

УДК 541.64:532.73

© 1990 г. А. М. Ельяшевич, И. Я. Ладыжинский

НАБУХАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВБЛИЗИ ГЕЛЬ-ТОЧКИ

Развита теория набухания разветвленных полимеров (полимерных кластеров и макроскопических гелей), синтез которых остановлен вблизи гель-точки. Теория основывается на свойстве фрактальности, отличающем структуры, синтезируемые вблизи гель-точки. Установлена связь между показателями степенных зависимостей размеров разветвленных полимеров от ММ для структур, находящихся в условиях синтеза, и тех же структур, набухших в избытке хорошего и θ -растворителей. Гели вблизи гель-точки способны очень сильно набухать в избытке растворителя. Обсуждена зависимость степени набухания таких гелей от степени конверсии.

Общие закономерности процессов синтеза разветвленных полимеров хорошо изучены [1, 2]. Если исходные структурные единицы (мономеры, олигомеры или линейные макромолекулы) случайно образуют друг с другом связи и функциональность некоторой доли единиц больше двух, то в реакционной смеси образуются разветвленные полимерные кластеры. Средние размеры кластеров увеличиваются по мере роста доли прореагировавших функциональных групп (степени конверсии) P , и при определенном критическом значении $P=P_c$ (гель-точке) один из кластеров пронизывает макроскопический объем реакционной смеси и образует гель. Радиус корреляции ξ плотности единиц, принадлежащих одному кластеру, растет при $P \rightarrow P_c$ ($P < P_c$, $P > P_c$) по степенному закону [2]

$$\xi \sim a |P - P_c|^{-v}, \quad (1)$$

где a — порядка размера исходной структурной единицы. Сравнительно недавно было установлено, что структура кластеров и гелей, образующихся при $P \rightarrow P_c$, в интервале масштабов $a \ll R \ll \xi$ является пространственно самоподобной, или фрактальной [3]. Это свойство подтверждается расчетами на ЭВМ и экспериментальными данными и согласуется с современными представлениями о гелеобразовании как о критическом явлении [4, 5].

Цель настоящей работы — анализ набухания полимерных кластеров и гелей, синтезированных вблизи гель-точки, на основе описанных в литературе моделей их фрактальной структуры. Модель фрактальной структуры полимера определяется способом синтеза; названия таких моделей приведены в табл. 1, там же дана информация об отношении моделей к реальным процессам синтеза. Следствие фрактальности — степенная зависимость различных характеристик структуры от размера. Показатели степени этих зависимостей суть фрактальные индексы; значения некоторых индексов представлены в табл. 1 (по литературным данным), определения индексов даны ниже. Приведенные в табл. 1 значения индексов характеризуют структуры кластеров и гелей в условиях синтеза, где все компоненты реакционной смеси контактируют и объемные взаимодействия существенно экранируются [6]. В разбавленном растворе кластеров и в отмытом от золя и окруженном растворителем геле экранировка объемных взаимодействий уменьшается, полимерные структуры набухают, и значения индексов в общем случае изменяются. Далее будет показано, как от значений, характеризующих структуры в условиях синтеза — индексы d_1 , d_{bb} , x табл. 1 — перейти к значениям, характеризующим набухшие поли-

Таблица 1

Индексы, характеризующие структуры кластеров и гелей в условиях синтеза
 (Размерность пространства $d=3$)

Модель	d_f^* (3) *	d_{bb}^* (4) *	x (5) *
Флори – Штокмайера	4	2	2
Перколяции	$2,53 \pm 0,02$ [9]	$1,74 \pm 0,04$ [10]	$2,2 \pm 0,1$ [11]
Кинетического гелеобразования	$2,34 \pm 0,12$ [14]	$2,22 \pm 0,1$ [14]	$2,36 \pm 0,1$ [15]
Решеточных зверей	2 [17]	$1,38 \pm 0,1$ [18]	$1,38 \pm 0,1$ [18]
Модель	v (4) *	δ (7) *	
Флори – Штокмаайра	1/2	1	
Перколяции	$0,88 \pm 0,02$ [9]	$0,44 \pm 0,01$ [9]	
Кинетического гелеобразования	$0,82 \pm 0,07$ [14]	$0,40 \pm 0,05$ [14]	
Решеточных зверей	–	–	

* Формула определяющая индекс.

