

УДК 541.64:542.92

© 1991 г. А. К. Хитрин

ПРОСТАЯ ТЕОРИЯ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Определена эволюция основных характеристик полимерной сетки в процессе случайного обрыва составляющих ее цепей.

Процесс деструкции полимерного геля принято описывать как обращенный во времени процесс гелеобразования [1]. Действительно, если рассматривать гелеобразование как задачу о переколяции на решетке (в том числе, как это принято в классической теории [2, 3], на решетке типа дерева), то свойства золя и геля определяются лишь числом порванных связей. Такой подход позволяет качественно правильно описать эволюцию ММР золя, возникающего в процессе деструкции сетки [4]. Он также позволяет вычислять и некоторые важные характеристики геля, например, циклический ранг сетки [5]. В процессе деструкции сетки наиболее интересно следить за изменением ее структурных характеристик, таких, как число эластически активных цепей, концентрация узлов, распределение активных цепей по длинам, которые прямо связаны с механическими свойствами образца.

Рассмотрим процесс деструкции сетки, при котором межузловые цепи рвутся статистически независимо с равной вероятностью. В этом приближении структура сетки будет определяться только долей порванных цепей, однако удобнее проводить кинетическое описание, при котором будем считать, что цепи рвутся с постоянной вероятностью обрыва в единицу времени. Это соответствует или сетке, в которой межузловые цепи одинаковы, или обрывам по примыкающим к узлам концам (чтобы не было зависимости вероятности обрыва от длины цепи). Для простоты рассмотрим случай трехфункциональных узлов. Длину цепей будем выражать в количестве составляющих ее исходных или первичных цепей, входящих в скелет. (Образующиеся в процессе деструкции цепи с длиной >1 могут содержать свободно свисающие боковые цепи и «деревья», которые нужно отбросить при определении длины).

На рис. 1 показан результат обрыва одной цепи m . При этом исчезают межузловые цепи с длиной k, l, m, r, s и появляются цепи с длиной $k+l$ и $r+s$. Происходящее можно было бы описать уравнениями типа уравнений коагуляции Смолуховского, однако они сложны для анализа. Вместо этого рассмотрим граф, изображенный на рис. 2. Соответствие с нашей задачей устанавливается следующим образом. Вершины (точки) обозначают исходные первичные цепи, перечеркнутая вершина — оборванную первичную цепь. Ребра (соединительные линии) показывают, что данная пара первичных цепей входит в состав одной межузловой цепи. Таким образом, межузловая цепь длиной n изображается кластером из n неперечеркнутых вершин, соединенных $n-1$ ребром. Обрыву одной первичной цепи соответствует перечеркивание в случайному месте одной цепи вершины (она может принадлежать и кластеру) и проведение двух ребер в случайных независимых незанятых местах; p — доля ребер, q — доля целых вершин. С учетом статистической независимости все характеристики системы могут быть выражены через p и q . Например, числовая доля кластеров размера n или вероятность того, что выбранный кластер имеет размер n

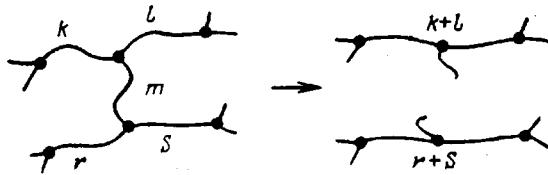


Рис. 1. Схема обрыва и удлинения цепей

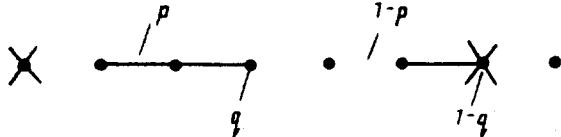


Рис. 2. Граф, отображающий состояние системы

$$c_n = p^{n-1}(1-p) = \frac{1-p}{p} p^n \quad (1)$$

Это выражение представляет собой вероятность того, что кластер имеет размер n и больше — p^{n-1} минус вероятность того, что кластер имеет размер $n+1$ и больше — p^n , или, другими словами, начав с одного из концов мы должны пройти $n-1$ ребро (вероятность p^{n-1}), а на следующем шаге ребро должно отсутствовать (вероятность $(1-p)$). Как и должно быть, $\sum_{n=1}^{\infty} c_n = 1$. Числовая доля кластеров из неперечеркнутых вершин или числовая доля межузловых цепей длины n

$$\tilde{c}_n = c_n q^n / \sum_{n=1}^{\infty} c_n q^n = \frac{1-pq}{pq} (pq)^n \quad (2)$$

