

УДК 541.64 : 539.107

**ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИОННОЙ СЕТКИ УЗЛОВ  
НА МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ**

*Будтов В. П.*

На основе представления о времени жизни узла флюктуационной сетки получено соотношение между числом узлов, временем жизни, скоростью движения макромолекулы. Показано, что при малых скоростях движения макромолекул число узлов, тормозящих движение цепей, практически равно нулю; при больших скоростях движения число узлов прямо пропорционально времени жизни узла и скорости движения.

При интерпретации разнообразных видов молекулярного движения и проявления его в свойствах полимерных материалов существенным является понятие о флюктуационной сетке узлов. Само понятие «узел» различные исследователи интерпретируют по-разному. Однако общим является тот факт, что наличие узла приводит к торможению теплового движения полимерных цепей.

Впервые эти понятия были введены при интерпретации природы перехода полимерного материала из стеклообразного состояния в высокоэластическое, влияния на этот переход и на само высокоэластическое состояние времени воздействия (частоты) внешней нагрузки [1, 2]. При этом предполагалось, что узлы распадаются под действием тепловых флюктуаций и вновь возникают в других местах.

Концепция флюктуационной сетки узлов, затормаживающих движение высокомолекулярных цепей, была использована при анализе зависимости вязкости расплавов полимеров от молекулярной массы  $M$  [3, 4]. Предполагалось, что при  $M > M^*$ , где  $M^*$  — некоторое критическое значение молекулярной массы, образуется флюктуационная сетка узлов, и вязкость расплава  $\eta$  пропорциональна  $M^{3/5}$ . Исходя из предложения, что  $\eta$  пропорциональна коэффициенту поступательного трения  $F$  цепной макромолекулы, Бюхе [3] предложил теорию, качественно объясняющую пропорциональность между  $\eta$  и  $M^{3/5}$ . В многочисленных работах, перечислять которые не имеет смысла, концепцию флюктуационной сетки узлов использовали для объяснения широкого круга явлений, связанных с проявлением разнообразных видов молекулярного движения: коэффициенты диффузии, времена релаксации в явлении ЯМР, концентрационная зависимость вязкости и вязкоупругих свойств растворов, реологических свойств расплавов. При этом предполагалось, что при медленно меняющихся внешних воздействиях флюктуационная сетка узлов проявляется в полной мере и  $\eta \sim M^{3/5}$ , с ростом градиента скорости имеющаяся флюктуационная сетка разрушается, что и приводит к снижению вязкости полимера и другим сопутствующим явлениям.

Существенной особенностью всех этих работ было то, что исследователи фактически игнорировали тот факт, что узлы сетки «живут» определенное время  $\tau$ . Если последовательно учесть это, то при медленном перемещении макромолекул узлы сетки многократно будут разрушаться и об разовываться вновь и тем самым практически не будут приводить к тор-

можению движения макромолекул (или их участков). В то же время при быстрых перемещениях макромолекул узлы сетки, затормаживающие движение, не успевают распадаться, сцепление между макромолекулами реализуется в полной мере, и среда должна проявить целый комплекс свойств, характерных для сплошного высокоэластичного материала. Несмотря на очевидность высказанных соображений, традиционная концепция флюктуационной сетки узлов применяется при анализе разнообразных медленных движений цепей.

Впервые обоснованная критика этих взглядов была дана в работе [5]. Было показано, что экспериментальные данные по коэффициентам самодиффузии противоречат результатам работы [3], и флюктуационная сетка узлов фактически не оказывает влияния на медленное движение макромолекул при  $M > M^*$ . В другой работе [6] было показано, что общепринятый метод определения возникновения флюктуационной сетки узлов по анализу концентрационной зависимости вязкости растворов не верен\*. В работах [8, 9] концепция флюктуационной сетки захлестов в традиционном понимании также подвергалась критике, хотя и с других сторон.

В этой работе рассматриваются некоторые особенности (в отличие от традиционной интерпретации) влияния флюктуационной сетки узлов на быстрое и медленное движение цепных макромолекул.

