ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVII 1985 № 9

УДК 541.64 : 678.742

ВЯЗКОСТЬ ПОЛУРАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Семенов А. Н.

Рассмотрена вязкость раствора сильно перепутанных полимерных цепей. На основе скейлинговых соображений исследована зависимость вязкости от жесткости, ММ и объемной доли полимера в растворе. Показано, что учет конечной жесткости полимера приводит к появлению трех областей концентрации для полугибких цепей, в которых поведение вязкости имеет существенно различный характер. Для раствора предельно жесткоцепных полимеров также выделены три области с различным поведением вязкости. Построена динамическая диаграмма состояний раствора в переменных объемная доля полимера Φ – степень полимеризации N.

Достаточно концентрированные полимерные растворы имеют весьма необычные реологические свойства, включающие свойства жидкостей и упругих тел в сочетании с ярко выраженными нелинейными эффектами и аномально большими характерными временами. Эти особенности полимерных растворов, применяемых в промышленности, интенсивно изучаются как экспериментально, так и теоретически.

Экспериментальные исследования показали, что полимерные растворы существенно отличаются от обычных ньютоновых жидкостей и их вязкость сложным образом зависит от концентрации, ММ и других характеристик системы. До конца 70-х гг. в теоретических работах обсуждали в основном феноменологические теории, выделившие ряд общих закономерностей в поведении полимерных жидкостей. Теоретическое изучение реологии полимеров на молекулярном уровне значительно продвинулось вперед в конце 70-х гг. благодаря работам де Жена, Доя и Эдвардса [1–4].

Как известно [5], основная особенность движения полимерной цепи в плотной системе связана с эффектом зацеплений, т. е. с тем, что цепи не могут проходить одна через другую и поэтому их боковое движение сильно заторможено. Авторам работ [1–4] удалось придать идее о зацеплениях вид математически законченной физической теории. Важнейшая концепция состоит в том, что цепи, окружающие данную, создают для нее нечто подобное трубке

Для того чтобы существенно изменить свою конформацию, цепь должна диффузионным образом выползти из этой трубки. Длительность такого процесса следует считать максимальным временем релаксации системы $\tau_{макс}$. Как показывает анализ этой модели [6], вязкость полуразбавленного раствора длинных гибких цепей в хорошем растворителе

$$\eta \sim \eta_s N^3 \Phi^{\frac{3}{3\nu-1}} = \eta_s N^3 \Phi^{15/4}, \quad (1)$$

где η_s – вязкость растворителя; N – число мономерных звеньев в цепи;

Φ — объемная доля полимера в растворе; $\nu=3/5$ — показатель набухания клубков. В формуле (1) опущен множитель N_e^{-2}, где N_e — средний интервал по цепи между зацеплениями в расплаве.

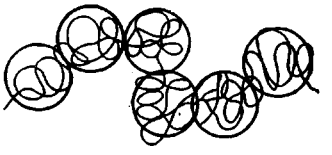
Цель данной работы — обобщение формулы (1) для случая жесткоцепных полимеров. Для определенности будем считать механизм гибкости цепей персистентным. Известно [7—10], что равновесные свойства полимерных растворов существенно меняются с учетом жесткости полимера. Естественно поэтому предположить, что жесткость должна заметно влиять и на динамические свойства системы. Это подтверждается тем, что концепция трубки, примененная к раствору предельно жестких макромолекул (жестких стержней), привела [11] к существенно отличной от (1) зависимости вязкости от молекулярных параметров. В связи с этим интересно исследовать, как меняется поведение вязкости, когда с увеличением длины полимера жесткие стержни переходят в полугибкие цепи.

В данной работе все численные (и логарифмические) множители, включая N_e, будут опускаться, а все неравенства подразумеваться усиленными.