Перейдя к безразмерному времени (считая вероятность обрыва первичной цепи в единицу времени равной единице), запишем уравнение для p и q

$$\begin{cases} \frac{dq}{dt} = -q \\ \frac{dp}{dt} = 2m_a, \end{cases} \quad (3)$$

где m_a — массовая доля активных цепей или вероятность того, что случайно выбранная первичная цепь принадлежит скелету активной цепи. Смысл первого уравнения очевиден: оно описывает уменьшение во времени числа целых первичных цепей. Второе уравнение отражает тот факт, что для получения двух удлинений цепей (множитель 2) необходимо, чтобы рвущаяся первичная цепь входила в скелет одной из активных цепей (рис. 1). Вычислим массовую долю активных цепей

$$\begin{aligned} m_a &= q(1-p)^2 + 2q^2p(1-p)^2 + 3q^3p^2(1-p)^2 + \dots \\ &= \frac{(1-p)^2}{p} \sum_{n=1}^{\infty} n(pq)^n = q \frac{(1-p)^2}{(1-pq)^2} \end{aligned} \quad (4)$$

Таким образом, окончательно уравнения (3) можно записать в виде

$$\begin{cases} q = e^{-t} \\ \frac{dp}{dt} = 2q \frac{(1-p)^2}{(1-pq)^2} \end{cases} \quad (5)$$

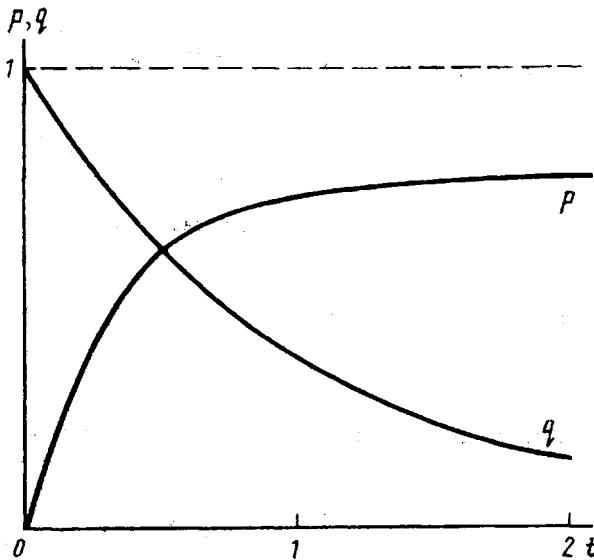


Рис. 3. Зависимости p и q от времени

Зависимости p и q от времени показаны на рис. 3. Интересно, что $p(\infty) < 1$, т. е. процесс удлинения цепей со временем сильно замедляется.

Зная зависимости $p(t)$ и $q(t)$, можно определить эволюцию других характеристик сетки, являющихся функциями p и q . Например, средненесововая длина активных цепей

$$\langle n \rangle_n = \sum_{n=1}^{\infty} n \tilde{c}_n = \frac{1}{1-pq} \quad (6)$$

Средневесовая длина активных цепей

$$\langle n \rangle_w = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \tilde{c}_n / \sum_{n=1}^{\infty} n \tilde{c}_n = \frac{1+pq}{1-pq} \quad (7)$$

Эти величины определены аналогично M_n и M_w полимера.

Согласно классической теории высокомодульности, модуль упругости полимерной сетки в высокомодульном состоянии E пропорционален числу активных цепей (концентрации узлов сетки), т. е.

$$\frac{E(t)}{E_0} = \frac{m_a}{\langle n \rangle_n} = q \frac{(1-p)^2}{1-pq} \quad (8)$$

где E_0 — упругий модуль исходной сетки.

Эта зависимость представлена на рис. 4. Для сравнения штриховой линией показана зависимость $q(t)$. Видно, что модуль упругости уменьшается значительно быстрее, чем число целых первичных цепей. На этом же рисунке приведена зависимость от времени $\langle n \rangle_n$. Довольно неожиданным является то, что средняя длина активных цепей изменяется во времени немонотонно. Вообще максимальное значение $\langle n \rangle_n$ сравнительно невелико, что связано с тем, что более длинные цепи имеют большую вероятность обрыва, так как состоят из большего числа первичных цепей.

