

УДК 541.64:536.7

© 1990 г. С. В. Паников, С. И. Кучанов

СКЕЙЛИНГОВА КАРТИНА НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

В рамках теории скейлинга проведен детальный анализ характера набухания сетчатых полимеров, полученных разветвленной поликонденсацией и сшиванием линейных цепочек по концевым группам. Установлены границы применимости различных теорий, описывающих набухание сеток, и найдены теоретические зависимости степени равновесного набухания и осмотического давления сетки от ее плотности и параметров, которые характеризуют ее топологию и термодинамическое качество растворителя.

В настоящей работе теоретически рассматриваются гели, образующиеся при набухании в хорошем растворителе сеток двух типов. Первый из них получается в процессе f -функциональной гомополиконденсации, а второй — при сшивании по концевым группам одинаковых цепочек из N звеньев с помощью f -функционального низкомолекулярного сивающего агента. Скейлинговое рассмотрение набухания сеток второго из указанных типов было ранее дано де Женном [1] в случае полной конверсии функциональных групп. Им было показано, что образующиеся при набухании таких идеальных сеток гели можно представить как набор плотно упакованных блобов, каждый из которых состоит из отдельной набухшей цепи между двумя соседними узлами сетки [1, с. 171].

Ниже рассматривается более общий и важный для практики случай, когда сетки могут быть неидеальными, т. е. содержать помимо эластически активных цепей (ЭАЦ) и активных узлов еще и пассивный материал. Вторым отличием от рассмотрения де Женна [1] является то, что мы построили скейлинговую картину набухания обоих типов гелей. Некоторые результаты были предварительно выведены строго с помощью метода ренорм-группы [2], а ниже мы приведем другой, более простой и наглядный их вывод, исходя из элементарных скейлинговых соображений. Проще всего вначале продемонстрировать его на примере сеток первого типа, полученных в концентрированной полимерной системе.

Топологическая структура каждой из таких классических сеток помимо f характеризуется единственным параметром — конверсией P_r функциональных групп в геле, связанной с полной конверсией этих групп P простым образом [3]

$$P_r = P(1 - \delta^{2(f-1)}) / (1 - \delta^f), \quad \delta = 1 - P + P\delta^{f-1} \quad (1)$$

Для осмотического давления π такой сетки, набухшей при температуре T в хорошем растворителе, при малой ее плотности в рамках приближения самосогласованного поля (ССП) получено выражение [4, 5]

$$\pi/T = B\rho^2 - \tau_r\rho, \quad \tau_r = fP_r/2 - 1, \quad (2)$$

где B — второй вириальный коэффициент взаимодействия полимерных звеньев, перенормированный с учетом растворителя [6]. В книге [1] для этой величины, называемой там параметром исключенного объема, используется обозначение v . Здесь и ниже для простоты постоянная Больцмана $k_B=1$.

Наиболее интересным в теоретическом плане представляется рассмотрение критически разветвленных сеток [7]. Такие сетки, полученные вблизи порога гелеобразования $p=p^* \equiv (f-1)^{-1}$, имеют универсальную

