

КОНЦЕПЦИЯ БЛОБОВ В ТЕОРИИ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

С.В.Панюков

В рамках подхода Флори¹ построена теория набухания геля, находящегося вблизи порога гелеобразования, и вычислены его корреляционные функции. Показано, что такая полимерная сетка может быть описана с помощью концепции блобов, внутри которых существуют корреляции, характерные для одиночных разветвленных молекул.

Классическая теория Флори¹ описывает гели, находящиеся вдали от порога гелеобразования. Такие гели можно рассматривать как наборы соседних блобов², свойства которых такие же, как и у одиночной полимерной цепи. В этой статье рассматривается гель, полученный вблизи порога гелеобразования. Мы покажем, что он также может быть описан в рамках концепции блобов, но внутри каждого такого блоба существуют корреляции, характерные для одиночной разветвленной молекулы. Мы представим также теорию набухания такой бесконечной полимерной сетки и вычислим ее корреляционные функции.

Рассматриваемый гель получается путем равновесной поликонденсации мономеров в расплаве. После фиксации его топологической структуры резким охлаждением и последующего вымывания молекул конечных размеров такой гель помещается в низкомолекулярный растворитель, в котором и происходит его набухание. Топологическая структура полимерной сетки геля остается при этом неизменной, сформировавшейся в процессе ее приготовления.

Свойства рассматриваемого геля в расплаве подробно изучены в работах^{3, 4}. Центральным моментом является вывод⁴ о том, что сетка геля может рассматриваться как совокупность "молекул" конечных размеров, являющихся в действительности частями этой сетки. Набухание этих "молекул" в растворителе может быть описано в рамках подхода Флори¹. Обозначим через l_B число мономеров таких древесных "молекул". В расплаве они имели размер $R^{(0)} \approx al_B^{1/4}$, a — длина химической связи. Их размер R в растворителе связан с плотностью мономеров геля ρ очевидным соотношением $l_B = \rho R^d$, d — размерность пространства. Используя решеточную модель, находим в приближении Флори¹ свободную энергию такого геля:

$$\frac{F(r)}{T} = \frac{V}{a^d} [(1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) + \chi \varphi (1 - \varphi)] + Q \frac{R^2}{[R^{(0)}]^2} \frac{N}{l_B}. \quad (1)$$

Здесь T — температура, $Q \sim 1$, $N \doteq \rho V$ — число мономеров геля, $\varphi = \rho a^d$ — их объемная доля. Логарифмический член в (1) учитывает тот факт, что в одном узле не может находиться более одного мономера. Второй член в квадратной скобке $\sim \chi$ описывает взаимодействия мономеров друг с другом и с растворителем. Хорошие растворители имеют параметр Флори $\chi < 1/2$, плохие — $\chi > 1/2$. Наконец, последний член в (1) дает упругую энергию рассматриваемых "молекул", число которых равно N/l_B . Их размер находится минимизацией (1) по R .

При низких концентрациях, раскладывая (1) по степеням φ , находим в хорошем растворителе $v \equiv a^d(1 - 2\chi) > 0$ при $d < d_c = 8$

$$R \approx a^{2/(d+2)} v^{1/(d+2)} l_B^\nu, \quad \nu = 5/2(d+2), \quad (2)$$

а в θ -условиях при $d < d_c = 6$

$$R \approx al_B^\nu, \quad \nu = 7/4(d+1) \text{ при } \chi = 1/2. \quad (3)$$

Соотношения (2), (3) находятся в полном соответствии с концепцией блобов². Согласно (2), (3) внутри такого блоба размера корреляционного радиуса $\xi = R$ существуют корреля-