**Зависимость числа узлов флюктуационной сетки от скорости движения макромолекулы.** Пусть имеется среда, состоящая из макромолекул (раствор либо расплав). В этой среде возможно образование узлов, т. е. сближения участков (элементарных групп) макромолекул, которые некоторое время двигаются совместно. Время жизни такого объединения участков макромолекул равно  $\tau$ . По прошествии времени  $\tau$  (в среднем) узел распадается, т. е. рассматриваемые отрезки цепей будут двигаться независимо друг от друга. Естественно, что такое совместное движение отрезков макромолекул может приводить как к увеличению, так и к уменьшению скорости движения выбранной макромолекулы: все определяется скоростью (направлением) движения второй макромолекулы относительно первой. Например, если направления движения макромолекул не совпадают, то тогда первая цепь будет «протаскивать» вторую: будет наблюдаться либо просто не обратимое смещение, либо упругая деформация рассматриваемого участка второй цепи. И в том, и другом случае это приводит к увеличению эффективного коэффициента трения участка первой цепи. Мы рассмотрим только простейший случай, когда первая макромолекула двигалась со скоростью  $v$  относительно среды (и, следовательно, относительно второй и других макромолекул) — одностороннее движение.

Пусть макромолекула в момент времени  $t=0$  покоялась \*\*, при  $t>0$  она начала двигаться со скоростью  $v$ . Тормозящее влияние на движение макромолекулы оказывают как «старые» узлы (при  $t=0$ ), так и «новые», возникающие при смещении макромолекулы на расстояние  $x=vt$ . Естественно, что возникший в момент времени  $t_1$  новый узел не оказывал никакого влияния на движение макромолекулы при  $t < t_1$ . Тогда число старых узлов, остающихся к моменту времени наблюдения, равно

$$N_1 = N_0 e^{-t/\tau} \quad (1)$$

Равновесное число узлов, возникающих на макромолекуле и тормозящих движение, равно  $N_0$ . Величина  $N_0$  определяется конкретной химической структурой звеньев макромолекулы и может значительно возрастать при наличии специфического взаимодействия (водородные связи и т. д.).

\* В работах [7] была предложена теория вязкости разбавленных и умеренно концентрированных растворов полимеров, объясняющая эти закономерности.

\*\* Начальное состояние макромолекулы, а также возможное различие  $N_0$  в формулах (1) и (1a) фактически не сказываются на конечных формулах (3).

Введем некоторое расстояние  $d$  такое, что при смещении макромолекулы на это расстояние тормозящее влияние оказывают еще только старые узлы. Тогда возникающие узлы при прохождении макромолекулой расстояния  $d$  будут оказывать тормозящее влияние при движении  $x>d$ . Число этих узлов, остающихся к моменту наблюдения  $t$ , равно

$$N_2 = N_0 e^{-\frac{t-d/v}{\tau}} \quad (1a)$$

Продолжая аналогичные расчеты, получаем, что число узлов, препятствующих движению макромолекулы на расстояние  $x=nd$  и остающихся ко времени наблюдения  $t$ , равно

$$N = \sum_{i=0}^n e^{-\frac{t-(i-1)d/v}{\tau}} = N_0 (1 - e^{-t/\tau}) (e^{d/v\tau} - 1)^{-1} \quad (2)$$

Поскольку нас в дальнейшем будет интересовать только установившийся процесс ( $t \gg \tau$ ), то

$$N(t \gg \tau) = \frac{N_0}{e^{d/v\tau} - 1} \quad (3)$$

Соотношение (3) означает, что при временах наблюдения  $t$ , больших времени жизни  $\tau$  узла, число узлов, затормаживающих движение макромолекулы, определяется только вероятностью образования узла  $\sim N_0$  и скоростью движения  $v$  макромолекулы. При этом при малых скоростях движения ( $v < \frac{d}{\tau}$ ) имеем

$$N = N_0 e^{-d/v\tau}, \quad (3a)$$

т. е.  $N$  в этом случае значительно меньше  $N_0$ . Это означает, что, если даже в равновесном состоянии число  $N_0$  было велико, то при медленном движении макромолекулы фактически эти узлы не будут оказывать никакого влияния и на это перемещение цепи.

При больших скоростях движения число узлов равно ( $v > d/\tau$ )

$$N = N_0 \frac{v\tau}{d}, \quad (3b)$$

т. е. с ростом как скорости движения, так и времени жизни узла число узлов, тормозящих движение, растет.

**Некоторые оценки и обсуждение.** Рассмотрим некоторые оценки величин, введенных ранее. При рассмотрении разнообразных видов молекулярного движения можно выделить три характерных типа: самопроизвольное перемещение макромолекул и ее участков (назовем условно самодиффузией макромолекул); движение в поле сдвига — в основном это вращательные движения макромолекул; выдергивание макромолекул — растяжение образца. Такое разделение удобно для оценки скорости перемещения макромолекул друг относительно друга.

