

значении δ^u из формулы (12) получается

$$V_k^* = 7,53V\sigma^u \quad (13)$$

для σ в Н/м.

Значения V_k^* , найденные по этой формуле, согласуются с инкрементными расчетами по формуле (3), но лучшие результаты дает скорректированная на 4% формула

$$V_k^* = 7,82V\sigma^u \quad (14)$$

Расчет V_k^* по формуле (14) на основе данных для поверхностного напряжения из работы [4] дает значения, согласующиеся с инкрементными расчетами со средним отклонением в 4%, что соответствует различным значениям σ , найденным разными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филиппов Л. П. Инж.-физ. журн., 1983, т. 44, № 5, с. 839.
2. Филиппов Л. П. Закон соответственных состояний. М.: Изд-во МГУ, 1983. 87 с.
3. Филиппов Л. П. Подобие свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1978. 255 с.
4. Ван-Кравелен Д. К. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 414 с.
5. Охочимский А. Д. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, № 5, с. 1313.
6. Филиппов Л. П. Журн. физ. химии, 1984, т. 58, № 7, с. 1780.
7. Буниев И. В. В кн.: Применение ультраакустики к исследованию веществ. М.: Моск. обл. пед. ин-т, 1957, вып. 5, с. 101.
8. Филиппов Л. П. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 3, с. 744.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.XII.1984

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ЗАЦЕПЛЕНИЙ НА ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Покровский В. Н., Кокорин Ю. К.

В настоящее время наиболее результативный подход в теории динамических свойств линейных неразбавленных полимеров связан с одномолекулярным приближением, суть которого состоит в рассмотрении динамики одной цепи при ограничениях на ее движение, имитирующих влияние окружающих цепей [1–3].

В термодинамически равновесном случае эти ограничения удачно могут быть заданы как трубка некоторого диаметра 2ξ , внутри которой движется макромолекула [1, 2]. Рептационный характер теплового движения макромолекулы среди других, указанных де Женом [1], приводит к характерной зависимости ее коэффициента самодиффузии от длины или $MM D \sim M^{-2}$. Существуют экспериментальные свидетельства в пользу такой зависимости [4, 5].

Распространение модели рептаций на неравновесный случай, предложенное Дои и Эдвардсом [2], не оправдало ожиданий: теория [2] испытывает затруднения при объяснении эффектов вязкоупругости [6], и не верна в одномолекулярном (первом и грубом) приближении. Это связано, по-видимому, с тем, что указанные ограничения на движение макромолекулы являются статическими и слишком жесткими.

Другая формулировка неравновесной динамики предполагает [3, 7] эти ограничения динамическими: окружающие макромолекулы заменяются вязкоупругой средой. Такой подход позволяет объяснить наблюдаемое распределение времен релаксации и зависимость вязкоупругих характе-

ристик от длины макромолекулы [3, 7]. Адекватность данных представлений подтверждает также рассмотрение вязкоупругости разбавленных смесей полимеров [7].

На первый взгляд, указанные теории основываются на взаимно исключающих посылках: теория с динамическими ограничениями не предполагает существования характерного масштаба, в то время как модели рептирующей цепи существенно используют такое предположение. Более внимательное рассмотрение показывает, что в теории с динамическими ограничениями особенности движения макромолекулы позволяют естественно ввести характерный масштаб, который может быть отождествлен с постулируемым в рептиационных моделях масштабом.

Уравнение движения цепи формулируется на основе модели Каргина – Слонимского – Рауза [8]. После выбора модели макромолекулы возникает проблема адекватного описания динамического взаимодействия выделенной цепочки со своим окружением. Наиболее простая ситуация наблюдается в случае разбавленных растворов полимеров в вязкой ньютоновской жидкости, когда взвешенные макромолекулы не взаимодействуют друг с другом. В этом случае влияние окружающей среды на движение рассматриваемой макромолекулы сводится к чисто вязкому сопротивлению со стороны жидкости. В случае неразбавленной системы, как неоднократно обсуждалось [3, 7], окружающие макромолекулы могут быть заменены некоторой вязкоупругой средой. Придерживаясь в основном обозначений, использованных в предыдущих работах, записываем для координат бусинок r_i^α уравнение

$$m \frac{d^2 r_i^\alpha(t)}{dt^2} = - \int_0^\infty B(s) \dot{r}_i^\alpha(t-s) ds - 2T \mu A^{\alpha\beta} r_i^\beta(t) + \Phi_i^\alpha(t) \quad (1)$$

Греческие индексыnum>ируют бусинки и пробегают значения от 0 до N , а латинские – их декартовы координаты и имеют значения 1, 2 и 3.