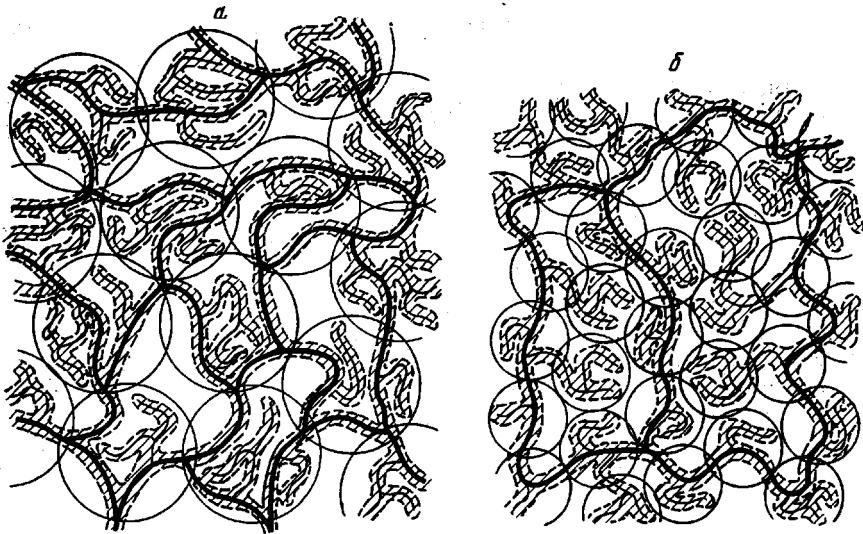


Рис. 1. Скейлинговы картины набухания критически разветвленных сеток первого типа в условиях свободного (а) и ограниченного набухания (б)

топологическую структуру. Она описывается единственным параметром $\tau = p/p^* - 1 \ll 1$, связанным, согласно соотношению (1), с τ_r простым образом: $\tau_r = (f-1)\tau^2/3(f-2)$. Подобную сетку можно представить как состоящую из древообразных фрагментов с числом звеньев l_0 (размера a) в каждом из них, совпадающим с числом вершин случайно разветвленного дерева, топологический диаметр которого равен среднему топологическому размеру цикла сетки. В условиях синтеза при заданном τ геометрический размер такого фрагмента совпадает с радиусом корреляций плотности $\xi \approx a\tau^{-1/6} \approx al_0^{1/6}$, что дает $l_0 \approx \tau^{-2} \gg 1$. Параметр τ определяет также среднее число звеньев в одной ЭАЦ $L_e \approx \tau^{-1}$ [8]. В рассматриваемом приближении для радиуса корреляции набухшей сетки получено выражение [4, 5]

$$\xi \approx a/(\tau_c \tau)^{1/6}, \quad \tau_c = -\tau + 2(f-2)B\rho/(f-1)\tau, \quad (3)$$

где параметр τ_c по определению обращается в нуль на спиодали. Область применимости приближения ССП определяется в пространстве любой размерности d , как обычно [9], из условия малости относительных флуктуаций плотности геля на масштабах порядка ξ

$$\nu = \frac{\langle (\delta\rho)^2 \rangle}{\langle \rho \rangle^2} \approx \frac{1}{\rho a^d (\tau_c \tau)^{(4-d)/4}} \approx \frac{1}{\rho \xi^d} \left(\frac{\xi}{a} \right)^4 \ll 1 \quad (4)$$

При нарушении этого условия для описания набухания геля можно воспользоваться скейлинговой теорией.

Скейлинговое рассмотрение. Согласно ему на масштабах, много больших ξ , где относительные флуктуации плотности малы, следует исходить из формул приближения ССП с перенормированными (за счет флуктуаций на более мелких, чем ξ , масштабах) значениями параметров

$$\hat{a} = \xi, \quad \hat{\rho} = \rho_B, \quad \hat{B} = B_B \approx \xi^d, \quad \hat{\kappa} \approx 1, \quad \hat{\pi} = \pi \quad (5)$$

Такую перенормировку можно рассматривать как переход от звеньев к новым структурным единицам — блобам, геометрический размер которых есть ξ , а плотность и второй вириальный коэффициент соответственно обозначены ρ_B и B_B . Четвертое из соотношений (5) следует из гипотезы масштабной инвариантности [9], а ренормировка, естественно, не меняет значения осмотического давления. Первое и четвертое из соотношений (5) можно записать с учетом выражений (3) и (4) в виде

$$\hat{\tau}_c \hat{\tau} \approx 1, \quad B_B \rho_B \approx \xi^d \rho_B \approx 1, \quad (6)$$

где последнее выражение представляет собой условие плотной упаковки блобов. В зависимости от значения параметра $\hat{\tau}$, который определяет конверсию геля, полученного «поликонденсацией» блобов, возможны различные типы скейлинговых картин набухших сеток. Рассмотрим две из них, отвечающие предельным структурам этого крупномасштабного геля из блобов.

