Письма в ЖЭТФ, том 51, вып. 4, стр. 223–224 *25 февраля 1990 г.*

ТЕОРИЯ СТРУКТУРНО–НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

С.В.Панюков

Показано, что не учитывавшийся ранее топологический беспорядок играет определяющую роль в скейлинговой теории полимерных сеток.

Современная скейлинговая теория полимерных сеток [1,2] основана на предположении о полном пространственном разделении различных цепей сетки из-за сильного взаимного отталкивания их мономерных звеньев. Это предположение известно как теорема Флори, согласно которой равновесная плотность звеньев сетки находится из условия $\rho_p \approx \rho^* = N/\xi^3$ на порог перекрывания между разбавленным и полуразбавленным растворами цепей. Здесь $\xi \approx a^{2/5}B^{1/5}N^{3/5}$ – размер изолированной цепи сетки, имеющей N звеньев размера a, B – второй вириальный коэффициент их взаимодействия.

В этой статье мы покажем, что теорема Флори справедлива только для сеток топологически эквивалентных правильной решетке, синтез которых относится скорее к области искусства. Структура реальных сеток, как правило, далека от регулярной. Мы построим простую скейлинговую теорию таких сеток.

Упругость полимерных сеток имеет энтропийное происхождение. Возрастание энтропии из-за наличия структурного беспорядка приводит к соответствующему увеличению силы упругости $\pi_{\text{упр}}$ растянутых цепей сетки. Под действием этой сжимающей силы цепочки сетки сильно перекрываются и реализуется режим их полуразбавленного раствора. В равновесии осмотическое давление $\pi_{\text{осм}}$ такого раствора компенсируется силой упругости $\pi_{\text{упр}} = \pi_{\text{осм}}$. Их разница $\pi = \pi_{\text{упр}} - \pi_{\text{осм}}$ равна внешнему давлению и при малой деформации сетки определяет ее модуль упругости

$$\pi = E(\lambda/\lambda_p - 1), \qquad \lambda = (\rho_0/\rho)^{1/3}, \qquad \lambda_p = (\rho_0/\rho_p)^{1/3}. \tag{1}$$

Здесь ρ_0 – плотность звеньев в условиях синтеза, λ и ρ – коэффициент линейного растяжения сетки и ее плотность, а λ_p и ρ_p – их равновесные значения.

Как известно [2], в полуразбавленном растворе цепи представляют собой гауссовые цепочки, состоящие из невзаимодействующих "блобов", каждый из которых имеет размер радиуса корреляции ξ и состоит из g мономерных звеньев. Рассматривая блобы как исходные звенья, для описания упругости полученных при этом гауссовых сеток можно воспользоваться классической теорией Флори [3], согласно которой

$$\pi_{\text{упр}} = \nu T\alpha\lambda^2, \qquad \alpha = \langle R_0^2\rangle / \langle R^2\rangle, \tag{2}$$

где T – температура, ν – плотность цепей и α – фактор расширения цепей, $\langle R^2\rangle$ и $\langle R_0^2\rangle$ – среднеквадратичные расстояния между концами цепей находящихся в свободном состоянии соответственно в условиях опыта и образования сетки. Формулы (1) и (2) вместе со скейлинговыми соотношениями [2]

$$\pi_{\text{осм}} \approx T/\xi^3, \qquad g = \rho\xi^3 \tag{3}$$

позволяют выразить равновесные и упругие свойства разупорядоченных полимерных сеток через микроскопические характеристики блобов.

Рассмотрим для определенности сетку, полученную сшивкой полуразбавленного раствора цепей за их концы. Размеры цепей этой сетки, в условиях опыта и синтеза состоящих соответственно из N/g и N/g_0 блобов, равны

$$\langle R^2 \rangle = \xi^2 N/g, \qquad \langle R_0^2 \rangle = \xi_0^2 N/g_0 \,, \tag{4}$$

а размеры блобов связаны с числами g и g_0 их звеньев соотношениями $\xi \approx a^{2/5}B^{1/5}g^{3/5}$,

$$\xi_0 \approx a^{2/5}B_0^{1/5}g_0^{3/5}, \qquad g_0 = \rho_0 \xi_0^3 \,. \tag{5}$$

С помощью формул (2) – (5) и $\nu = \rho/N$ для равновесной плотности звеньев сетки находится выражение

$$\rho_p \approx a^{-6/5}B^{-3/5}g_0^{-1/5}N^{-3/5}, \qquad g_0 \approx a^{-3/5}B_0^{-3/4}\rho_0^{-5/4} \,. \tag{6}$$

В отличие от теории Флори [1] величина ρ_p зависит не только от условий проведения эксперимента, но также и от параметра g_0, характеризующего степень разупорядоченности топологической структуры сетки. Теорема Флори $\rho_p \approx \rho^*$ имеет место только для сеток, синтезированных строго на пороге перекрывания между разбавленным и полуразбавленным растворами цепей $g_0 \approx N$, имеющих близкую к регулярной топологическую структуру. Полученные в полуразбавленном растворе $g_0 \ll N$ сильно разупорядоченные сетки набухают значительно слабее $\rho_p \gg \rho^*$.

Определяя модуль упругости из соотношений (1) – (6) находим

$$E \approx \rho_p T g_0^{-1/4} N^{-3/4} \approx \rho^* T g_0^{-9/20} N^{-11/20} \,. \tag{7}$$

Таким образом, упругие характеристики сеток более чувствительны к наличию беспорядка, чем их равновесные параметры (6).

Скейлинговое выражение (6) для g_0 справедливо только в случае большой величины параметра теории возмущений $Z_0 = B_0 g_0^{1/2}/a^3 \gg 1$ [4]. В противном случае $Z_0 \lesssim 1$ в условиях синтеза цепи гауссовые и из соотношения $\langle R_0^2 \rangle = a^2 N$ для параметра g_0 в (6) и (7) находится выражение $g_0 \approx 1/\rho_0^2 a^6$. Для сеток полученных в расплаве $g_0 \ll 1$ и величины ρ_p и E даже в случае достаточно коротких цепей с $N \sim 100$ могут значительно превышать свои значения ρ^* и $\rho^* T/N$ для регулярных сеток.

Литература

1. *Flory P.* Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaka, N.Y., 1971.
2. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
3. *Flory P.J.* J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 5222.
4. *Лифшиц И.М. и др.* УФН, 1979, 127, 353.

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

Поступила в редакцию
29 января 1990 г.