

УДК 541.64:539.199

КОНФОРМАЦИОННАЯ СТАТИСТИКА ЦЕПЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ

© 1993 г. С. В. Панюков

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
117924 Москва, Ленинский пр., 53

Изучена статистика полимерных цепей в деформированных сетках. Такими цепями могут быть отдельные фрагменты сетки, изолированные макромолекулы или цепи полимерного растворителя. Вследствие неоднородности химической структуры сеток изолированные цепи могут быть локализованы в случайно расположенных областях сетки. Приведена теория таких локализованных состояний. На основе развитой теории упругости сильно деформированных сеток рассмотрен эффект ориентационного упорядочения цепей полимерного растворителя. Изучена динамика процессов релаксации в сетках. Показано, что теория находится в согласии с наблюдаемыми в экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов кривыми изоинтенсивности типа "бабочки" и "ромбов".

В последние годы пристальное внимание привлекают к себе резины, гели и расплавы макромолекул, которые имеют одновременно черты, свойственные и твердому телу, и высокомолекулярной жидкости. Такие "мягкие" твердые тела могут испытывать значительные упругие деформации, а присущая полимерам неоднородность химической структуры приводит к появлению в них сильных пространственных неоднородностей.

Физическая картина конформационного упорядочения цепей в таких аморфных веществах тесно связана с явлением локализации в случайной среде, известным из квантовой механики [1]. Локализация полимеров была впервые обнаружена в компьютерных экспериментах [2], в которых цепи моделировались процессом случайного блуждания из l шагов a на решетке с концентрацией v^{-1} непроницаемых препятствий — примесей. Показано, что с ростом l гауссовый размер цепи $R = al^{1/2}$ выходит на асимптотику $R_{\max} \approx a^4/v$, не зависящую от l .

Основные особенности поведения "мягких" твердых телходит естественное объяснение в рамках теории, разработанной в работах [3 - 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Наиболее ярко уникальные свойства "мягких" твердых тел проявляются в экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов. Согласно классическим представлениям, в подвергнутых одностороннему растяжению материалах линии изоинтенсивности должны иметь форму эллипсов. Такие кривые действительно наблюдались на малых временах после мгновенного растяжения полимерных сеток и расплавов [8]. Однако в дальнейшем они трансформировались в кривые типа "бабочки" с максимумом в направлении растяжения сетки (рис. 1а). В работах [9, 10] доказано,

что только часть Ф цепей сетки. Линии изоинтенсивности рассеяния на таких цепях имели форму ромбов (lozenges) (рис. 1б).

Детальная информация о микроскопической структуре "мягких" твердых тел может быть получена введением в них полимерного растворителя — достаточно коротких полимерных цепочек. В работе [11] изучали влияние степени сшивания X сетки на интенсивность рассеяния нейтронов на таких цепочках. При малых X интенсивность оказалась такой же, как и в случае смеси дейтерированых цепей с несшитыми цепями сетки той же плотности. При одностороннем деформировании сетки сигнал существенно увеличивается в направлении, параллельном растяжению, но остается неизменным в перпендикулярном направлении (рис. 2а).

В случае промежуточных X рассеяние в набухшем состоянии сетки больше, чем на смеси несшитых цепей. При растяжении сигнал возрастает в параллельном направлении и уменьшается в перпендикулярном направлении, возвращаясь с увеличением растяжения к своему значению для смеси (рис. 2б).

При больших X рассеяние в набухшем состоянии значительно превышает рассеяние на смеси. В параллельном направлении сигнал не меняется с увеличением растяжения. В перпендикулярном направлении он уменьшается, но не достигает своего значения для смеси (рис. 2в).