Длинные цепи. Рассмотрим полуразбавленный раствор длинных цепей, в которых клубки, соответствующие отдельным цепям, сильно перекрываются, и поэтому эффекты зацеплений существенны. Пусть сегмент Куна цепи l много больше ее диаметра d, но много меньше полной длины цепи L: $d<l<L$, а концентрация сегментов Куна c достаточно мала: $cl^3<1$. Каждую цепь можно разбить на блобы, состоящие из g сегментов Куна. Величину g выберем так, чтобы участки цепи большей длины были сильно зацеплены с окружающими цепями, а участки меньшей длины двигались бы в растворе практически свободно. Сформулированное условие, очевидно, будет выполнено, если средняя концентрация внутри блоба близка к средней концентрации раствора в целом

$$g/\xi^3=c, \qquad (2)$$

где ξ — размер блоба. Можно сказать, что на каждый такой блоб приходится одно зацепление. Поскольку каждый отдельный блоб может двигаться как целое, трубка, через которую макромолекула должна проползать, представляет собой гауссову цепь из M/g блобов, которые образуют примитивную цепь



($M=L/l$ — число сегментов Куна в полимерной цепи).

Важно подчеркнуть, что участок макромолекулы g, определяемый формулой (2), является динамическим блобом, который не совпадает (в общем случае) с обычным термодинамическим блобом, широко используемым при описании равновесных свойств полимерного раствора. Разница между двумя типами блобов очень существенна и состоит в следующем. Термодинамический блоб определяется как участок макромолекулы g_T, пространственный размер которого совпадает с корреляционным радиусом ξ_c. В случае атермического раствора (а только такие растворы и рассматриваются в настоящей работе) на каждый термодинамический блоб приходится один контакт с окружающими цепями, если под контактом понимать ситуацию, когда два звена разных полимерных цепей сблизились на расстояние порядка своего размера d. В то же время на каждый динамический блоб приходится одно зацепление. Различие между контактом и зацеплением наиболее ярко проявляется в том случае, если диаметр макромолекулы d устремить к нулю при фиксированной концентрации цепей. В пределе $d=0$ контакты исчезнут, а зацепления останутся, так как вероятность пересе-

чения двух бесконечно тонких цепей равна нулю, но тем не менее для таких цепей топологические ограничения остаются в силе. Таким образом, в общем случае $g_т \neq g$, а $\xi_c \neq \xi$.

Скейлинговый анализ [6] показывает, что вязкость раствора есть произведение максимального времени релаксации $\tau_{макс}$ на модуль упругости E квазисетки зацеплений

$$\eta \simeq E\tau_{макс} \tag{3}$$

На каждый блоб приходится примерно одно зацепление, поэтому $E=cT/g$. Время $\tau_{макс}$ найдем следующим образом [3]. Пусть x – координата вдоль трубки. Смещение цепи Δx за время t определяется соотношением $\Delta x^2 \simeq Dt$, где $D=gD_b/M$ – коэффициент диффузии цепи в трубке, а D_b – коэффициент диффузии одного блоба. Для полной релаксации смещение Δx должно быть сравнимо с полной длиной трубки $L_t=\xi M/g$, поэтому

$$\tau_{макс}=L_t^2/D=(M/g)^3\tau_b, \tag{4}$$

где τ_b – характерное время релаксации, связанное с одним блобом. Гидродинамический радиус блоба, необходимый для вычисления τ_b, всегда имеет порядок размера блоба ξ. Поэтому

$$\tau_b=\xi^2/D_b=\eta_s\xi^3/T; \tag{5}$$

$$\eta=\frac{cT}{\sigma}\frac{\eta_s\xi^3}{T}\left(\frac{M}{\sigma}\right)^3=\eta_s\left(\frac{M}{\sigma}\right)^3$$

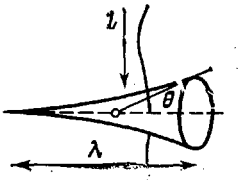
Определяя g из условия (2) надо помнить, что при $g<(l/d)^2\equiv p^2$ блобы идеальные, а при $g>p^2$ – набухшие [8–10]. Пусть $\Phi=cl^2d$ – объемная доля полимера в растворе, тогда при $\Phi<p^{-3}$, $g=\Phi^{\frac{1}{1-3\nu}}p^{\frac{5-6\nu}{1-3\nu}}$, а при $p^{-3}<\Phi<p^{-2}$, $g=\Phi^{-2}p^{-4}$. Обозначим через $N=Mp$ число мономерных звеньев в цепи (считаем, что длина мономерного звена $\sim d$). Окончательно имеем