мерные структуры – соответствующие индексы будем обозначать d_f^* , d_{bb}^* , x^* . Таким образом, вычислим индексы d_f^* фрактальных размерностей набухших полимерных структур, непосредственно измеряемые методами рассения нейтронов [7] и светорассеяния [8]. В последнем разделе вычисленные значения d_f^* будут использованы для определения зависимости степени набухания гелей от степени конверсии.

Модель Флори – Штокмайера [1] и модель перколяции [2, 9–11] описывают результат обратимого равновесного спшивания структурных единиц. Если структурными единицами являются линейные макромолекулы степени полимеризации $N \gg 1$ и выполняется неравенство

$$N|(P-P_c)/P_c|^3 \gg 1, \quad (2)$$

то справедлива модель Флори – Штокмайера; если выполняется обратное неравенство, то справедлива модель перколяции [2, 12]. Модель кинетического гелеобразования имитирует необратимую кинетику роста, спшивания и обрыва цепей при радикальной сополимеризации мономеров, часть которых имеет функциональность >2 [13–15]. Модель решеточных зверей отвечает модели перколяции в пределе бесконечно малых концентраций [16].

Приведем теперь определения фрактальных индексов d_f , d_{bb} , x (соответственно d_f^* , d_{bb}^* , x^* для набухших структур). Вырежем в фрактальной структуре кубик с размером ребра R , пусть в нем окажется масса M структурных единиц ($M \neq 0$); усредним M по различным кубикам с данным R . Зависимость получаемой величины от размера R определяется индексом фрактальной размерности структуры d_f , не совпадающим с размерностью пространства d

$$M \sim R^{d_f} \quad (3)$$

Будем считать структурные единицы в кубике проводящими, приложим к двум противоположным граням кубика разность потенциалов и, проследив за ходом тока по структуре, выделим проводящий скелет размера R – по нему ток идет с грани на грань, и прикрепленные к скелету мертвые концы меньших размеров – по ним ток не идет. Фрактальные характеристики мертвых концов не отличаются от фрактальных характеристик структуры, скелет же имеет фрактальную размерность d_{bb} , связывающую массу скелета M_{bb} с размером R

$$M_{bb} \sim R^{d_{bb}} \quad (4)$$

в общем случае отличную от d_f . Зависимость электрического сопротивления скелета ρ от размера R определяется индексом x

$$\rho \sim R^x \quad (5)$$

Индекс v определяется формулой (1) для корреляционного радиуса ξ , ограничивающего размеры, на которых структура кластеров и гелей имеет фрактальные свойства. Для размеров $R > \xi$ формулы (3)–(5) несправедливы. В частности, структура гелей на $R > \xi$ складывается из ячеек объема ξ^3 , и вместо выражения (3) имеем $M \sim R^d$. При анализе набухания гелей потребуется учесть отличие строения ячеек в

Таблица 2

**Фрактальные размерности набухших полимерных структур d_f^H
(Размерность пространства $d=3$)**

Модель	Точное решение, хороший раствори- тель	Настоящая работа, формулы (12)		Эксперимент	
		хороший растворитель	θ -раствори- тель	хороший растворитель	θ -растворитель
Решеточных зверей	2 [17]	$2,1 \pm 0,1$	$2,37 \pm 0,1$	—	—
Флори – Штокмайера	—	$5/2$	$8/3$	—	—
Переколяции	—	$1,95 \pm 0,05$	$2,53 \pm 0,03$	$1,98 \pm 0,03$ [7]	$2,45 \pm 0,25$ [8]
Кинетического гелеобразования	—	$1,7 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	—	—

разных моделях. В модели Флори – Штокмайера (случай выполнения неравенства (2)) ячейка геля состоит из

$$n \sim N^{\frac{1}{d}} ((P - P_c)/P_c)^{\frac{1}{\beta}} \gg 1 \quad (6)$$

почти несвязанных фрактальных кластеров, каждый из которых представляет собой скелет размера ξ с мертвыми концами, в моделях переколяции и кинетического гелеобразования ячейка геля состоит из одного фрактального кластера [19].