Далее рассматриваем случай термодинамического равновесия, когда градиенты скорости отсутствуют и силы типа сил внутренней вязкости пренебрежимо малы.

При выполнении конкретных расчетов ядро уравнения (1) на основе наглядных представлений выбирается [7] в простом виде

$$B(s) = 2\zeta \delta(s) + \frac{\zeta B}{\tau} e^{-s/\tau} \quad (2)$$

Теперь теория, кроме характерного времени релаксации Рауза $\tau^* = \zeta N^2 / 4\pi^2 \mu T$, включает еще два параметра: τ – время релаксации окружения, совпадающее с вычисленным главным временем релаксации напряжений всей системы [9], и B – мера усиления коэффициента трения бусинки. Трение усиливается в связи с тем, что при медленном движении среди цепей бусинка волочит «хвост» из макромолекул, так что B увеличивается с ростом длины макромолекулы, например по степенному закону $B \sim M^\delta$ при типичном значении $\delta=2,4$. Для достаточно длинных цепей $B \gg 1$.

Определим среднеквадратичное смещение $\langle \Delta q^2 \rangle$ центра масс диффундирующей цепи $q_i = \frac{1}{N+1} \sum_{\alpha=0}^N r_i^\alpha$ за время t . Так как $q_i(t) - q_i(0) = \int_0^t \dot{q}_i(s) ds$,

то

$$\langle \Delta q^2 \rangle = \sum_{i=1}^3 \langle [q_i(t) - q_i(0)]^2 \rangle = \iint_0^t \langle \dot{q}_i(s) \dot{q}_i(u) \rangle ds du$$

и вычисление сводится к нахождению временной корреляционной функции скоростей. Последнюю находим на основе уравнения динамики (1)

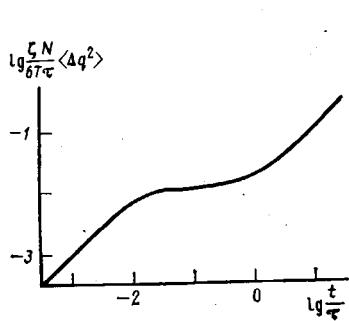


Рис. 1

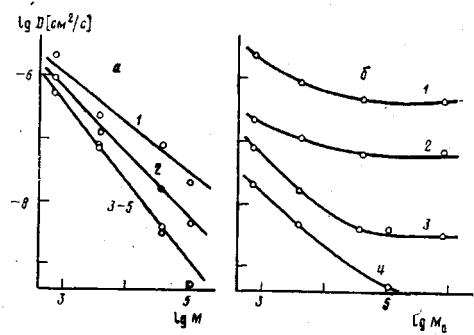


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость среднеквадратичного смещения от времени при $B=100$

Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии макромолекулы D от ММ цепи (а) и матрицы (б) для ПДМС с $M=746$ (1); $4 \cdot 10^3$ (2); $4 \cdot 10^4$ (3); $1,15 \cdot 10^5$ (4); $8,3 \cdot 10^5$ (5) по данным работы [5]

с учетом соотношения (2) и получаем

$$\langle \Delta q^2 \rangle = \frac{6T\tau}{\zeta NB} \left(\frac{t}{\tau} + 1 - e^{-\frac{t}{\tau} B} \right) \quad (3)$$

Значение смещения $\langle \Delta q^2 \rangle$ как функция отношения t/τ приведено на рис. 1 при $B=100$.

Смещение макромолекулы зависит от времени. При малых временах $t \ll \tau/B$ формула (3) принимает вид

$$\langle \Delta q^2 \rangle = \frac{6T}{\zeta N} t$$

и совпадает с соответствующим выражением для цепочки в вязкой жидкости.

При значении времени порядка τ/B подвижность макромолекулы резко падает, при этом смещение остается некоторое время неизменным и равным

$$\langle \Delta q^2 \rangle = \frac{6T\tau}{\zeta NB} = \xi^2 \quad (4)$$

Таким образом, теория определяет характерное время τ/B и характерный масштаб ξ . При малых временах (смещениях) ограничения со стороны других макромолекул оказываются несущественными и выражение для коэффициента диффузии имеет такой же вид, как у протекаемой цепи в соответствующей мономерной вязкой жидкости.