СТАТИСТИКА ИЗОЛИРОВАННЫХ ЦЕПЕЙ В СЛУЧАЙНОЙ СРЕДЕ

Стандартный подход к теоретическому описанию неупорядоченных систем основан на замене свободной энергии ее средним по положению примесей значением. Однако вследствие явления перемежаемости (intermittency) [12] свободная

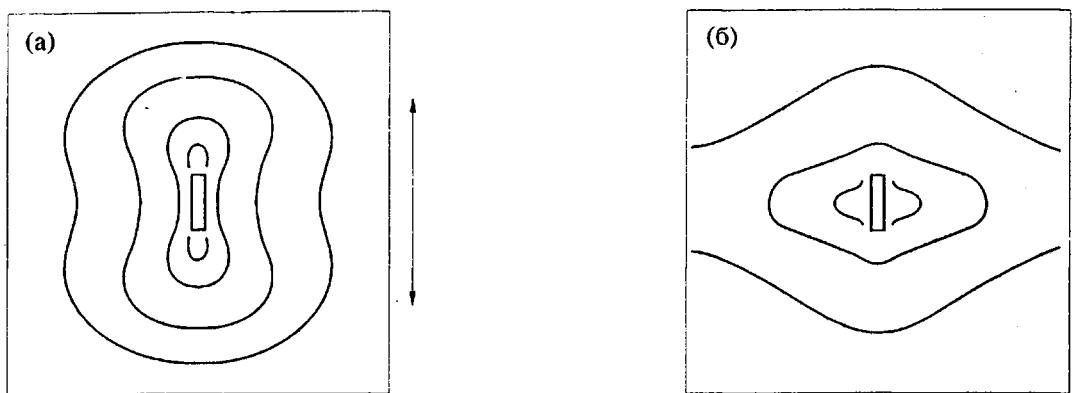


Рис. 1. Кривые изоинтенсивности рассеяния нейтронов на малые волновые векторы \mathbf{q} в сетках, подвергнутых одноосному растяжению, направление которого указано стрелками. а – рассеяние на флуктуациях полной плотности сетки “бабочка”; б – рассеяние на дейтерированных фрагментах цепей сетки “ромб”.

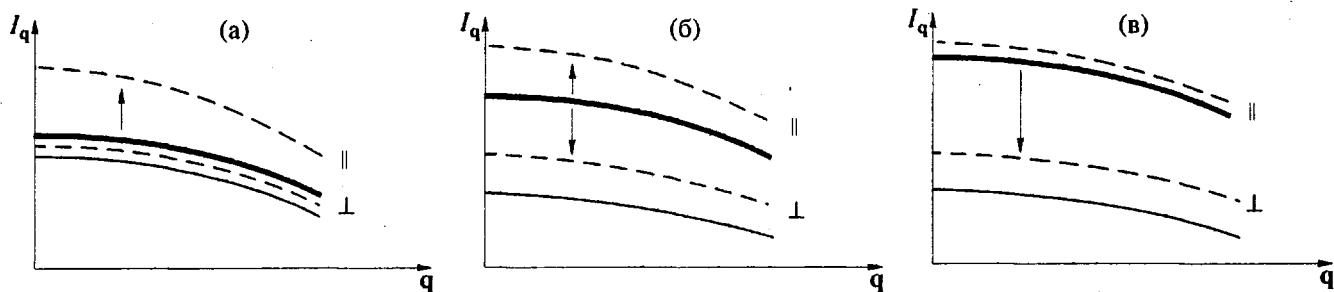


Рис. 2. Зависимость интенсивности I_q рассеяния нейтронов на цепочках полимерного растворителя от величины волнового вектора \mathbf{q} . Сплошная линия – сигнал от смеси цепочек растворителя с несшитыми цепями сетки. Жирная линия – сигнал от цепочек, помещенных в полимерную сетку. Стрелками показано его изменение при одноосном растяжении сетки; в направлении, параллельном (||) и перпендикулярном (⊥) растяжению. а – малая степень X сшивания цепей сетки, б – промежуточные значения X , в – большие значения X .