ции, характерные для одиночной разветвленной молекулы с числом мономеров $l_B \sim \rho^{-1/(dv-1)}$. Таким образом, при изучении полимерных сеток можно воспользоваться результатами теории полуразбавленных растворов². Например, поверхностное натяжение геля на границе с отталкивающей стенкой равно $\sigma \approx T\xi^{1-d}$, а для осмотического давления набухшего геля получаем выражение:

$$\pi \approx T\xi^{-d} \sim \rho^{dv/(dv-1)}. \quad (4)$$

Вычислим теперь корреляционную функцию плотность-плотность геля $G^{(r)}(r)$. На малых масштабах $r \ll \xi$ функция $G^{(r)}(r)/\rho = l/r^d$ пропорциональна числу мономеров l внутри сферы радиуса r . Из скейлинговых соображений следует, что эти величины связаны между собой соотношениями, аналогичными (2) и (3). Отсюда для фурье-компоненты коррелятора плотности находится выражение

$$G_q^{(r)} \equiv \langle \delta\rho_q \delta\rho_{-q} \rangle \approx \rho \xi^d (q\xi)^{-\nu^{-1}}, \quad q\xi \gg 1. \quad (5)$$

На масштабах, больших по сравнению с ξ сетка представляет собой расплав блоков и может быть описана в приближении среднего поля. Из⁵ находим

$$G_q^{(r)} \approx \rho \xi^d (1 + q^4 \xi^4)^{-1}, \quad q\xi \ll 1. \quad (6)$$

Коэффициент пропорциональности в (6) получен путем сшивки с (5), и при $d = d_c$ эти выражения переходят в полученные в⁵.

Положительность π (4) отвечает гелю, находящемуся в ограниченном объеме $V \ll V_{max}$. Максимальный (равновесный) объем V_{max} , который занимает гель в данном растворителе, находится из условия $\pi = 0$. Он соответствует максимальному числу мономеров блока $l_B = l_{max} \approx \tau^{-2}$ равному числу мономеров в объеме радиуса корреляции $\xi^{(0)} \approx a \tau^{-1/2} \approx a l_{max}^{1/4}$ для геля, находящегося в расплаве. Здесь параметр $\tau = p/p_c - 1 \ll 1$ характеризует близость к порогу гелеобразования⁴. На масштабах, больших по сравнению с $\xi^{(0)}$, гель сильно циклизован. Из-за многочисленных сшивок такой блок с $l_B = l_{max}$ находится в контакте со своими соседями. Таким образом, в равновесии автоматически устанавливается концентрация мономеров, пропорциональная порогу перекрывания разветвленных молекул с $l_B = l_{max}$:

$$\rho \approx (va^2)^{-d/(d+2)} \tau^{2(dv-1)}, \quad \chi < 1/2. \quad (7)$$

Это выражение является аналогом известной теоремы Флори о гелях¹.

Анализ соотношений (1) – (3) при $l_B = l_{max}$, описывающих равновесные гели, приводит к результатам, аналогичным¹. Как известно, использованный нами подход Флори дает хорошее описание полимеров из-за взаимной компенсации ошибок. Строгая теория замороженных полимерных систем подтверждает выводы этой работы.

Особый интерес представляет экспериментальное исследование набухших полимерных сеток. В частности, коррелятор (5), (6), может быть непосредственно измерен в экспериментах по рассеянию нейтронов и светорассеянию. При $1 - 2\chi \ll 1$ при изменении волнового вектора рассеяния q должен наблюдаться кроссовер между режимами хорошего (2) и θ -растворителя (3) (см., например,²).

В заключение обсудим свойства геля, полученного путем сшивок линейных цепей полифункциональными мономерами. В таком набухшем геле каждая цепочка состоит из "обычных"² блоков. Рассматривая эти блоки как исходные единицы, мы возвращаемся к рассмотренной выше системе, но с перенормированными параметрами. Изученные в этой статье флуктуационные режимы имеют место при $\tau \ll 1$, когда число таких блоков на масштабе радиуса корреляции ξ велико. Для гелей, находящихся вдали от порога гелеобразования $\tau \sim 1$, цепи существенно негауссовы и радиус корреляции равен размеру блока¹.

Автор выражает признательность С.П.Обухову за обсуждение результатов работы.

Литература

1. *Flory P.* Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1971.
2. *П. де Жен.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
3. *Gordon M., Scantlebury G.* J. Polym. Sci., 1968, C16, 3933.
4. *Панюков С.В.* ЖЭТФ, 1987, 93, 1454.
5. *Панюков С.В.* ЖЭТФ, 1986, 90, 169.

Институт теоретической физики им. Л.Д.Ландау
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
15 июня 1987 г.