Как уже отмечалось, в нашей модели все свойства сетки определяются лишь числом порванных первичных цепей, так что кинетические уравнения (5) носят по сути вспомогательный характер. Выразив время t через q ($q = e^{-t}$), можно считать все величины функциями q — доли целых первичных цепей. Таким образом, описывается не только кинетический процесс деструкции сетки, но и состояние образца с данной глубиной деструкции (например, подвергнутого действию определенной дозы облуче-

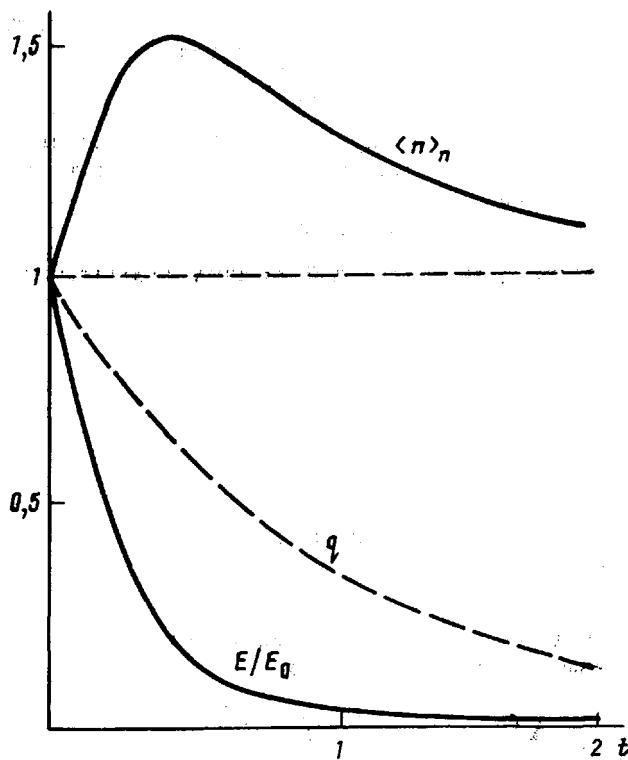


Рис. 4. Временные зависимости $\langle n \rangle_n$, E/E_0 и q

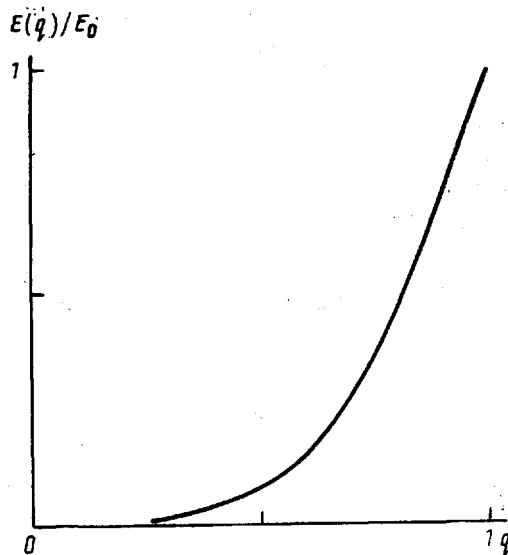


Рис. 5. Зависимость E/E_0 от q

чения). На рис. 5 показана зависимость модуля упругости от доли целых первичных цепей. При $q \approx 1$ модуль изменяется в 3 раза быстрее, чем число целых первичных цепей.

Если в исходной сетке межузловые цепи были распределены по длинам, то можно проследить за изменением функции распределения межузловых цепей по длинам в процессе деструкции (при условии, конечно, что все первичные цепи независимо от длины имели одинаковую вероятность обрыва). Рассмотрим простейший случай экспоненциальной функции распределения для первичных цепей, соответствующий случайному расположению узлов. Действительно, если с вероятностью $\varepsilon \ll 1$ в данном месте

цепи имеется узел, а с вероятностью $(1-\varepsilon)$ – звено цепи, то вероятность того, что межузловая цепь состоит из N звеньев

$$p_1(N) \sim (1-\varepsilon)^N \approx e^{-N\varepsilon} = e^{-N/\langle N \rangle}, \quad (9)$$

где $\langle N \rangle = \varepsilon^{-1}$. Приняв за единицу длины $\langle N \rangle$, обозначим через x длину (ММ) межузловой цепи. Тогда для первичных цепей (нормированная) функция распределения

$$p_1(x) = e^{-x} \quad (10)$$

Для межузловой цепи, состоящей из двух первичных цепей функция распределения по длинам

$$p_2(x) = \int_0^x dx_1 p_1(x_1) p_1(x-x_1) \quad (11)$$

Для суммы n первичных цепей

$$p_n(x) = \int_0^x dx_1 \int_0^{x_1} dx_2 \dots \int_0^{x_{n-1}} dx_n p_1(x-x_1) p_1(x_1-x_2) \dots p_1(x_{n-1}) = \frac{x^{n-1}}{(n-1)!} e^{-x} \quad (12)$$