Первая (рис. 1, а) относится к случаю $\hat{\tau}=0$ свободного набухания, когда, согласно соотношениям (2) и (6), имеем $\hat{\tau} \approx \tau_r \approx 1$, а вторая (рис. 1, б) – к ограниченному набуханию в объеме, существенно меньшем равновесного, когда $\hat{\tau} \ll 1$ и $\hat{\tau}_r \ll 1$. Следовательно, структура геля из блобов будет аналогична гелю из звеньев, полученному в первом случае вдали от гель-точки, а во втором – вблизи ее. В последнем случае, чтобы сжать в хорошем растворителе такую критически разветвленную сетку до плотной упаковки, следует приложить давление

$$\hat{\pi} = T\rho_6(B_6\rho_6 - \hat{\tau}_r) \approx T\rho_6 \approx T\xi^{d-4} \quad (7)$$

Число звеньев блоба g определяет среднюю длину $l_e \approx g^{1/2}$ той части ЭАЦ, которая входит в состав этого блоба. Поэтому каждая ЭАЦ содержит $\hat{L}_e \approx \hat{\tau}^{-1}$ блобов

$$L_e = L_e/l_e \approx (l_0/g)^{1/2} \quad (8)$$

При $\hat{\tau} \approx 1$ и $\hat{\tau} \ll 1$ из соотношения (8) следует соответственно $L_e \approx 1$ и $L_e \gg 1$, что отражено на рис. 1.

Для полного скейлингового описания набухания сеток остается привести зависимости, связывающие характеристики отдельного блоба g и ξ с параметрами геля a, B, ρ ($u=B/a^d$ и $\Phi=\rho a^d$)

$$g \approx u^{m_1} \Phi^{n_1}, \quad m_1 = \frac{2d}{4-3d}, \quad n_1 = \frac{2(d+2)}{4-3d} \quad (9)$$

$$\xi \approx au^{m_2} \Phi^{n_2}, \quad m_2 = \frac{2}{4-3d}, \quad n_2 = \frac{5}{4-3d} \quad (10)$$

Эти формулы следуют непосредственно из уравнений

$$g \approx \rho \xi^d, \quad \xi \approx au^{1/(d+2)} g^{1/2}, \quad v = \frac{5}{2(d+2)}, \quad (11)$$

первое из которых отражает равенство плотностей звеньев блоба и всей системы, а второе получено [10] путем рассмотрения в рамках приближения Флори набухания случайно разветвленной древообразной молекулы полимера с числом звеньев g .

Минимально возможная плотность геля ρ^* достигается при его свободном набухании. Ее значение

$$\Phi^* = \rho^* a^d \approx u^m \cdot \tau^s, \quad m_3 = -d/(d+2), \quad s = (3d-4)/(d+2) \quad (12)$$

находится из выражения (9) при условии $g \approx l_0 \approx \tau^{-2}$, когда каждая ЭАЦ содержит, согласно соотношению (8), единственный блоб. Формула (12), являющаяся аналогом известной теоремы Флори о гелях [1, с. 172], соответствует тому, что при свободном набухании автоматически устанавливается концентрация звеньев, отвечающая порогу перекрывания одиночных случайно разветвленных молекул с числом звеньев $g \approx l_0$ [11]. В случае сильно ограниченного набухания $\Phi \ll \Phi^* \ll 1$ осмотическое давление рассматриваемого геля не зависит от его топологии (т. е. параметра τ) и определяется при заданном u лишь плотностью в соответствии с уравнениями (7) и (10)

$$\pi a^d \approx Tu^{m_4} \Phi^{n_4}, \quad m_4 = \frac{2d}{3d-4}, \quad n_4 = \frac{5d}{3d-4} \quad (13)$$

Переходя к рассмотрению набухания сеток второго типа, следует вместо звена взять в качестве структурной единицы, из которых форми-