$$\eta/\eta_s=N^3\Phi^{\frac{3}{3\nu-1}}p^{\frac{18-27\nu}{3\nu-1}}=N^3\Phi^{15/4}p^{9/4},\ \Phi<p^{-3}, \tag{6}$$

$$\eta/\eta_s=N^3\Phi^6p^9, \quad p^{-3}<\Phi<p^{-2} \tag{7}$$

Попытка вычислить вязкость раствора жесткоцепных макромолекул при $\Phi<p^{-2}$ была предпринята в работе [12]. Однако автор этой работы ошибочно отождествил гидродинамический радиус блоба с корреляционной длиной, что привело его к неправильным результатам, в частности к неправильной степенной зависимости вязкости от концентрации в области (7).

При еще бóльших концентрациях $cl^3>1$ ($\Phi>p^{-2}$) длина трубки становится равной длине цепи, поэтому $\tau_{макс}=N^3\tau_0/p^3$, где $\tau_0=\eta_s l^3/T$. Упругость системы (при временах, меньших $\tau_{макс}$) есть $E=c_{ent}T$, где c_{ent} – концентрация точек зацепления. Найдем эту концентрацию. Пусть λ – среднее расстояние по цепи между зацеплениями. Часть цепи длиной λ, жестко закрепленная с одного конца, должна свободно изгибаясь, «перерезать» в среднем одну цепь из своего окружения. Площадь, которую эта часть цепи «заметает», равна $S=\lambda^2\theta(\lambda)$, где средний угол изгиба $\theta(\lambda)$ для персистентного механизма гибкости имеет порядок $\theta(\lambda)\simeq(\lambda/l)^{1/2}$.



Поэтому число перерезанных цепей есть $N(\lambda)=Slc=\lambda^{-2}l^{-2}c$. Условие $N(\lambda)\simeq 1$ дает $\lambda=c^{-1/2}l^{-1/2}$, следовательно [1], $c_{ent}=cl/\lambda=c^{3/2}l^{3/2}$.

Следует иметь в виду, что при $\Phi>p^{-1}$ в системе возникает жидкокристаллический порядок [13, 14], который здесь не рассматривается; поэтому введем ограничение $\Phi<p^{-1}$. Используя выражение (3), находим

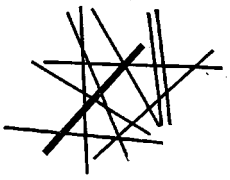
$$\eta/\eta_s=N^3\Phi^{7/2}p^{-1/2},\quad p^{-2}<\Phi<p^{-1} \tag{8}$$

Как показывают формулы (6)–(8), при всех концентрациях вязкость пропорциональна кубу ММ, что согласуется с аналогичной зависимостью для гибких полимеров [3]. Вообще, для перехода к гибким цепям надо положить $p=1$, при этом режимы (7) и (8) пропадают, а формула (6) переходит в (1).

Зависимость вязкости от концентрации имеет довольно своеобразный вид: если при низких концентрациях $\Phi<p^{-3}$ это степенная зависимость с показателем 15/4=3,8, характерным для гибких полимеров, то в области $p^{-3}<\Phi<p^{-2}$ этот показатель возрастает до 6, а при $p^{-2}<\Phi<p^{-1}$ резко падает до 1,4. Температурная зависимость отношения η/η_s связана в основном с тем, что жесткость p уменьшается с ростом температуры. Следовательно, в режиме (6) отношение η/η_s уменьшается при нагревании, в режиме (7) это уменьшение становится очень резким и, наконец, в режиме (8) оно сменяется слабым ростом отношения η/η_s. Заметим, что область (7) очень сильной зависимости вязкости от температуры и концентрации оказывается достаточно широкой уже для не очень жестких полимеров: при $p=3$. $4\%<\Phi<10\%$.

Короткие цепи. Макромолекулы, длина которых много меньше длины их сегмента Куна ($M=L/l<1$), существенно отличается от длинных макромолекул по характеру своего молекулярного движения. С точки зрения равновесных свойств, такие макромолекулы можно считать жесткими стержнями, так что параметр l вообще выпадает из их характеристик.

