Письма в ЖЭТФ, том 59, вып.4, стр.252 - 254 ©1994 г. 25 февраля

ПОКАЗАТЕЛЬ 10/3 ДЛЯ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

В.Г. Озоль-Калнин

Институт химии древесины

LV 1006, Рига, Латвия

Поступила в редакцию 9 ноября 1993 г.

Предложена новая модель, предсказывающая для расплава полимерных цепей из N звеньев (в среднем N_e звеньев на одно зацепление), зависимость для максимального времени релаксации $\tau \sim N^{10/3}N_e^{-4/3}(1-(N_e/N)^{1/2})^{2/3}$ в согласии с экспериментально установленной зависимостью $\tau \sim (N/N_e)^{3,4}N_e^2$.

Модельные представления, основанные на концепции рептации [1–5] для расплава полимерных цепей из N звеньев (в среднем N_e звеньев между последовательными зацеплениями вдоль одной цепи), правильно предсказывают для коэффициента поступательной диффузии $D \sim N_e/N^2$, для вязкости η и максимального времени релаксации $\tau \sim \eta$, но предсказание $\tau \sim N^3$ (вместе с поправкой - $\tau \sim N^3N_e^{-1}(1-\mu(N_e/N)^{1/2})^3$, где $\mu \geq 1,47$ для непрерывной раузовской цепи [4, 5], фактически μ играет роль подгоночного параметра), по-видимому, не объясняет экспериментально установленной зависимости [6–9] $\eta \sim \tau \sim N^{3,4}$. Аналогичное расхождение теории и эксперимента для максимального времени релаксации цепей, помещенных внутрь сетки. Краткое, но исчерпывающее обсуждение состояния проблемы, включая самые последние работы содержится в [10].

Автор разделяет точку зрения [10, 11], что неудача предсказания обусловлена одноцепочечным приближением. Вовсе не очевидно, что время проползания цепи внутри трубки (в рамках теории рептации), то есть время обновления трубки (быть может подсчитанное другим способом, не используя концепцию рептации) совпадает с максимальным временем релаксации. Цепь остается зацепленной за те же пространственно ближайшие цепи (тот же самый участок сетки в случае цепей, помещенных в сетку), только по-другому.

Отметим оценку [11] $\tau \sim N^{10/3}/(\ln N)^{2/3}$, как момента времени первого расползания $\sim N^{1/2}$ цепей за пределы сферы радиуса $\sim N^{1/2}$ для расплава. Цепь внутри сферы радиуса $\sim N^{1/2}$ имеет $\sim R^3/N \sim N^{1/2}$ "соседних" цепей. Однако, несмотря на удачу в предсказании показателя 10/3 для расплава, после перенормировки соответственно $\tau \sim N^{10/3}N_e^{-4/3}/(\ln(N/N_e))^{2/3}$, конкретное физическое предположение [11] несколько эксцентрично. Трудно согласиться с гипотезой, что поведение ансамбля из $\sim (N/N_e)^{1/2}$ цепей, то есть автокоррелятор степени $\sim (N/N_e)^{1/2}$, привносит определяющий вклад в зависимость τ от N. Кроме того, рассуждение [11] не переносится на случай цепей, помещенных внутрь сетки. А совпадение экспериментально найденного показателя 3,4 для обоих случаев представляется следствием одного и того же физического механизма. В [10] получено соотношение $\tau_{relax}/\tau_{dif} \sim N^{1/3}$, где τ_{relax} – время релаксации трубки, то есть полной утраты памяти о находившейся в трубке в нулевой момент времени цепи, τ_{dif} – время, требуемое на диффузионное прохождение расстояния порядка радиуса инерции цепи. Если предположить, что $\tau \sim \tau_{relax}$, то $\tau \sim N^{10/3}$ (или $\sim N^{10/3}N_e^{-4/3}$). По-видимому, развитие техники [10] может позволить получить и поправочный множитель, определяющий скорость сходимости к показателю 10/3, чтобы сравнить с полученным в данной работе.

В данной работе максимальное время релаксации расплава оценивается иначе – как время, за которое одна цепь за счет поступательной диффузии "размажется" по области пространства размера L, такого, что цепь окажется в среднем топологически расцепленной от своих первоначальных "партнеров" – цепей, соседних по пространству. Оценим время расцепления двух гауссовых цепей из N звеньев. Пусть длина звена l и обе цепи находятся внутри шара радиуса L. Оценим зацепленность: заклеим первую цепь пленкой с минимальной площадью, тогда площадь пленки $\sim Nl^2$. Зацепленность пропорциональна числу пересечений второй цепи с пленкой, то есть $\sim N^2/(L/l)^3$, что обусловлено способностью цепей заузливаться. Если вторая цепь пересекает пленку n раз, то вероятность, что цепи не зацеплены, убывает не медленнее, чем экспоненциально по n $(n \ll N)$, хотя математическое ожидание абсолютной величины инварианта Гаусса зацепления $\sim \sqrt{n}$.