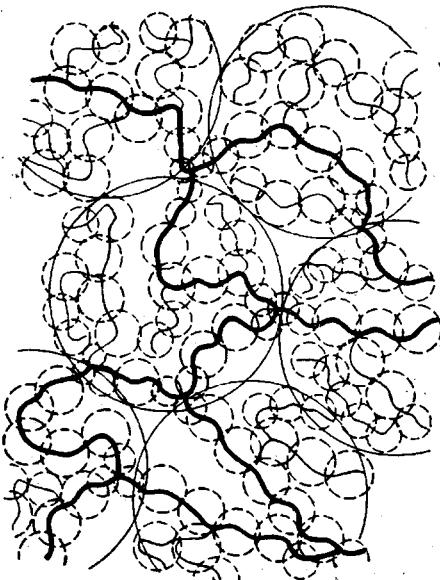


Рис. 2

Рис. 2. Скейлингова картина набухания критически разветвленных сеток второго типа

Рис. 3. Скейлингова картина де Женна свободного набухания идеальных сеток

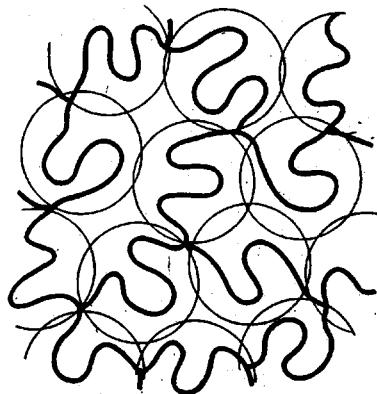


Рис. 3

руются блобы, отдельную набухшую линейную цепочку. Воспользовавшись методом Флори [10], найдем радиус такого блоба $R \approx \xi$ из условия минимума по R его свободной энергии

$$\frac{F_6(R)}{T} = \frac{R^2}{(aN^v g^{v_n})^2} + B \frac{(N g_n)^2}{R^d} \quad (14)$$

Подобная минимизация вместе с обобщающим первое из соотношений (11) выражением дает систему двух уравнений

$$N g_n \approx \rho \xi^d, \quad \xi \approx a u^{1/(d+2)} g_n^v N^{v_n} \quad \text{при } v_n = \frac{3}{d+2}, \quad (15)$$

позволяющих получить скейлинговы выражения для числа линейных цепочек g_n в блобе и его размера ξ

$$g_n \approx u^{m_1} \Phi^{n_1} N^{q_1}, \quad q_1 = \frac{dv_n - 1}{1 - d_v} = -\frac{4(d-1)}{3d-4} \quad (16)$$

$$\xi \approx a u^{m_2} \Phi^{n_2} N^{q_2}, \quad q_2 = \frac{v_n - v}{1 - d_v} = -\frac{1}{3d-4} \quad (17)$$

(18)

$$m_1 = \frac{d}{(d+2)(1-d_v)}, \quad n_1 = \frac{1}{1-d_v}, \quad m_2 = \frac{1}{(d+2)(1-d_v)}, \quad n_2 = \frac{v}{1-d_v}$$

Положив $g_n \approx \tau^{-2}$ в формуле (16), получим обобщение выражения (12)

$$\Phi^* \approx u^m \tau^s N^{q_1}, \quad m_1 = -d/(d+2) \quad (19)$$

$$s = 2(dv - 1), \quad q_1 = 1 - dv_n = -2(d-1)/(d+2), \quad (20)$$

а подстановка выражения (17) для ξ в формулу (7) дает зависимость ξ от плотности сеток второго типа

$$\pi a^d \approx T u^m \Phi^n N^{q_1}, \quad m_1 = d/(d+2) (dv - 1) \quad (21)$$

$$n_1 = \frac{dv}{dv - 1}, \quad q_1 = \frac{d(v_n - v)}{dv - 1} = \frac{d}{3d-4} \quad (22)$$

Полученные формулы (16)–(22) приводят в частных случаях $\tau \approx 1$ или $N \approx 1$ соответственно к известным результатам Флори – де Женна для

идеальных сеток [1] или к выражениям (9), (10), (12), (13), описывающим набухание сеток второго типа. Рассмотрим теперь изменение скейлинговой картины набухания геля при $\tau \ll 1$, $N \gg 1$ по мере его всестороннего сжатия.