энергия локализованной цепи не является самоусредняющейся величиной. Поэтому формальное применение стандартного подхода к полимерным системам приводит к ошибочным результатам [13 - 15].

С помощью метода “оптимальных траекторий” (И.М. Лифшиц) было показано [4, 6], что достаточно длинные цепи могут локализоваться в случайно расположенных областях с размерами $R < R_{\max}$. Концентрация таких областей с размером, меньшим R , определяется формулой

$$c(R) \approx R^{-3} S(R) e^{-S(R)}, \quad (1)$$

где $S(R) = 2.57a^4/vR \gtrsim 1$.

Согласно выражению (1), области максимального размера $R \approx R_{\max}$ почти перекрываются друг с другом. Поведение незакрепленных (свободных) цепей и цепей с одним зафиксированным концом существенно отличаются. Цепи с зафиксированным концом локализуются в ближайшей потенциальной яме с размером $\sim R_{\max}$. Именно этот случай реализуется в численных экспериментах [2]. Свободные цепи находят редко расположенные [1], но более глубокие энергетические минимумы с $R \ll R_{\max}$. Рассмотрим теперь этот случай более подробно [6].

В локализованном состоянии гауссовая цепь имеет конформации глобулы размера R , свободная энергия которой

$$F(R) = -a^2 l T / R^2, \quad (2)$$

где $a \ll R \ll \min(R_{\max}, a^{1/2})$ лежит значительно ниже энергии $F = T$ клубкового состояния. Термальные флуктуации стремятся выбросить цепь из такой потенциальной ямы. Вероятность того, что цепочка остается локализованной, пропорциональна Больцмановскому фактору $\exp[-F(R)/T]$. Поэтому ее среднеквадратичный размер определяется выражением

$$\bar{R}^2 = Z^{-1} \int dc(R) e^{-F(R)/T}, \quad (3)$$

где $Z = \int dc(R) e^{-F(R)/T}$.

В отличие от стандартного подхода в данной задаче усредняется по размерам ям не свободная энергия, а статистическая сумма Z цепи. Подставляя выражения (1) и (2) в уравнение (3), находим $\bar{R}^2 \approx a^2$, что соответствует локализации незакрепленной гауссовой цепи в наиболее глубокой потенциальной яме с $R = a$ (2).

Взаимодействия мономерных звеньев цепи предотвращают ее коллапс. Описывая их вторым вироальным коэффициентом w , мы нашли [6], что

$$F(R) = -a^2 l T / R^2 + 1.56 T w l^2 / R^3. \quad (4)$$

С помощью выражения (4) условия $F < 0$ и $|F| \gg T$ существования такого локализованного состояния цепи могут быть представлены в виде

$$(R/a)^2 = l_{\min} < l < l_{\max} = a^2 R / w. \quad (5)$$

Следующее из соотношения (5) неравенство $R \ll a^4/w$ вместе с $R < R_{\max} = a^4/v$ определяет максимальный радиус локализации цепи. Для нахождения среднего размера цепи заданной длины l представим выражение (4) в формулу (3)

$$\bar{R}^2 \approx w^2 l^2 / a^4, \quad v > w. \quad (6)$$

Короткие цепочки с $l < l_{\min}$ имеют конформации клубка с размером $\bar{R}^2 = a^2 l$. Достаточно длинные цепи с $l > l_{\max}$ не могут поместиться в одной потенциальной яме вследствие эффектов исключенного объема и должны распределиться по нескольким ямам. Однако в случае слабого беспорядка $v < w$ ямы с размером $R < a^4/w$ экспоненциально редки (формула (1)). Поскольку проигрыш энергии вне ям существенно превышает их выигрыш (формула (4)) в ямах, сила натяжения цепи вытягивает ее из потенциальных ям. В случае сильного беспорядка $v > w$ мы показали, что цепям с $l > l_{\max}$ энергетически выгоднее занять несколько ям. Такие цепи состоят из l/g_1 глобуллярных капель размера $R \approx R_{\max}$, среднее число g_1 звеньев каждой из которых

$$g_1 = a^6 L^{1/2} D^{1/2} / w^{1/2} v^{3/2} \gg g_2 \approx LD/a^2, \quad (7)$$

