). Это можно сделать из следующих соображений. В случае пространственных контактов $\alpha = 4\pi/n$, где n — количество глобул, находящихся в шаровом слое около данной глобулы-макромолекулы радиуса $R_{гл\,м}$. Величину n определим из выражения

$$n = \frac{(R_{гл\,м} + 2R_i)^3 - R_{гл\,м}^3}{R_i^3} = 8 + 6\left(\frac{R_{гл\,м}}{R_i}\right)^2 + 12\frac{R_{гл\,м}}{R_i},$$

где R_i — радиус i-й глобулы, находящейся в шаровом слое около глобулы с радиусом $R_{гл\,м}$. В общем случае $R_{гл\,м}/R_i$ — величина случайная, поскольку R_i может принимать различные значения, зависящие от ММ и МР.

Оценим величины n и α из различных предельных случаев. При

$$R_{гл\ м}/R_i=1, \quad n=26, \quad \alpha=\pi/6$$

$$R_{гл\ м}/R_i\to 0, \quad n=8, \quad \alpha=\pi/2$$

$$R_{гл\ м}/R_i\to \infty, \quad n\to\infty, \quad \alpha=0$$

Полагая эти случаи равновероятными, найдем среднее значение α как

$$\langle\alpha\rangle=\frac{1}{3}\left(\frac{\pi}{6}+\frac{\pi}{2}+0\right)=\frac{2\pi}{9}$$

Таким образом, $\langle\alpha\rangle$ соответствует $R_{гл\ м}/R_i\sim 1$ (точнее $R_{гл\ м}/R_i=0{,}63$).

Предложенная модель НМС позволяет конкретизировать физический смысл релаксационных механизмов элементов Александрова — Лазуркина, входящих в нелинейную модель: один механизм, связанный с большими временами релаксации, имеет место в гиперболоидах связи и может быть описан с помощью системы порядок — беспорядок в поворотно-изомерном приближении Волькенштейна. Второй механизм, с более короткими временами релаксации, аналогичен механизму, связанному с заторможенностью внутреннего вращения, и развивается в самой глобуле-макромолекуле (механизм Бреслера — Френкеля).

Итак, одно из основных времен релаксации (короткое) имеет место в глобуле НМС положительной кривизны (соответствует времени в сегнетоэлектрике типа смещения), а второе — в гиперболоиде связи отрицательной кривизны (длинное время в системе типа порядок — беспорядок).

Описание временных и частотных зависимостей поведения полимеров в переходной области достигается удовлетворительным образом с помощью моделей Исаковича — Чабан [12, 13] и Иржака — Розенберга — Ростиашвили [14], из которых следует в одномерном случае, что основной релаксационный процесс обусловлен взаимной диффузией пяти — семи атомов. В случае предлагаемой модели НМС можно конкретизировать эти области перестроения атомов — они должны происходить в гиперболоидах связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kleman M., Sadoc J. E.* // Phys. Letters. 1979. V. 40. P. 569; *Sadoc J. F., Mosseri R.* // Phys. Mag. 1982. V. B45. P. 467.
2. *Kleman M.* // J. Phys. 1982. V. 43. P. 1389.
3. *Nelson D. R.* // Phys. Rev. Letters. 1983. V. 50. P. 982.
4. *Новиков В. Н.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1984. Т. 87. № 3(9). С. 1080.
5. *Матвеев Ю. И., Аскадский А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1365.
6. *Аскадский А. А., Матвеев Ю. И.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 1. С. 135.
7. *Grigorovici R.* // Amorphous and Liquid Semiconductors. N. Y., 1974. 320 p.
8. *Ефимов Н. В.* // Математическая энциклопедия. Т. 4. 1984. С. 163.
9. *Брус А., Каули Р.* // Структурные фазовые переходы. М., 1984. 408 с.
10. *Матвеев Ю. И., Аскадский А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3.
11. *Матвеев А. А., Аскадский А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1347.
12. *Исакович М. А., Чабан И. А.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1966. Т. 50. № 5. С. 1343.
13. *Чабан И. А.* // Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: Акустический институт им. Н. Н. Андреева, 1984. 324 с.
14. *Ростиашвили В. Г., Нехода А. Р., Иржак В. И.* // Флюктуационная теория релаксационных и динамических свойств аморфных полимеров в области стеклования. Черноголовка, 1985. 24 с.

Институт охраны труда ВЦСПС
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
7.IX.1987

PHASE STATE OF POLYMERS AS A RESULT OF FORMATION OF THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE BY ONE-CAVITY BOND HYPERBOLOIDS

Matveev Yu. I., Askadskii A. A.

Summary

The bond region between globules-macromolecules in the supermolecular structure of a polymer is proposed to be described using one-cavity hyperboloids. The surface curvature of this element related with parameters of the supermolecular structure was determined. The effect of these parameters on the phase state of a polymer was analysed basing on the curvature expression and the size of the elementary structure — «amorphone» basing the amorphous state was determined. This approach permitted to revise the elements of nonlinear mechanical model of a polymer solid proposed by authors earlier.