Здесь при увеличении Φ имеются две характерные области универсального поведения. В первой из них $\Phi^* \ll \Phi \ll \Phi_{\text{л}}^*$, где справедливы формулы (16)–(22), гель представляет собой набор плотно упакованных разветвленных блобов, каждый из которых сам представляет собой разбавленный раствор клубков набухших линейных цепочек (рис. 2). По мере сжатия геля их размеры не меняются, а происходит уменьшение размера блобов и увеличение их концентрации. Наконец, при значении плотности $\Phi \approx \Phi_{\text{л}}^* \approx u^{m_3} N^{q_3}$ число цепей в блобе $g_{\text{л}}$ (уравнение (16)) становится порядка единицы.

При дальнейшем сжатии геля в области $\Phi_{\text{л}}^* \ll \Phi \ll 1$ рассмотренные выше «разветвленные» блобы исчезают, а на смену им появляются «линейные» блобы де Женна [1, с. 86], плотно упакованный набор которых представляет собой скейлинговую картину такой набухшей сетки (рис. 3). В этой второй области универсальности химические сшивки между цепями никак не проявляются и поведение геля аналогично просто их полуразбавленному раствору. Известные в этом случае формулы для числа звеньев $g = -Ng_{\text{л}}$ в таком линейном блобе и его размера ξ получаются из формул (16), (17), если положить $v = v_{\text{л}}$. При этом соотношение (21) перейдет в случае $d=3$, как и должно быть, в известный закон де Клаузо [1, с. 84]. Нетрудно также убедиться, что переход к нему действительно происходит непрерывным образом при $\Phi \approx \Phi_{\text{л}}^*$ на поверхности кроссовера между двумя областями универсальности, которая получается из выражения (16) при $g_{\text{л}} \approx 1$.

В случае набухания идеальных сеток отсутствует первая область (разветвленных блобов), а при набухании сеток первого типа, естественно, не реализуется вторая область (линейных блобов). Описанная выше картина соответствует случаю, когда во всем диапазоне изменения плотности Φ система описывается скейлинговыми законами. В действительности, однако, возможны ситуации, когда при увеличении Φ скейлинговые закономерности сменяются теорией ССП.

Области применимости ССП и скейлинга. Для сеток первого типа неравенство (4) никогда не выполняется, что легко заметить из выражения

$$\kappa \approx \Phi^{-1} (\xi/a)^{4-d} = u^{(d-4)/4} \Phi^{(d-8)/4}, \quad (23)$$

полученного с помощью формулы (3). Следовательно, для описания набухания таких сеток всегда необходимо пользоваться развитым выше скейлинговым подходом.

При рассмотрении набухания сеток второго типа важную роль играет параметр $N^* \approx u^{2/(d-4)}$, определяющий характерное число N^* звеньев цепочки, начиная с которого в ней проявляются эффекты исключенного объема. Приведенная связь между N^* и u получается из условия $z=1$, где $z = uN^{(4-d)/2}$ – известный параметр теории возмущений для линейных цепочек [6]. Вначале рассмотрим наиболее интересный случай $u \ll 1$, $N^* \gg 1$ близости системы к θ -условиям, где физическая картина набухания геля будет зависеть от соотношения величин N и N^* .