значительно превышает число g_2 звеньев фрагмента цепи, соединяющего соседние ямы. Длина такого фрагмента равна среднему расстоянию $L \approx c^{-1/3}(R_{\max})$ между ямами. Этот фрагмент находится в эффективной трубке диаметра $D \approx R_{\max}$, создаваемой случайными примесями. Вследствие эффекта вытягивания цепочки из потенциальных ям величина $g_1 < l_{\max}$. В случае $v \approx w$ числа g_1 и g_2 (формула (7)) звеньев в яме и вне ее сравниваются $g_1 \approx g_2 \approx l_{\max}$ и при $v < w$ цепочка "не замечает" беспорядка.

Конформации, в которых цепь посещает данную потенциальную яму несколько раз, энергетически невыгодны. Поэтому размер цепи с $l > l_{\max}$ определяется формулой

$$\bar{R}^2 \approx L^2 (l/g_1)^{6/5} \approx a^{4/5} \hat{w}^{2/5} l^{6/5}, \quad (8)$$

описывающей блуждание без сомопересечений с шагом L . Величина $\hat{w} = w^{3/2} v^{-1/2} < w$, что соответствует экранировке взаимодействия w случайными примесями.

В работе [6] изучено также изменение конформационного набора локализованной цепи при растяжении среды, в которую она помещена. Показано, что ориентационное упорядочение цепи

имеет необычную анизотропию: цепочка расплющивается в направлении растяжения образца, причем этот эффект является аномально сильным.

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ "МЯГКИХ" ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Классическая теория упругости основана на возможности разложения свободной энергии по отклонениям $u(x) = x' - x$ от пространственно однородного состояния. В "мягких" твердых телах это состояние характеризуется существенно неоднородным распределением плотности [7]

$$n(x) = \rho^{(0)}(\lambda^{-1}x) / \lambda_x \lambda_y \lambda_z. \quad (9)$$

Здесь и далее индекс (0) обозначает условия приготовления сетки, — ее плотность в момент фиксации химической структуры сетки. Обозначение $\lambda^{-1}x$ используется нами для вектора с компонентами $\lambda_\mu^{-1} x_\mu$, λ_μ — коэффициенты растяжения сетки вдоль осей $\mu = x, y, z$. Плотность звеньев деформированной сетки связана с вектором смещения $u(x)$ соотношением

$$\rho(x) = n(x) - \rho \sum_\mu \nabla_\mu u_\mu(x), \quad (10)$$

где ρ — средняя по объему плотность. Наличие слагаемого $n(x)$ в уравнении (10) не учитывалось ранее [16 - 18] в попытках адаптации классической теории упругости к описанию рассматриваемых аморфных веществ.

Плотность $\rho^{(0)}(x)$ в выражении (9) является независимой случайной величиной. В случае сетки, полученной вулканизацией линейных цепей вдали от порога гелеобразования, фурье-компоненты $\rho_q^{(0)}$ характеризуются коррелятором

$$G_q^{(0)} \equiv \rho_q^{(0)} \rho_{-q}^{(0)} = (w_q^{(0)} - 1/\rho^{(0)} N)^{-1}. \quad (11)$$

Здесь N — среднее число звеньев цепи между соседними сшивками, и мы учли зависимость параметра $w_q^{(0)}$ взаимодействия мономерных звеньев от волнового вектора q .

