

УДК 541(64+24):532.73

УСТОЙЧИВЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАСС МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАКТАЛОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРАХ

© 1995 г. А. А. Шиян

Поступила в редакцию 02.11.94 г.

Получены аналитические выражения для устойчивых распределений масс фракталов при динамическом равновесии процессов агрегации и деструкции фрактальных макромолекул в разбавленных полимерных растворах. Показатель интенсивности кластер-кластерной агрегации связан с фрактальной размерностью кластеров и размерностью пространства. Полученные данные позволили количественно описать результаты численного моделирования обратимой кластер-кластерной агрегации на плоскости.

Процессы образования полимерных сеток включают стадию, на которой отдельные мономеры (или линейные макромолекулы) сшиваются в полидисперсную систему разветвленных фрактальных макромолекул [1]. Обычно исследуют фрактальные свойства переколяционных кластеров на этапе гелеобразования [2], однако это сужает возможности управления свойствами полимерных материалов. Многие важные для технологического использования свойства полимеров зависят от вида распределения макромолекулярных фракталов по массам. Например, полидисперсность приводит к существенному изменению фазовой диаграммы нематического упорядочения в полимерных растворах, что сказывается на свойствах [3].

В разбавленном полимере возможно достижение динамического равновесия между процессами агрегации и деструкции макромолекул (происходящими путем образования новых или распада старых связей между мономерами) находящихся, как правило, во фрактальном состоянии [1 - 4]. Деструкция макромолекул может происходить одновременно с их сшивкой, например, возможные каналы деструкции могут быть реализованы при лазерном облучении полимера, стимулирующем либо микрофлуктуации температуры [5], либо протекание химических реакций [6].

Цель настоящей работы – получение класса аналитических выражений для спектров масс макромолекулярных фракталов в разбавленных полимерных растворах.

ТЕОРИЯ

Динамическое равновесие процессов агрегации и деструкции макромолекул математически может быть выражено уравнением для эволюции числа мономеров в макромолекулярном фракта-

ле (масса фрактала прямо пропорциональна числу мономеров)

$$\dot{N} = cN^a - mN^b, \quad 0 < a < b, \quad (1)$$

где N – количество мономеров – одинаковых единичных субъединиц строения макромолекулярного фрактала. Первое слагаемое в правой части выражения (1) описывает процесс агрегации, второе – деструкции. Параметрами a и b определяются вид и характер процессов агрегации и деструкции, а интенсивность этих процессов определяется величинами коэффициентов c и m . Условие $a < b$ обеспечивает достижение динамического равновесия, когда число мономеров в устойчивом кластере равно $N_0 = (c/m)^{1/(b-a)}$. Отметим, что уравнение (1) может рассматриваться как обобщение соотношения для роста плотных включений (когда $a = 1/3$ и $b = 4/3$ [7]) на случай фрактальной агрегации.

В разбавленном полимерном растворе макромолекулы находятся в случайном окружении, влияющем на процесс либо агрегации, либо деструкции (реже – на них обоих), что приводит вместе выражения (1) к стохастическому уравнению

$$\dot{N} = \lambda N^a - N^b + \xi_t N^a, \quad \lambda = \langle c \rangle / m. \quad (2)$$

Здесь $\xi_t = c_t / m$, где c_t – стохастический вклад в интенсивность процесса агрегации из-за влияния окружения, а $\langle c \rangle$ – ее усредненное значение. Для определенности рассмотрено случайное воздействие на процесс фрактальной агрегации макромолекул (случай воздействия на процесс деструкции может быть рассмотрен аналогично). Как правило, характерные времена такого воздействия много меньше характерных времен агрегации макромолекул в разбавленном растворе [1], поэтому ξ_t можно представить как белый шум интенсивности $\langle \xi_t^2 \rangle = \sigma^2$.

От соотношения (2) можно перейти к уравнению Фоккера-Планка для плотности вероятности $P(N, t)$ в интерпретации Стратоновича (ибо именно она адекватно описывает предельный переход от реальной физической ситуации с конечным временем корреляции к модели белого шума [8]). Тогда

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial N} \times \\ \times \left[(\lambda N^a - N^b + \frac{a\sigma^2}{2} N^{2a-1}) P \right] + \frac{\sigma^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial N^2} (N^{2a} P). \quad (3)$$

Уравнение (3) допускает при условиях нашей задачи стационарное решение $P_s(N)$, причем $P(N, t) \rightarrow P_s(N)$ с течением времени. Поскольку границы пространства состояний (т.е. $N = 0$ и $N = \infty$) являются естественными (в смысле [8, §5.5]), не существует потока вероятности из пространства состояний. Тогда стационарное решение $P_s(N)$ будет иметь вид

$$P_s(N) = AN^{-a} \exp \{ 2\lambda N^{1-a} [1 - (1-a) \times \\ \times N^{b-a}/\lambda(b+1-2a)] / (1-a)\sigma^2 \}, \\ a \neq 1 \quad (4)$$

$$P_s(N) = BN^{-1+2\lambda/\sigma^2} \exp [-2N^{b-1}/(b-1)\sigma^2], \\ a = 1.$$

Здесь A и B – соответствующие нормировочные константы.

Уравнение (2) инвариантно относительно замены $N = kR^D$, $k = \text{const}$ (если R – радиус макромолекулы, то D – ее фрактальная размерность), т.е. относительно перехода к иной фрактальной характеристике макромолекулярного кластера. Поэтому выражения (4) справедливы для любой фрактальной характеристики макромолекулы, в том числе и для ее радиуса.