а. Скорость самодиффузии макромолекулы или какого-либо ее участка находим из соотношения

$$v = \frac{\sqrt{\bar{x}^2}}{t} = \sqrt{\frac{2kT}{f}} \frac{1}{\sqrt{nt}} \quad (4)$$

где  $n$  — число элементов в цепи (или в рассматриваемом отрезке цепи);  $f$  — коэффициент поступательного трения этого элемента. Из формулы (4) следует, что, чем больше время наблюдения и чем больше отрезок цепи, участвующий в движении, тем меньше скорость перемещения. Первый сомножитель пропорционален коэффициенту диффузии  $D_0$  мономерного звена. Величина  $D_0$  лежит в пределах  $10^{-5} - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ \*. Время наблю-

\* Здесь не рассматриваются движения вблизи температуры стеклования.

дения процессов самодиффузии методом ЯМР составляет  $0,1\text{--}0,01$  сек., методом радиоактивных атомов —  $10^6\text{--}10^8$  сек. При степени полимеризации  $n\sim 10^4$  ( $M\sim 5\cdot 10^5$ ) для метода ЯМР имеем:  $v\simeq 10^{-2}\text{--}10^{-4}$  см/сек; для метода меченых атомов  $v\simeq 10^{-7}\text{--}10^{-8}$  см/сек.

б. Скорость вращательного движения может быть определена следующим образом. Будем считать, что при наложении сдвигового напряжения (переменного или постоянного) или течения в полимере основной вид движения макромолекулы — это вращение вокруг центра сопротивления (центра масс) относительно окружающих макромолекул с угловой скоростью  $\omega$ . Тогда линейная относительная скорость движения макромолекулы равна

$$v=\omega L, \quad (5)$$

где  $L$  — контурная длина макромолекулы\*.

При  $n\sim 10^4$   $v\simeq \omega\cdot 10^{-4}$  см и при  $\omega\sim 10^{-2}\text{--}10^4$  сек $^{-1}$ ,  $v\simeq 10^{-6}\text{--}1$  см/сек. Для ультразвуковых методов анализа величина  $\omega$  может принимать значение  $10^7$  сек $^{-1}$  и  $v\sim 10^3$  см/сек \*\*.

в. Продергивание (растяжение) макромолекул обычно проводится со скоростью  $v\sim 10^{-2}\text{--}10$  см/сек.

Таким образом, проведенные оценки скорости движения макромолекул показывают, что величина  $v$  может лежать в интервале  $10^{-8}\text{--}10^{-2}$  см/сек для процессов самопроизвольного перемещения цепей,  $10^{-6}\text{--}1$  см/сек для реологических испытаний. При некоторых методах исследований  $v$  может достигать скорости  $10$  см/сек.

Величина  $d$ , т. е. смещение, при котором только уже имеющиеся узлы оказывают тормозящее влияние, вероятнее всего, совпадает с поперечным размером цепи, т. е.  $10^{-8}$  см. Более точная оценка должна учитывать конкретное строение узла, а также упругость отрезка цепи, тормозящей движение выбранной макромолекулы.

Наиболее неопределенна оценка времени жизни  $\tau$  узла. Можно утверждать, что  $\tau$  больше характерного времени оседлой жизни  $\tau_0$  элементарного звена макромолекулы. Для разбавленных растворов (или расплавов при удаленности от температуры стеклования)  $\tau_0$  составляет  $\sim 10^{-3}$  сек \*\*\*. Предположим, что  $\tau\simeq 100\tau_0$ , т. е. вдали от температуры стеклования  $\tau\simeq 10^{-7}$  сек. Тогда  $d/\tau\simeq 0,1$  см/сек. Вероятнее всего,  $d/\tau$  лежит в интервале  $10^{-2}\text{--}10^{-1}$  см/сек.