Индекс β определяет зависимость доли G структурных единиц реакционной смеси, входящих в гель, от степени конверсии при $P \rightarrow P_c$

$$G \sim (P - P_c)^\beta \quad (7)$$

Вычисление индексов фрактальной размерности набухших полимерных структур d_f^H . Сначала определим место этих вычислений среди известных работ. Точное решение получено лишь для модели решеточных зверей: $d_f^H = d_f = 2$ [17, 21]. Для моделей переколяции и Флори – Штокмайера строгий полевой метод позволил получить решение только в однопетлевом приближении [20, 21]. Наш метод не является строгим, но он позволяет просто и одинаковым для любых моделей фрактальной структуры образом вычислить значения d_f^H , d_{bb}^H , x^H через d_f , d_{bb} , x , как для случая сильных объемных взаимодействий (хороший растворитель), так и для случая компенсации парных взаимодействий (θ -растворитель). Метод представляет собой развитие схемы Флори, описывающей набухание линейного полимера, на случай набухания разветвленных фрактальных полимеров. Схема Флори состоит в минимизации свободной энергии, записанной в виде суммы $F_{el} + F_{int}$, где F_{el} – свободная энергия растяжения без учета объемных взаимодействий, F_{int} – свободная энергия объемных взаимодействий в приближении среднего поля [2]. Известно, что ошибка, к которой приводит схема, очень мала для линейного полимера, что, конечно, не гарантирует малость ошибки во всех случаях; однако для структуры решеточных зверей наш метод дает значение d_f^H , отличающееся от точного также не больше, чем на величину погрешности (табл. 2). После этих замечаний перейдем к вычислениям.

Начнем с утверждения, что заключенная внутри кубика размера R фрактальная структура может быть разделена на скелеты с размерами $r \leq R$. Действительно, выделим в кубике скелет размера R и мертвые концы. Каждый из мертвых концов можно заключить в кубик соответствующего размера $r < R$ и выделить в нем в свою очередь скелет и мертвые концы, и т. д. Для нахождения функции распределения скелетов по размерам в условиях синтеза $g(r)$ пишем¹

$$\int_0^R g(r) r^{d_{bb}} dr \sim R^{d_f}$$

$(r^{d_{bb}}$ – масса скелета с размером r , R^{d_f} – масса всех скелетов, на которые

¹ Разделение на скелеты ограничено снизу масштабом $\sim a$ (формула (1)). Записываемые скейлинговые соотношения отвечают асимптотике R и $r \gg a$, оправданной в пределе $P \rightarrow P_c$.

разбивается кубик), откуда

$$g(r) \sim r^{d_f - d_{bb} - 1} \quad (8)$$

В набухшей структуре размер выделенного скелета станет равным r_h , а размер кубика — R_h , где r_h и R_h — степенные функции с одним показателем величин r и R . Из условия одинаковости массы структуры в набухшем и ненабухшем кубиках $M \sim R_h^{d_f} \sim R^{d_f}$ имеем

$$R_h \sim R^{d_f/d_f^H}, \quad r_h \sim r^{d_f/d_f^H} \quad (9)$$

Теперь сконструируем степенные выражения $F_{el}(R)$ и $F_{int}(R)$ для кубика в набухшем состоянии. Свободная энергия $f_{el}(r)$ растяжения скелета (с размером r в ненабухшем состоянии) как соединения большого числа структурных единиц, без учета объемных взаимодействий сводится к идеальной энтропийной упругости: $f_{el}(r) \sim k(r)r_h^2$, где коэффициент $k(r)$ обратно пропорционален электрическому сопротивлению $\rho(r)$ скелета [2, 22] (не проявляющие энтропийной упругости полимеры практически не способны к набуханию и не рассматриваются). Используя для ρ и r_h выражения (5) и (9), получим

$$F_{el}(R) \sim \int_0^R g(r) f_{el}(r) dr \sim R^{d_f - d_{bb} - x + 2d_f/d_f^H} \quad (10)$$