Наряду с распределением плотности $\rho^{(0)}(x)$ функционал энтропии деформированной сетки [7]

$$S\{u, \lambda\} = - \int dx \left[\frac{\rho}{4} \sum_{\mu, \nu} \lambda_\mu^2 (\nabla_\mu u_\nu)^2 - \sum_\mu f_\mu u_\mu \right], \quad (12)$$

характеризуется случайной силой

$$f(x) = f'(x) + f^\perp(x), \quad f'_\mu(x) = \lambda_\mu^2 \nabla_\mu n(x), \quad (13)$$

которая описывает внутренние напряжения в сетках из-за наличия в них пространственных неоднородностей. В выражении [13] f' является градиентом поля вмороженных неоднородностей конечного размера, которые были сформированы при приготовлении сетки и деформируются аффинно вместе с ней (формула (9)).

В процессе получения сеток фиксируется не плотность их звеньев, а химическая структура, которая неоднозначно связана с плотностью $\rho^{(0)}(x)$. С этой неоднозначностью связано наличие случайной силы f^\perp , фурье-компоненты корреляторов которой имеют вид

$$f_{\mu q}^\perp f_{\mu-q}^\perp = \lambda_\mu^2 \delta_{\mu\nu} (\lambda q)^2 \rho / 2. \quad (14)$$

Будучи статистическим аналогом в аморфных твердых телах обычного теплового броуновского движения, такие неоднородности не имеют максимального масштаба.

При наличии полимерного растворителя с концентрацией звеньев с свободная энергия несжимаемой системы состоит из энтропийных вкладов сетки (формула (12)) и растворителя

$$F\{u, \lambda\} = -TS\{u, \lambda\} + T \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} w_q c_q c_{-q}. \quad (15)$$

Эффективный вириальный коэффициент $w_q = S_q^{-1}(\lambda)$ выражается через форм-фактор

$$S_q(\lambda) = c (l^{-1} + a^2 q^2 / 12)^{-1}, \quad (16)$$

$$c = c^{(0)} / \lambda_x \lambda_y \lambda_z,$$

цепей растворителя, которые имеют l мономерных звеньев.

СТАТИСТИКА ЦЕПЕЙ ПОЛИМЕРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ В ДЕФОРМИРОВАННЫХ СЕТКАХ

Физическая картина упорядочения перекрывающихся цепей полимерного растворителя существенно отличается от рассмотренной выше картины локализации изолированных цепочек. Локализованным состояниям изолированных цепей отвечают маловероятные флуктуации случайного поля, в то время как для цепей растворителя существенны только типичные значения данного поля. В связи с этим для их описания применимы стандартные методы теории твердого тела.

Динамика процессов релаксации в "мягких" твердых телах описывается уравнениями Ланже-вена

$$\sum_v \nabla_v (\sigma_{\mu v} + \sigma'_{\mu v}) = \xi_\mu(x, t). \quad (17)$$

Здесь $\sigma_{\mu v} = \delta F\{u, \lambda\} / \delta u_{\mu v}$; $u_{\mu v}$ – тензор деформации, $\sigma'_{\mu v}$ – диссипативный тензор напряжений и ξ_μ – случайная ланже-венова сила. Решение уравнений (17) для сетки, которая в момент времени $t=0$ подвергается мгновенному растяжению в $\alpha_\mu = \lambda_\mu / \lambda$ раз вдоль осей μ , было получено в работе [7]. Усредненное произведение плотностей (10) в двух различных точках по распределению $\rho^{(0)}(x)$ (11) и случайным силам f (13), (14), и ξ (17), для

фурье-компоненты коррелятора плотности находят выражение

$$I_q(t) \equiv \langle c_q(t) c_{-q}(t) \rangle = G_q(t) + C_q(t). \quad (18)$$

Здесь функция G определяет вклад термодинамических флуктуаций

$$G_q(t) = \frac{e^{-2t/\tau_q}}{\kappa + w_{qq}} + \frac{1 - e^{-2t/\tau_q}}{\kappa_q + w_q}. \quad (19)$$