Для сеток с достаточно короткими цепями $N \ll N^*$ параметр κ записется в виде

$$\kappa \approx u^{(d-4)/4} \Phi^{(d-8)/4} N^{-d/4} \quad (24)$$

Чтобы показать это, следует заменить B , a и ρ в определениях (3), (4) и (11) ξ , κ и g соответствующими величинами

$$B_{\text{л}} = BN^2, R_{\text{л}} = aN^{q_3}, \rho_{\text{л}} = \rho/N \quad (25)$$

для новых структурных единиц – цепочек, а также использовать первое из соотношений (15). Для нахождения величины $B_{\text{л}}$ (25) можно воспользоваться инвариантностью параметра z цепочки полной длины gN отно-

сительно выбора структурных единиц

$$z = B(gN)^{(4-d)/2}/a^d = B_n g^{(4-d)/d}/R_n^d \quad (26)$$

Сравнение выражения (24) с (23) показывает, что с увеличением числа N звеньев в цепочках возрастает степень экранирования ими объемных взаимодействий.

Этот эффект приводит к тому, что в достаточно концентрированных системах $\Phi \gg \Phi^* \approx u^{(d-2)/(4-d)}$ при $d=3$ существует диапазон $N^* \gg N \gg N^{**} \approx u^{(d-4)/d} \Phi^{(d-8)/d}$, в котором флуктуации плотности практически несущественны, и можно пользоваться представлениями о ССП. При этом для сеток с $N^{**} \ll N \ll N^* \approx u^{-1} \Phi^{-1}$ (N_n^* находится из условия $\xi \approx R_n$) справедлива теория ССП, описываемая соотношениями (2), (3), (25), а в случае $N_n^* \ll N \ll N^*$ имеем известную картину гауссовых блобов в полуразбавленном растворе линейных полимеров [1, с. 132; 12].

При малой концентрации $\Phi \ll \Phi^*$ скейлинговая теория описывает набухание любых сеток с $N \ll N^*$, поскольку для них условие (4) применимости ССП при этих Φ не выполняется. Сетки с $N \gg N^*$ рассматриваются ниже с помощью иного подхода.

Так, в рамках скейлингового рассмотрения можно сформулировать независимый от традиционного условия Гинзбурга – Ландау $\kappa \ll 1$ критерий применимости концепции блобов, лежащий в основе этого рассмотрения. Таким критерием является большая по сравнению с T величина свободной энергии одного блоба F_6 . Только в этом случае блобы можно рассматривать в качестве элементарных статистических единиц. В рамках теории Флори величина F_6 , определяемая выражением (14), взятым в точке его минимума, с учетом формулы (16) имеет вид

$$F_6 \approx T(N^{**}/N)^{d/(3d-4)}, \quad (27)$$

справедливый при любом соотношении между N и N^* . Как следует из выражения (27), критерий $F_6 \gg T$ согласуется с условием $\kappa \ll 1$ применимости теории ССП.

Формулу (27) при $g_n \gg 1$, где g_n определено выражением (16), можно представить в ином виде

$$F_6 \approx T(g_n/g_n^*)^{(8-d)/2(d+2)}, \quad g_n^* \approx (N^*/N)^{2(4-d)/(8-d)} \quad (28)$$

При набухании сеток в атермическом растворителе $u \approx 1$ в случае $d < 4$ имеем $N^* \approx 1$, $g_n^* \ll 1$ и, согласно формуле (28), $F_6 \gg T$. Следовательно, здесь всегда следует пользоваться результатами приведенного выше скейлингового рассмотрения. При ухудшении качества растворителя $u \ll 1$, как и выше, следует отдельно рассматривать два случая $N \gg N^*$ и $N \ll N^*$. При $N \gg N^*$, согласно формуле (28), величина $g_n^* \ll 1$, т. е. набухание описывается скейлинговой картиной. В обратном случае $N \ll N^*$ ($g_n^* \gg 1$) ей отвечают только гели с $g_n^* \ll g_n$ ($\Phi \ll \Phi^*$), в то время как при выполнении формального неравенства $g_n \ll g_n^*$ (когда $\Phi \gg \Phi^*$) набухание описывается теорией ССП.