Свободная энергия $F_{int}(R)$ объемных взаимодействий в приближении среднего поля имеет в хорошем растворителе порядок Mc и в θ -растворителе порядок Mc^2 , где $M \sim R^{d_f}$ и $c = M/(R_h)^d$, откуда

$$F_{int}(R) \sim \begin{cases} R^{2d_f - dd_f/d_f^H} & (\text{хороший растворитель}) \\ R^{3d_f - 2dd_f/d_f^H} & (\theta\text{-растворитель}) \end{cases} \quad (11)$$

Минимум суммы $F_{el}(R) + F_{int}(R)$ достигается при равенстве показателей степени в формулах (10) и (11); это условие дает фрактальную размерность набухшей структуры d_f^H :

$$d_f^H/d_f = \begin{cases} \frac{d+2}{d_f + d_{bb} + x} & (\text{хороший растворитель}) \\ \frac{2d+2}{2d_f + d_{bb} + x} & (\theta\text{-растворитель}) \end{cases} \quad (12)$$

Записывая для массы и сопротивления скелета $M_{bb} \sim R^{d_{bb}} \sim R_h^{d_{bb}^H}$, $\rho \sim R^x \sim R_h^{x_H}$, и используя соотношения (9), имеем

$$d_{bb}^H = d_{bb}(d_f^H/d_f), \quad x^H = x(d_f^H/d_f) \quad (13)$$

Экспериментальных данных по определению d_f^H полимерных структур, синтезированных вблизи гель-точки, недостаточно. Описание двух разных полимеров и процессов синтеза, приведенное в работах [7] и [8], позволяет их отнести (в ряду обсуждаемых моделей) к модели переколяции. Значения d_f^H , измеренные в работах [7] и [8] разными методами, согласуются с вычисленными нами (табл. 2).

Зависимость набухания гелей от степени конверсии. Пусть реакция синтеза остановлена при $P > P_c$ вблизи гель-точки P_c , из реакционной смеси вымыт золь, и гель окружен избытком растворителя. Набухание макроскопического геля определяется набуханием ячейки, имевшей в условиях синтеза размер ξ . Применяя соотношение (9) к набуханию фрактальной структуры размера ξ и используя формулу (1), имеем для линейной степени набухания α

$$\alpha = \frac{R_h}{R} \Big|_{R=\xi} \sim \xi^{d_f/d_f^H - 1} \sim (P - P_c)^{-v(d_f/d_f^H - 1)} \quad (14)$$

Таблица 3

Показатели в формулах (17) для зависимости набухания α_b высушенных гелей от $P - P_c$ и G

Модель	$P - P_c$	G	$P - P_c$	G
	хороший растворитель	θ -растворитель		
Флори – Штокмайера	-0,13	-0,13	-0,08	-0,08
Перколяции	-0,4±0,04	-0,9±0,06	-0,15±0,01	-0,33±0,01
Кинетического гелеобразования	-0,45±0,01	-1,1±0,02	-0,26±0,03	-0,65±0,05

Непосредственно формула (14) применима к гелям, отвечающим моделям перколяции и кинетического гелеобразования, ячейка которых состоит из одного фрактального кластера. Модель геля Флори – Штокмайера предсказывает вложение в ячейку n почти несвязанных фрактальных кластеров, где n определяется формулой (6) [19]; кластеры не содержат циклов размером меньше ξ , и поэтому топологически не зацеплены. В работе [6] высказано предположение, что в избытке растворителя вложение кластеров практически исчезает. Этот процесс дает дополнительный множитель $n^{1/2}$ в степень набухания α и, согласно формуле (6), множитель $(P - P_c)^{1/2}$ в зависимость α от $P - P_c$. С учетом этого общий вид зависимости линейной степени набухания геля от степени конверсии можно записать следующим образом:

$$\alpha \sim (P - P_c)^{-v(d_f/d_f^H-1)+\Delta}, \quad (15)$$

где $\Delta = \begin{cases} 0 & \text{(модель перколяции и кинетического гелеобразования)} \\ 1/2 & \text{(модель Флори – Штокмайера)} \end{cases}$