Если $L/l \sim N^{1/2}$, то соответственно вероятность незацепления двух кольцевых цепей из N звеньев оценивается как $\exp(-\beta N^{1/2})$. По этому поводу также в статье [12] формула (18) и ее обоснование. Сравним с результатами машинных экспериментов [13, 14], где для вероятности незацепления двух кольцевых цепей с расстоянием между их центрами масс R предложена зависимость $P_0 = 1 - A_0 \exp(-\alpha_0 R^3)$. Величина A_0 стремится к единице с ростом N и $\alpha_0 \sim N^{-1,7}$. Если усреднить P_0 по внутренности шара радиуса $\sim N^{1/2}$, то получим величину $(1 - A_0)$, принимающую [13, 14] для длин цепей 20, 40, 60 и 80 соответственно значения 0,34, 0,25, 0,18 и 0,13. Соответственно удовлетворительное.

Более точная оценка следует из известной аналогии [15] с движением заряженной частицы в магнитном поле. Пусть H – напряженность магнитного поля единичного тока, протекающего по первой цепи. Энергия поля вне цепи $\sim (N - N^{1/2})l$. Оценка следует из соображений типа ренормализационной группы. Переходя от N к gN получим уравнение

$$g(N + xN^y)l + (g + xg^y)N^{1/2}l = [gN + (x(gN)^y]l \tag{1}$$

отсюда $x = -1$, $y = 1/2$.

Соответственно зацепленность $\sim N^2(1 - N^{-1/2})/(L/l)^3$. Чтобы зацепленность была ~ 1, то есть цепи в среднем расцеплены, необходимо $L \sim N^{2/3}(1 - N^{-1/2})^{1/3}l$. Для этого требуется время $\tau_2 \sim L^2/D \sim N^{10/3}(1 - N^{-1/2})^{2/3}$.

Заметим, что для времени τ_k $(k \geq 3)$ расцепления в вышеуказанном смысле цепи с $(k-1)$ "партнерами" получится идентичная оценка. Разумно предположить, что максимальное время релаксации $\tau \sim \tau_2 \sim \tau_k$, где величина k ограничена. Тогда, учитывая N_e получим

$$\tau \sim N^{10/3}N_e^{-4/3}(1 - (N_e/N)^{1/2})^{2/3}. \tag{2}$$

Для цепи внутри редко сшитой сетки (например, число звеньев между сшивками $\sim N$) рассуждение модифицируется следующим образом: "пересечение" цепи с траекторией той же самой цепи в нулевой момент времени оценивается как $\sim N^2/(L/l)^3 \sim 1$, с учетом N_e получим $\tau_0 \sim N^{10/3}N_e^{-4/3}$.

Вышеизложенное позволяет гипотетически утверждать, что при $N \to \infty$ время релаксации выходит на асимптотику $\tau \sim N^{10/3}$.

---

1. P.G.de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1979.
2. M.Doi and S.F.Edwards, The Theory of Polymer Dynamics; Clarendon Press: Oxford, U.K., 1986.
3. А.Ю.Гросберг, А.Р.Хохлов, Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
4. M.Doi and J.Polym.Sci., Polym. Lett. Ed. **19**, 265 (1981).
5. M.Doi and J.Polym, Sci.,Polym. Phys. Ed. **21**, 667 (1983).
6. J.D.Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd ed.; Wiley: New York, 1980.
7. W.W.Graessley, Adv. Polym. Sci. **16**, 1 (1974).
8. J.Roovers, Polym. J. **18**, 153 (1986).
9. R.H.Colby, L.J.Fetters, and W.W.Graessley, Macromolecules **20**, 2226 (1987).
10. M.Rubinstein, S.P.Obukhov, Phys. Rev. Lett. **71**, 1856 (1993).
11. G.H.Weiss, J.T.Bendler, M.F.Shlesinger, Macromolecules **21**, 521 (1988).
12. А.Н.Семенов, ЖЭТФ **91**, 122 (1986).
13. А.В.Вологодский, А.В.Лукашин, М.Д.Франк-Каменецкий, ЖЭТФ **67**, 1875 (1974).
14. M.D.Frank-Kamenetskii, A.V.Lukashin, and A.V.Vologodskii, Nature **258**, 398 (1975).
15. S.F.Edwards, Proc. Phys. Soc. **91**, 513 (1967).