Сопоставим каждому стержню шар, диаметром которого он является. Раствор можно считать полуразбавленным, если эти шары сильно перекрываются, т. е. $cL^3>1$ или $\Phi>N^{-2}$ (c – концентрация стержней). Динамика такого раствора была проанализирована в работе [11]. Изложим коротко результаты этой работы. Модуль упругости системы (при малых временах) имеет порядок $E=cT$. Максимальное время релаксации $\tau_{макс}$ связано с вращательной релаксацией и может быть найдено следующим образом. Стержни, окружающие данный, создают для него трубку диаметра $a\simeq 1/cL^2$



На поступательное движение стержня вдоль своей оси его окружение практически не влияет, поэтому соответствующий коэффициент диффузии $D_0=T/(\eta_s L)$. Для того чтобы полностью сменить трубку, стержень должен пройти расстояние L вдоль своей оси за время $\tau_0=L^2/D_0$, при этом он повернется на угол $\theta\simeq a/L=(cL^3)^{-1}$. Следовательно, коэффициент вращательной диффузии стержня $D_r=\theta^2/\tau_0=D_0/(c^2L^3)$, а максимальное время релаксации $\tau_{макс}=D_r^{-1}=\eta_s L^3(cL^3)^2/T$. Таким образом, вязкость равна [14]

$$\eta=\eta_s(cL^3)^3 \tag{9}$$

[1] Заметим, что в рассматриваемом режиме, как и в режиме (7), E никак не коррелирует с осмотическим давлением π. Однако в режиме (6) эти величины имеют одинаковый порядок.

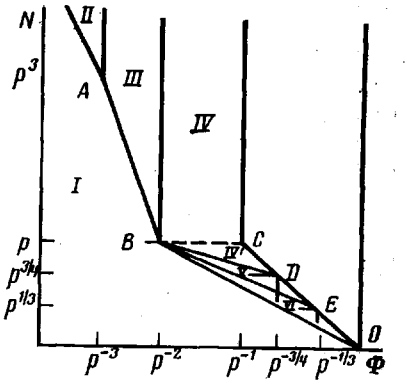
В только что приведенном рассуждении совершенно не учитывалось наличие у стержня пусть малой, но конечной гибкости. Между тем она может оказать существенное влияние на диффузию стержня. В самом деле, за счет одной лишь гибкости стержень при выползании из трубки поворачивается на угол $\Delta\theta=(L/l)^{1/2}$. Полный квадрат угла поворота поэтому равен $\theta^2\simeq(cL^3)^{-2}+L/l$. Второе слагаемое становится преобладающим при $\Phi>p^{1/2}N^{-5/2}$, т. е. при $cL^3>(l/L)^{1/2}$. В этом случае $\theta^2\simeq L/l$, $\tau_{макс}=\tau_0 l/L$. Окончательно получаем

$$\eta/\eta_s=N^6\Phi^3, \quad N^{-2}<\Phi<p^{1/2}N^{-5/2}, \quad (10)$$

$$\eta/\eta_s=N\Phi p, \quad p^{1/2}N^{-5/2}<\Phi<N^{-1} \quad (11)$$

Ограничение $\Phi<N^{-1}$ в формуле (11) связано с тем, что при $\Phi>N_0^{-1}$ система переходит в жидкокристаллическое состояние [15].

Режим (11), как видно из наложенных на него ограничений, реализуется для не слишком коротких цепей: $p^{1/3}<N<p$. Если $N<p^{1/3}$, то во всей области концентраций $N^{-2}<\Phi<N^{-1}$ работает формула (10). Обратим внимание на значительное различие молекулярно-массовых зависимостей вязкости в двух рассматриваемых режимах: при низких концентрациях $\eta\sim M^6$, при более высоких $\eta\sim M$. Обе зависимости существенно отличаются от кубической, характерной для длинных цепей.



Динамическая фазовая диаграмма раствора в переменных $\Phi-N$

Диаграмма состояний. Полученные выше результаты позволяют построить диаграмму состояний раствора в переменных $\Phi-N$ (рисунок).