Характерное время релаксации τ_q на волновом векторе q и величины κ, κ_q имеют вид

$$\frac{1}{\tau_q} = \frac{T\rho^2}{\xi} (\kappa_q + w_q), \quad \kappa_q = \frac{(\lambda q)^2}{2q^2 \rho N}, \quad \kappa = \frac{\lambda^2}{2\rho N}, \quad (20)$$

(ξ – эффективный коэффициент вязкости моно-мерного звена). Функция C_q дает вклад пространственных флуктуаций плотности в коррелятор (18)

$$C_q = \left[\frac{\kappa e^{-t/\tau_q}}{\kappa + w_{qq}} + \frac{\kappa_q (1 - e^{-t/\tau_q})}{\kappa_q + w_q} \right]^2 \times \times (9G_{\lambda q}^{(0)} / \lambda_x \lambda_y \lambda_z + 2N\rho). \quad (21)$$

Вычисленный нами коррелятор (18) пропорционален интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов на дейтерированных цепочках полимерного растворителя. Выражение (18), описывающее динамику релаксационных процессов в сетках, находится в согласии с экспериментами [8]. Сразу после одноосного растяжения сетки (при $t=0$) кривые изоинтенсивности рассеяния имеют форму эллипсов с большими осями, перпендикулярными направлению растяжения сетки. На малых временах $t \leq \tau_q$ на фоне классических эллипсов на малых волновых векторах q появляются также "крылья бабочки", направленные вдоль направления растяжения сетки (рис. 3). В дальнейшем такая картина "бабочки" распространяется в область все больших q .

Рассмотрим теперь стабилизированный эффект "бабочки" (рис. 1а), описываемый выражением (18) при $t \rightarrow \infty$. В зависимости от соотношения между степенью λ набухания сетки и параметром $X = cl/\rho N < 1$ мы получили три основных режима, показанные на рис. 2: a – случай $\lambda < X^{-1/4}$ может реализоваться при малых X , b – случай $X^{-1/4} < \lambda < X^{-1/2}$ имеет место при промежуточных значениях X , c – случай $\lambda > X^{-1/2}$ реализуется при достаточно больших X .

Для описания частично дейтерированных сеток в работе [5] вычислена корреляционная функция флуктуаций плотности дейтерированных цепей (струн), которые составляют долю Φ от общего числа цепей сетки и имеют среднюю длину $l \gg N$

$$\langle \rho_q^d \rho_{-q}^d \rangle = \Phi (1 - \Phi) S_{\lambda q}(\lambda) + \Phi^2 I_q(\infty). \quad (22)$$

В случае конечных Φ это выражение описывает кривые изоинтенсивности типа ромбов (рис. 1б).

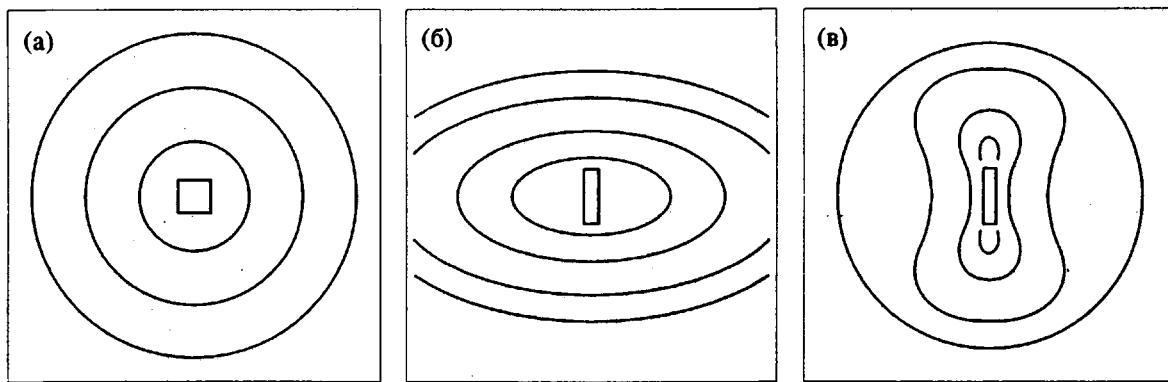


Рис. 3. Динамика развития эффекта "бабочки" в статистически сшитых полимерных сетках до растяжения (a), непосредственно после одноосного растяжения (b); в – появление на малых волновых векторах "крыльев бабочки".