Таким образом, для процессов самодиффузии  $d/v\tau$  составляет  $10^6\text{--}10^4$ ; для реологических исследований —  $10^{-5}\text{--}10^{-1}$ , для растяжения  $10^{-1}\text{--}10^{-2}$ . В соответствии с этими оценками (еще раз подчеркиваем их приближенность) для процессов самодиффузии применимо соотношение (3а), и число узлов, тормозящих движение, практически равно нулю. Для растяжения (продергивания макромолекул) — соотношение (3б), и число узлов, тормозящих движение, велико. Для реологических испытаний  $v\tau/d$  может быть как меньше единицы, так и больше, и в соответствии с этим необходимо использовать либо соотношение (3а), либо (3б). В общем можно утверждать, что в реологических исследованиях при медленном воздействии на полимер флюктуационная сетка узлов не будет сказываться, при быстрых воздействиях — флюктуационная сетка узлов существенным образом будет определять поведение материала.

В свете вышеизложенного легко объяснить явление «срыва» при изучении течения расплава полимера по капилляру [10]. Действительно, ко-

\* Хотя проводимые оценки имеют смысл с точностью до порядка, представляется важным наличие участков макромолекулы,двигающихся с максимальной скоростью.

\*\* Надо отметить, что кинетический элемент цепи, который проявляется в этих исследованиях, мал и, следовательно, скорость движения должна быть уменьшена в  $10^2\text{--}10^3$  раз.

\*\*\* При температуре опыта, приближающейся к температуре стеклования,  $\tau_0\sim 1$  сек.

эффициент поступательного трения  $F$  макромолекулы в расплаве (или растворе) равен \*

$$F = F_0 \{1 + \alpha N [1 + \alpha N (1 + \alpha N (1 + \dots))]\}, \quad (5a)$$

где  $F_0$  — коэффициент поступательного трения, когда узлов нет;  $N$  — число узлов, приходящихся на макромолекулу при движении со скоростью  $v$  (см. соотношение (3));  $\alpha$  — численный коэффициент, зависящий от размерности рассматриваемой картины движения;  $\alpha=1$  — одномерное одностороннее движение,  $\alpha=1/2$  — одномерное движение в разных направлениях,  $\alpha=1/6$  — трехмерное движение.

Из соотношения (5a) следует (для одномерного движения)

$$F = \frac{F_0}{1 - N}, \quad (5b)$$

и используя соотношение (3б), получаем (большие скорости движения)

$$F = \frac{F_0}{1 - N_0 \frac{v\tau}{d}} \quad (6)$$

При  $v \rightarrow \frac{d}{N_0 \tau} F \rightarrow \infty$ . Это означает, что движущаяся макромолекула «тянет» за собой всю массу полимера.

Таким образом, когда скорость движения макромолекулы достигнет критической  $v^* = \frac{d}{N_0 \tau}$ , то не наблюдается движение макромолекулы как таковой, а реализуется движение конгломерата связанных между собой цепей («срыв» течения). Масса полимера движется рывками, наблюдаются разрывы оплошности, шероховатости выходящего экструдата и т. д. [10], что формально можно описать как уменьшение вязкости.

Прямыми подтверждением данного здесь объяснения «аномалии» вязкости являются опыты, приведенные в работе [11], в которых визуально наблюдали образование структур волокон при повышении градиента скорости.

Таким образом, проведенные расчеты и оценки величин показывают, что в отличие от традиционной интерпретации узлы флуктуационной сетки захлестов не оказывают никакого влияния на медленное молекулярное движение и в то же время затормаживают быстрые передвижения макромолекул.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
22 XII 1977

#### Литература

1. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 9, 1249, 1939.
2. С. Н. Журков, Докл. АН СССР, 47, 493, 1945; 49, 201, 1945.
3. F. Buesche, J. Chem. Phys., 20, 1959, 1952; 25, 599, 1956.
4. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., Б15, 4, 1973.
6. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., Б14, 589, 1972.
7. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., А12, 1355, 1970; Сб. Полимеры и нефть, под ред. Г. В. Виноградова, Новосибирск, 1977.
8. A. Ziaibicki, Riga Appl. Chem., 26, 481, 1971.
9. А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А17, 2293, 1975.
10. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1977.
11. Л. А. Файтельсон, В. П. Ковтун, Механика полимеров, 1975, 326.

\* См. также [3].

**THE EFFECT OF FLUCTUATIONAL NETWORK OF NODES  
ON MOLECULAR MOTION OF POLYMERS**

*Budtov V. P.*

**S u m m a r y**

Basing on the idea about the life time of fluctuational network node the relationship has been obtained between the number of nodes, life time, the velocity of macromolecule motion. It is shown that for small velocities of the motion of macromolecules a number of nodes damping the motion of chains is in practice equal zero, for large velocities of motion the number of nodes is proportional to the node life time and motion velocity.

---