Отсюда суммарная функция распределения по длинам межузловых цепей может быть представлена как

$$\begin{aligned} p(x) &= \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{c}_n p_n(x) = \frac{1-pq}{pq} e^{-x} \sum_{n=1}^{\infty} (pq)^n \frac{x^{n-1}}{(n-1)!} = \\ &= (1-pq) e^{-x} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(pqx)^{n-1}}{(n-1)!} = (1-pq) e^{-x(1-pq)} = \frac{1}{\langle n \rangle_n} e^{-x/\langle n \rangle_n}, \end{aligned} \quad (13)$$

т. е. функция распределения сохраняя свой вид, просто «растягивается» в $\langle n \rangle_n$ раз.

Естественно, что предлагаемый подход является лишь приближенным решением даже рассмотренной здесь идеализированной задачи. В частности, в нем отсутствует гель-точка q_c и он ничего не говорит о критическом поведении в ее окрестности. Причина этого состоит в том, что показанная на рис. 1 схема удлинения цепей перестает работать при

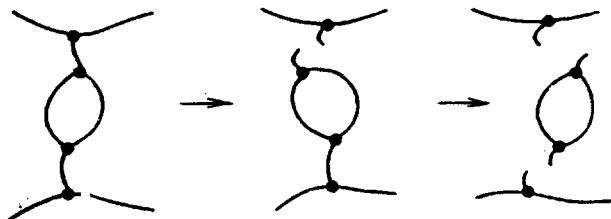


Рис. 6. Образование циклов в золе

образовании циклов в золе. Такой процесс изображен на рис. 6. Он становится существенным при приближении к гель-точке. Неучет циклов делает уровень приближения сходным с тем, какой используется в классической теории гелеобразования, вообще в методах среднего поля, или (применительно к неупорядоченной системе) в методе эффективной среды [6]. Вместе с тем можно ожидать, что данное описание несколько лучше метода эффективной среды, который, например, дал бы линейную зависимость модуля упругости E от q .

Что касается существования гель-точки и поведения в ее окрестности, то упрощенный подход, в котором от структуры исходной сетки

остается только функциональность узлов, не может претендовать на такое описание. Например, сетка с трехфункциональными узлами может быть расположена в виде трехмерной и двумерной структуры, для которых критические значения q_c будут существенно различаться. Таким образом, данное описание применимо выше гель-точки $q > q_c$ при значениях q , не слишком близких к q_c .

Основным приближением, сделанным при постановке задачи, является предположение о статистической независимости обрывов цепей. При деструкции реальных полимерных сеток оно может удовлетворяться в большей или меньшей степени. Наиболее чистым случаем является радиационное разрушение (если не включается радикально-цепной механизм). При термодеструкции может происходить стабилизация или ослабление узлов, примыкающих к оборванным цепям. В нагруженном образце происходит перераспределение напряжений, влияющих на скорость обрывов. Учет таких пространственных корреляций даже без описания критического поведения в окрестности q_c представляет собой довольно сложную задачу (могущую включать в себя описание других критических явлений). Для ее решения необходим метод подсчета числа пространственных конфигураций системы. Один из возможных подходов к решению такой задачи предложен в работе [7].

В заключение автор выражает благодарность Е. В. Деюну, Е. В. Полянчику и Г.И. Сандакову за полезные обсуждения результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bolker H. I., Brenner H. S.* // Science. 1970. V. 170. № 3954. P. 173.
2. *Stockmayer W.* // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 2. P. 45.
3. *Де Жени П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
4. *Argyropoulos D. S., Bolker H. I.* // Makromolek. Chem. 1988. B. 189. № 3. S. 607.
5. *Кучанов С. И., Королев С. В., Панюков С. В.* // Применение теории графов в химии. М., 1988. С. 175.
6. *Займан Дж.* Модели беспорядка. М., 1982. 591 с.
7. *Хитрин А. К.* // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. № 10. С. 3024.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22.01.91

A. K. Khitrin

SIMPLE THEORY OF DEGRADATION OF POLYMER NETWORKS

Summary

Evolution of main characteristics of the polymer network in the course of random rupture of its chains is discussed.