Для сравнения приведем результат [6] вычисления корреляционной функции флуктуаций плотности частично дейтерированных (с долей Φ) цепей полимерного растворителя, которые не сшиты с цепями сетки

$$\langle c_q^d c_{-q}^d \rangle = \Phi (1 - \Phi) S_q(\lambda) + \Phi^2 I_q(\infty). \quad (23)$$

В этом случае с уменьшением Φ зависимость (23) изотропизуется, чему соответствуют кривые изоинтенсивности, имеющие форму концентрических кругов. Таким образом, отдельные цепочки полимерного растворителя практически не испытывают ориентационного упорядочения при одноосном растяжении сетки. Для сравнения напомним, что изолированные цепи в этих условиях принимают форму "блина". Экспериментально наблюдаемая анизотропия рассеяния на цепях растворителя обусловлена коллективным эффектом взаимодействия совокупности этих цепей с неоднородностями полимерной сетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Anderson P.W. // Phys. Rev. 1958. V. 109. № 5. P. 1492.
- Baumgartner A., Muthukumar M. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 5. P. 3082.
- Панюков С.В. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. № 10. С. 583.
- Панюков С.В. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. № 1. С. 60.
- Панюков С.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1992. Т. 102. № 8. С. 648.
- Панюков С.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1993. Т. 103. № 4. С. 41.
- Панюков С.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1993. Т. 103. № 5. С. 241.
- Boué F., Bastide J., Buzier M., Lapp A., Herz J., Vilgis T. // Colloid Polym. Sci. 1991. V. 269. № 1. P. 195.
- Boué F., Bastide J., Buzier M. // Molecular Basis of Polymer Networks. Springer Proc. Phys. Heidelberg: Springer, 1988. V. 42.
- Bastide J., Leibler L., Prost J. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 6. P. 1821.
- Zielinski F., Buzier M., Lartigue C., Bastide J., Boué F. // Preprint. Paris. 1992.
- Зельдович Я.Б., Молчанов С.А., Рузмакин А.А. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 152. № 5. С. 3.
- Edwards S.F., Muthukumar M. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 4. P. 2435.
- Edwards S.F., Chen Y. // J. Phys. A. 1988. V. 21. № 10. P. 2963.
- Muthukumar M. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 8. P. 4594.
- Onuki A. // J. Phys. Soc. Jpn. 1988. V. 57. № 3. P. 699.
- Onuki A. // J. de Phys. II. 1992. V. 2. № 1. P. 45.
- Rabin Y., Bruinsma R. // Europhys. Lett. 1992. V. 20. № 1. P. 79

Conformational Statistics of Chains in Polymer Networks

© 1993 г. S. V. Panyukov

Lebedev Institute of Physics, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 53, Moscow, 117924 Russia

Abstract – The statistics of various types of chains in deformed polymer networks, namely, the statistics of interjunction chains of the network, individual free chains, or the chains of polymeric solvent, were studied. Because of inhomogeneity of the chemical structure of polymer networks, individual macromolecules may localize in randomly distributed regions of the network. Theoretical analysis of the localized states is presented. Theory of elasticity of highly deformed networks is developed, and the effect of orientational ordering of the chains of polymeric solvent is explained. The dynamics of relaxation processes in polymer networks was studied. It was shown that the above theory correctly predicts the butterfly- and rhomb-type equal intensity scattering curves observed in small-angle neutron scattering experiments.