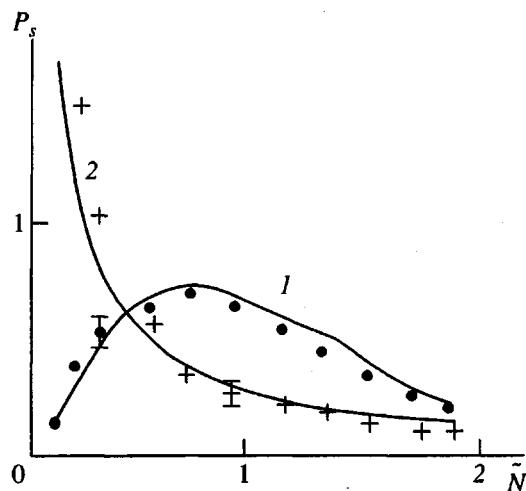
Распределение $P_s(N)$ автомодельно по переменной $\tilde{N} = N/N_0$ с одновременной перенормированной интенсивности шума $\sigma^2 \rightarrow \sigma_0^2 = \sigma^2 N_0^{2a-1-b}$, что отражает свойство автомодельности фракталов [2].

Процессы фрактальной агрегации макромолекул в разбавленных полимерных растворах часто описывают посредством решеточных моделей [1, 2]. Стационарные распределения масс фракталов в рамках таких моделей могут быть получены лишь при обратимой агрегации. Результаты численных исследований для этого случая [9] представлены на рисунке. Точками обозначены расчеты автомодельного спектра масс при низкой подвижности фракталов, а крестами – при высокой. Степень подвижности агрегатов в рамках нашей модели соответствует степени изменчивости

окружения макромолекулы и может быть выражена через интенсивность шума σ^2 .

Обработка данных работы [9] показала, что они количественно могут быть описаны распределением (4) при $a = 3/4$ и $b = \lambda = 1$. Малой подвижности фракталов соответствует выбор $\sigma^2 = 0.21$ (рисунок, кривая 1). При заданных значениях a , b и λ от σ^2 зависят как ширина распределения масс, так и положение его максимума, поэтому совпадение указанных значений свидетельствует об адекватности распределения (4). Для высокой подвижности кластеров хорошее количественное совпадение достигается при выборе $P_s(N) = 0.3N^{-3/4}$, что соответствует $\sigma^2 \gg 1$ (кривая 2). Видно, что поведение распределения масс изменяет свою форму от одномодальной до монотонно спадающей при изменении интенсивности шума σ^2 , демонстрируя тем самым индуцированный шумом переход [7, 8]. Для экспериментальных данных [9] соответствующая критическая интенсивность шума равна $\sigma_c^2 = 2/3$.

Интересно, что рассмотренная выше модель позволяет для случая кластер-кластерной агрегации рассчитать значение показателя a . Действительно, интенсивность агрегации, задаваемая членом cN^a , пропорциональна площади контакта двух фракталов R^a , где α – фрактальная размерность такой “реакционной площади” (вследствие этого $a < 1$). Для определенной таким образом величины α имеется соотношение $\alpha = D_1 + D_2 - d$, где D_1 и D_2 – фрактальные размерности первого и второго кластеров, d – размерность пространства [2]. Поскольку кластеры различных размеров имеют



Результаты численного расчета распределения вероятности размеров фракталов: точки – автомодельный спектр масс при низкой подвижности фракталов, крестики – при высокой.

одну и ту же фрактальную размерность $D_1 = D_2 = D$, получаем $\alpha = 2D - d$, откуда для интенсивности агрегации находим $N^\alpha \sim R^{2D-d} = N^{(2D-d)/D}$. Таким образом приходим к соотношению

$$\alpha = \frac{2D - d}{D} \quad (5)$$

для кластер-кластерной агрегации.

Соотношение (5) перепишем в виде $D = d/(2 - \alpha)$, и для машинных экспериментов [9], проводившихся на двумерной решетке, находим $D = 1.6$, что хорошо совпадает с полученной в работе [9] фрактальной размерностью кластеров $D = 1.57 \pm 0.06$. Показатель же $b = 1$ выражает наличие канала распада для каждой связи кластера, что соответствует алгоритму вычислительной процедуры в экспериментах [9]. Отметим, что если некоторое количество связей между мономерами зафиксировано (например, химически – что широко распространено среди биополимеров), то $b < 1$.

Хорошее количественное совпадение указывает на перспективность использования предложенной модели и полученных аналитических выражений как для интерпретации экспериментальных данных, так и для прогноза свойств по-

лимерных композитных материалов и оптимизации технологии их приготовления.

Автор благодарит О.Н. Баеву за долготерпение и поддержку. Работа выполнена при поддержке Фонда сестер Кожухарь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1989.
2. Федер Е. Фракталы. М., 1991.
3. Семенов А.Н., Хохлов А.Р. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 156. № 3. С. 417.
4. Vilgis T.A. // Phys. Rev. A. 1987. V. 36. № 2. P. 1506.
5. Сазонов В.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1982. Т. 82. № 4. С. 1092.
6. Селиванов С.Е., Шиян А.А. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 12. С. 1677.
7. Селиванов С.Е., Шиян А.А. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 5. С. 681.
8. Хорстхемке В., Лефевр Р. Индуцированные шумом переходы. М., 1987.
9. Колльб М. // Фракталы в физике / Под ред. Пьетрено Л., Тозатти Э. М., 1988. С. 365.

Stable Mass Distributions of Macromolecular Fractals in Dilute Polymer Solutions

A. A. Shiyan

Abstract – Analytical expressions are derived that describe stable mass distributions of fractals in the state of dynamic equilibrium between the aggregation and destruction of fractal macromolecules in a dilute polymer solution. The index of intensity of the cluster-cluster aggregation is related to fractal dimensionality of clusters and the dimensionality of space. The data obtained provide a quantitative description of the results of numerical modeling of the reversible cluster-cluster aggregation in the plane.