В области I, соответствующей разбавленному раствору, его вязкость приблизительно равна вязкости растворителя. В областях II–IV и V–VI вязкость подчиняется соответственно законам (6)–(8) и (10)–(11). Переход из области I в область перекрывающихся набухших клубков II происходит при $\Phi=p^{-3/5}N^{-4/5}$. Границы областей II и III (в области III клубки становятся идеальными) лежат при $\Phi=p^{-3}$. Область III отделена от области I отрезком AB: $\Phi=p^{-3/2}N^{-1/2}$, координаты точки A: $\Phi=p^{-3}$, $N=p^3$, точки B: $\Phi=p^{-2}$, $N=p$. Переход из области III в область IV происходит при $\Phi=p^{-2}$.

Перейдем теперь к описанию той части диаграммы, которая находится ниже штриховой линии BC (точка C имеет координаты $\Phi=p^{-1}$, $N=p$) и соответствует коротким макромолекулам, длина которых много меньше длины их сегмента Куна. Область IV′ выделена здесь для того, чтобы подчеркнуть, что зависимость (8) выполняется в этой области не для длинных, а для коротких стержнеобразных макромолекул. В области V гибкость макромолекул влияет на процесс их диффузии, но в упругости системы уже не проявляется. Сшивая зависимости (8) и (11), находим границу между областями IV′ и V (отрезок BD): $\Phi=p^3N^{-5}$, причем точка D имеет координаты $\Phi=p^{-3/4}$, $N=p^{3/4}$. В области VI макромолекулы уже настолько коротки, что их гибкость никак не влияет на вязкость раствора. Граница области VI со стороны области I – отрезок BO: $\Phi=N^{-2}$, со стороны области V – отрезок BE: $\Phi=p^{1/2}N^{-5/2}$, координаты точки E: $\Phi=p^{-1/3}$, $N=p^{1/3}$.

При переходе к гибким макромолекулам ($p=1$) области II–VI сжимаются в линию $\Phi=1$, так что на диаграмме состояний остаются лишь области I и II.

Автор благодарит А. Р. Хохлова и Т. М. Бирштейн за плодотворные обсуждения работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Doi M., Edvards S. F.* J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1978, v. 74, № 9, p. 1789.
2. *Doi M., Edvards S. F.* J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1979, v. 75, № 1, p. 38.
3. *De Gennes P. G.* J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 2, p. 572.
4. *De Gennes P. G.* Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 587, 594.
5. *Graessley W. W.* Advances Polymer Sci., 1974, v. 16, p. 1.
6. *Жен П. де* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
7. *Бирштейн Т. М., Сарибан А. А., Скворцов А. М.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 1962.
8. *Хохлов А. Р.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2754.
9. *Schaefer D. W., Joanny J. F., Pincus P.* Macromolecules, 1980, v. 13, № 5, p. 1280.
10. *Бирштейн Т. М.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2110.
11. *Doi M., Edvards S. F.* Faraday Trans. II, 1978, v. 74, № 3, p. 560.
12. *Schaefer D. W.* Polymer Preprints., 1982, v. 23, № 2, p. 53.
13. *Khokhlov A. R.* Phys. Letters., 1978, v. 68, № 1, p. 135.
14. *Khokhlov A. R., Semenov A. N.* Physica A, 1981, v. 108, № 2/3, p. 546.
15. *Onsager L.* Ann. N. Y. Acad. Sci., 1949, v. 51, № 4, p. 627.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17.II.1984

VISCOSITY OF SEMIDILUTE SOLUTION OF RIGID POLYMERS.

Semenov A. N.

Summary

Basing on scaling approach the dependence of viscosity of solutions of essentially entangled polymer chains on rigidity, MM and volume fraction of a polymer has been studied. An account of finite rigidity of a polymer is shown to result in appearence of three regions of concentration for semiflexible chains with essentially different behaviour of viscosity. For solutions of very rigid polymers three regions with different behaviour of viscosity are also separated. The dynamic diagram of solution states in $\Phi-N$ plots is derived (Φ is the volume fraction of a polymer, N is the degree of polymerization).