Экспериментально может оказаться удобнее определять не $P - P_c$, а отвечающую ей долю геля в реакционной смеси G . Используя для G формулу (7), имеем

$$\alpha \sim G^{1/\beta[-v(d_f/d_f^H-1)+\Delta]} \quad (16)$$

Формулы (15), (16) дают степень набухания геля по отношению к его размерам в условиях синтеза. Чтобы написать степень набухания α_b по отношению к размерам геля, высушенного после отмычки золя, нужно добавить в формулы (15), (16) множитель G^{-n_b} :

$$\alpha_b \sim G^{1/\beta[-v(d_f/d_f^H-1)+\Delta]-1/n_b} \sim (P - P_c)^{-v(d_f/d_f^H-1)+\Delta-\beta/3} \quad (17)$$

Формулы (15)–(17) были получены в работе [6], но индексы d_f^n не были вычислены (фактически в работе [6] брали для всех моделей индекс решеточных зверей $d_f^n=2$). Степенные показатели в выражениях (15)–(17) со значениями d_f^n , согласно формулам (12), вычислены выше; показатели, отвечающие формуле (17), представлены в табл. 3. Отрицательные значения показателей отвечают уменьшению набухания α_b при увеличении степени конверсии $P - P_c$ и G .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. 672 p.
2. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
3. Mandelbrot B. B. The Fractal Geometry of Nature. San Francisco, 1982. 460 p.
4. Kinetics of Aggregation and Gelation/Ed. by Family F., Landau D. P. Amsterdam, 1984. 274 p.
5. Фракталы в физике/Под ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. М., 1982. 670 с.
6. Doud M., Bouchaud E., Jannink J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1955.
7. Bouchaud E., Delsanti M., Adam M. // J. Physique. 1986. T. 43. № 8. P. 1273.
8. Leibler L., Shosselet F. // Physics of Finely Divided Matter/Ed. by Boccardo N., Doud M. Berlin, 1985. P. 135.

9. Margolina A., Herrmann H. J., Stauffer D. // Phys. Rev. Letters. 1982. V. 49. № 1. P. 73.
10. Herrman H. J., Landau D. P., Stauffer D. // Phys. Rev. Letters. 1982. V. 49. № 6. P. 412.
11. Derrida B., Stauffer D., Herrmann H. J., Vannimenus J. // Phys. Rev. Letters. 1983. V. 44. № 17. P. 701.
12. De Gennes P. G. /J. Physique. Letters. 1977. T. 38. № 17. P. 355.
13. Manneville P., De Seze L. // Numerical Methods in the Study of Critical Phenomena/Ed. by Dora I., Degmont J., Lacolle B. Berlin, 1981. P. 132.
14. Chabria A., Matthews-Morgan D. P., Landau D. P., Herrman H. J. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 7. P. 4797.
15. Bahadur N., Herrmann H. J., Landau D. P. // J. Phys. A. 1987. V. 20. № 3. P. 147.
16. Lubensky T. C., Isaacson J. // Phys. Rev. A. 1979. V. 20. № 5. P. 2130.
17. Parisy S., Sourlas N. // Phys. Rev. Letters. 1981. V. 46. № 14. P. 871.
18. Havlin S. // Kinetics of Aggregation and Gelation/Ed. by Family F., Landau D. P. Amsterdam. 1984. P. 145.
19. Alexander S. // Physics of Finely Divided Matter/Ed. by Boccardo N., Doud M. Berlin. 1985. P. 162.
20. Панюков С. В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1987. Т. 93. № 4. С. 1454.
21. Панюков С. В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1988. Т. 94. № 5. С. 116.
22. Alexander S. // J. Physique. 1984. T. 45. № 12. P. 1939.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Башкирский государственный
университет

Поступила в редакцию
14.06.89

A. M. Yel'yashevich, I. Ya. Ladyzhinskii

**SWELLING OF BRANCHED POLYMERS AND POLYMER GELS
SYNTHESIZED NEAR THE GEL POINT**

S u m m a r y

The theory of swelling of branched polymers (polymer clusters and macroscopic gels) synthesis of which is stopped near the gel point is proposed. The theory is based on the fractality property characterizing the structures synthesized near the gel point. The relation between indexes of the power dependences of dimensions of branched polymers on MM for structures being in conditions of synthesis and those swelled in the excess of the good and θ -solvents is shown. Near the gel point gels are capable to very strong swelling in the solvent excess. The dependence of the degree of swelling of such gels on the degree of conversion is discussed.