

С. В. Панюков

КРИТИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ НАБУХАНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

Предложен метод вычисления критических индексов, описывающих набухание разветвленных полимерных молекул с заданной топологической структурой в пространстве размерности $d=2, 3$.

Задача вычисления критических индексов [1] набухших полимеров важна при изучении как молекул конечных размеров, так и полимерных сеток [2]. Наибольший интерес представляет фрактальная размерность D , определяющая зависимость размера $R \sim l^D$ молекулы от числа l ее звеньев. Из-за вычислительных трудностей строгой ренормгрупповой теории [2] особенно необходима разработка простого метода нахождения индексов набухания разветвленных полимеров с заданными условиями синтеза топологической (первичной) структурой непосредственно в d -мерном ($d=2, 3$) пространстве.

Предложенный в этой статье метод использует наличие точно известного значения D_a для структуры так называемых решеточных животных (lattice animals) [3]. При набухании в хорошем растворителе $D_a=2$ при $d=3$ и $D_a=8/5$ при $d=2$. Для вычисления разности $D-D_a \approx D^\Phi - D_a^\Phi$ используется приближение Флори (Φ). Согласно [2], величина $D_a^\Phi = -(d+1)/9$. Поскольку в этом приближении величины D^Φ и D_a^Φ имеют одинаковые систематические ошибки, а их разность мала по сравнению с D_a , предложенный метод дает практическое точное значение D .

В рамках приближения Флори [4] размер R молекулы из l звеньев находится минимизацией ее свободной энергии

$$F(R) = R^2/R_0^2 + Bl^2/R^d, \quad (1)$$

где B – второй вироальный коэффициент, а R_0 – радиус инерции молекулы в отсутствие взаимодействия между ее звеньями. Для установления связи между R_0 и размером $R^{(0)} \sim al^{1/D^{(0)}}$ этой молекулы в условиях синтеза воспользуемся аналогией с задачей о вычислении проводимости (упругости) этой молекулы. Если отождествить квадрат размера каждой связи a^2 с ее сопротивлением, то величина R_0^2/d равна сопротивлению между звеньями, находящимися в среднем на расстоянии $R^{(0)}$ друг относительно друга [5].

$$R_0^2 \approx a^2 (R^{(0)}/a)^{\Phi_1/v^{(0)}} \approx a^2 l^{\Phi_1/D^{(0)}v^{(0)}} \quad (2)$$

Здесь $v^{(0)}$ – индекс, характеризующий зависимость размера $\xi^{(0)} \approx a|P - P_c|^{-v^{(0)}}$ типичной молекулы (корреляционного радиуса) от степени конверсии P вблизи порога гелеобразования $P=P_c$, Φ_1 – индекс проводимости $\sigma \sim (P - P_c)^{(d-2)v^{(0)}+\Phi_1}$ (энтропийной упругости) [5]. Из формул (1) и (2) в приближении Флори находим окончательное выражение для размера набухшей разветвленной молекулы

$$R^\Phi \approx (Ba^2)^{1/(d+2)} l^{1/D^\Phi}, \quad D^\Phi = (d+2)/(2+\Phi_1/D^{(0)}v^{(0)}) \quad (3)$$

Входящие в соотношения (3) индексы, определяющие величину $D=D^\Phi + D_a - D_a^\Phi$, зависят только от условий синтеза.

В качестве примера рассмотрим представляющие наибольший интерес древесную (t) и перколоационную (p) структуры при $d=3$. В первом случае индексы $\Phi_1=1$, $v_t^{(0)}=1/2$ и $D_t^{(0)}=4$ определяются теорией среднего цоля и $D_t \approx 2,22$. Во втором случае с помощью $\Phi_1 \approx 1,12$, $v_p^{(0)} \approx 0,88$ и $D_p^{(0)} \approx 2,49$ находим $D_p \approx 2,21$. Таким образом, для рассматриваемых структур разность $D-D_a$ действительно мала, что и позволяет воспользоваться предложенным методом.

Покажем, что такие малые поправки могут приводить к значительным изменениям наблюдаемых величин по сравнению с результатами обычного приближения Флори [4], не учитывавшего различия в первичной структуре молекул. Согласно работам [2, 6] равновесная плотность полимерной сетки геля, набухшей в избытке растворителя, определяется из условия $\rho \approx \rho^* = l/R^d$, соответствующего порогу перекрывания отдельных разветвленных молекул, число l звеньев которых равно числу звеньев на масштабе радиуса корреляции $\xi^{(0)}$ в условиях синтеза (аналог хорошо известной теоремы Флори о гелях [1]). По определению фрактальных размерностей имеем $l \sim (\xi^{(0)})^{D^{(0)}} \sim (P - P_c)^{-D^{(0)}\nu^{(0)}}$ и $l \sim R^D$, откуда находим

$$\rho \approx \rho^* \sim (P - P_c)^s, \quad s = D^{(0)}\nu^{(0)}(d/D - 1) \quad (4)$$

Сетки, полученные радиационным сплавом цепей степени полимеризации N , при $P - P_c \gg Gi \approx N^{-\eta_2}$ описываются теорией Флори – Штокмайера [7], для которой из формул (4) находим $s_t \approx 0,70$. Для переключательных сеток с $P - P_c \ll Gi$ получаем $s_p \approx 0,78$. Оба этих индекса значительно отличаются от предсказанного приближения Флори $s^* = 1$ [6].

В заключение отметим, что в первом порядке по $\epsilon = 8 - d$ соотношение (3) дает правильное значение D [2] в отличие от обычного приближения Флори [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Женн П. Идеи клейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
2. Панюков С. В. Журн. эксперим. и теорет. физики. 1988. Т. 94. № 5. С. 116.
3. Parisi G., Soulras N., Phys. Rev. Letters. 1981. V. 46. № 14. P. 871.
4. Isaacson J., Lubensky T. C. J. Phys. Letters. 1980. V. 41. P. 469.
5. Harris A. B., Lubensky T. C. Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 13. P. 6964.
6. Панюков С. В. Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 11. С. 472.
7. De Gennes P. G. J. Phys. 1977. V. 38. № 17. P. L355.

Институт теоретической физики
им. Л. Д. Ландау АН СССР

Поступила в редакцию
29.12.88

УДК 541.64 : 532.77 : 542.65

О. Г. Новикова, Ю. А. Шангин, А. Д. Яковлев,
Б. Г. Баранов

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ИЗ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ МАЛЕИНИЗИРОВАННОГО КАУЧУКА

Кристаллизация полиэтилена из растворов малеинизированного каучука начинается и заканчивается при более низких температурах, чем из чистого растворителя. С увеличением концентрации малеинизированного каучука валовая скорость кристаллизации и размер образующихся частиц полиэтилена снижаются. Малеинизированный каучук в растворе адсорбируется на макромолекулах полиэтилена, что приводит к уменьшению степени кристалличности полимера.

Кристаллизация ПЭ из растворов в индивидуальных растворителях достаточно хорошо освещена в литературе [1, 2]. Введение в кристаллизирующую систему олигомеров изменяет термодинамическую активность растворителя и вязкость среды, что неизбежно должно отразиться как на кинетике процесса кристаллизации, так и на структуре выделяющегося полимера.