Уточненный скейлинг. Рассмотренная выше простая скейлинговая картина набухания полимерных сеток, полученная в рамках подхода Флори, качественно согласуется с результатами строгого ренорм-группового расчета [2]. Различие заключается лишь в несовпадении численных значений некоторых критических индексов (m_i, n_i, q_i, s). Это отличие можно устраниТЬ путем элементарной модификации формул, связывающих размер блоба ξ с параметрами u, g и g_n . Все остальные промежуточные формулы остаются при этом неизменными. Для простоты далее ограничимся практическими наиболее важным случаем $d=3$.

Для сеток первого типа вместо второго соотношения (11) можно использовать аналогичное выражение [13]

$$\xi \approx a(B/a^3)^{0.16} g^{0.45} \quad (29)$$

Переходя к рассмотрению сеток первого типа, вместо второго, из соот-

ионений (15) следует воспользоваться выражением

$$\xi \approx R_n (B_n/R_n^3)^{0.16} g_n^{0.45}, \quad (30)$$

полученным путем замены в выражении (29) параметров звена a , B и g на соответствующие параметры R_n , B_n и g_n цепочки. Выражения для B_n и R_n будут различны для коротких $N \ll N^*$ и длинных $N \gg N^*$ цепочек. В первом случае они даются выражением (25), а во втором соотношениями

$$B_n \approx R_n^3, \quad R_n \approx a (B/a^3)^{0.2} N^{0.6} \quad (31)$$

Первое из них отвечает второму вириальному коэффициенту раствора твердых шаров, радиус которых равен размеру R_n изолированной цепочки в хорошем растворителе [1, 14].

В заключение приведем для сравнения численные значения критических индексов, полученных в рамках подхода Флори (первая строка) и уточненного скейлинга: для сеток второго типа с $N \gg N^*$ (вторая строка) и для сеток второго типа с $N \ll N^*$ и первого типа (третья строка).

m_1	n_1	q_1	m_2	n_2	q_2	m_3	s	q_3	m_4	n_4	q_4
-1,2	-2,0	-1,6	-0,4	-1,0	-0,2	-0,6	1,0	-0,8	1,2	3,0	0,6
-1,7	-2,9	-2,3	-0,6	-1,3	-0,4	-0,6	0,7	-0,8	1,7	3,9	1,3
-1,4	-2,9	-2,1	-0,5	-1,3	-0,4	-0,5	0,7	-0,7	1,4	3,9	1,1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Женн П. // Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
2. Панюков С. В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1988. Т. 94. № 5. С. 116.
3. Кучанов С. И. // Процессы студнеобразования в полимерных системах. Ч. 1. Саратов, 1985. С. 61.
4. Панюков С. В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1986. Т. 90. № 1. С. 169.
5. Kuchanov S. I., Korolev S. V., Panyukov S. V. // Advances Chem. Phys. 1988. V. 72. P. 115.
6. Либшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
7. Burchard W., Kajiwara K., Gordon M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 2. P. 642.
8. Dobson G. R., Gordon M. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 705.
9. Паташинский А. З., Покровский В. Л. // Флуктуационная теория фазовых переходов. М., 1982. 381 с.
10. Isaacson J., Lubensky T. C. // J. Phys. Lettres. 1980. V. 41. № 10. P. 469.
11. Панюков С. В. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 11. С. 472.
12. Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарiban A. A. // Структура растворов полимеров. Скейлинг и моделирование на ЭВМ. Пущино, 1981.
13. Панюков С. В., Кучанов С. И. // Тез. докл. конф. «Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров». Эвенкинград, 1988. С. 12.
14. Flory P. // Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1971.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22.12.88

S. V. Panyukov, S. I. Kuchanov

SCALING PICTURE OF SWELLING OF POLYMER NETWORKS

Summary

The character of swelling of network polymers obtained as a result of branched polycondensation or crosslinking of linear chains via end groups has been analysed in details in the framework of the scaling theory. The limits of applicability of various theories describing swelling of networks were found and the theoretical dependences of the degree of equilibrium swelling and osmotic pressure of the network on its density and parameters characterizing its topology and thermodynamic quality of a solvent were derived.