При больших временах наблюдения $t \gg \tau$ ситуация меняется. В этом случае существенную роль играют ограничения со стороны соседних макромолекул и коэффициент диффузии уменьшается. Формула (3) дает в этом случае

$$\langle \Delta q^2 \rangle = \frac{6T\tau}{\zeta NB} t \quad (5)$$

Следует иметь в виду, что в приведенных выше расчетах не было учтено обстоятельство, которое приводит к конкурирующему при больших временах наблюдения механизму подвижности, указанному де Женом [1]. Бусинка, представляющая часть макромолекулы и находящаяся среди других цепей, обладает анизотропией подвижности — ее движение вдоль цепи облегчено по сравнению с движением в перпендикулярном направлении. Это обстоятельство учитывается введением «трубки» диаметром 2ξ , так что крупномасштабные смещения центра масс цепи происходят

путем ползания (рептации) макромолекулы вдоль «трубки», образованной остальными макромолекулами.

Определим здесь смещение рептирующей цепи с учетом анизотропии подвижности, используя упрощенную модель ее динамики, предложенную для описания рептаций Дои и Эдвардсом [2]. По-прежнему рассматриваем макромолекулу как цепочку связанных броуновских частиц. Но теперь их число N выбираем не произвольно, а так, что $N\xi^2 = \langle R^2 \rangle$ — среднеквадратичному расстоянию между концами цепи. Считаем, что бусинки находятся на равных неизменных расстояниях ξ друг от друга. Рассматривая состояние макромолекулы в фиксированные моменты времени через интервал Δt , такой что $\xi^2 = (6T/\zeta N)\Delta t$, и следуя далее способу рассмотрения, использованному Дои и Эдвардсом [2], находим

$$\langle \Delta q^2 \rangle = \frac{6T}{\zeta N^2} t = \frac{6T\xi^2}{\zeta N \langle R^2 \rangle} t \quad (6)$$

Таким образом, при больших временах наблюдения существуют два способа движения макромолекулы. Объединяя равенства (5) и (6), записываем общее выражение

$$\langle \Delta q^2 \rangle = \frac{6T}{\zeta N} \left(\frac{1}{B} + \frac{\xi^2}{\langle R^2 \rangle} \right) t \quad (7)$$

Поскольку первый член здесь пропорционален $M^{-3/4}$, а второй M^{-2} , то при больших длинах цепей второй член преобладает и реализуется рептационный механизм диффузии.

Изучение подвижности макромолекулы с молекулярной массой M среди химически подобных, но более коротких макромолекул с молекулярной массой M_0 , дает возможность различить два указанных механизма.

Как следует из предыдущего, в этом случае коэффициент диффузии

$$D = k_c M^{-1} M_0^{-2/4} + k_s M^{-2} M_0^0 \quad (8)$$

При малых значениях M_0 первый член в соотношении (8) является существенным. На рис. 2 приведены значения D в зависимости от M_0 и M для ПДМС по данным работы [5]. При сопоставлении с формулой (8) эти данные демонстрируют проявление двух механизмов подвижности. Анализируя диффузионные свойства макромолекулы в неразбавленной системе, Будтов также пришел к выводу о том, что рептационный механизм не является единственным, и записал двухчленную формулу для D [10].

Отметим, что был бы желателен более последовательный вывод соотношений (7) и (8) на основе обсуждаемой модели. Это требует некоторой модификации уравнения динамики (1): необходимо ввести в него анизотропию подвижности бусинок относительно направления вдоль цепи.

Таким образом, особенности теплового движения макромолекулы в неразбавленной системе без затруднений могут быть поняты на основе уравнения движения цепи с динамическими ограничениями. Существенно, что при этом оказывается возможным естественно ввести характеристический масштаб ξ , определяемый выражением

$$\xi^2 = \frac{6T\tau}{\zeta NB} = \frac{2}{\pi^2} \langle R^2 \rangle \chi,$$

где параметр $\chi = \frac{\tau}{2B\tau}$ имеет смысл отношения квадрата диаметра трубы

$(2\xi)^2$ к среднеквадратичному расстоянию между концами макромолекулы $\langle R^2 \rangle$. Следует считать, что диаметр трубы не зависит от длины макромолекулы, поэтому $\chi \sim M^{-1}$.

Параметр χ впервые появился в теории вязкоупругости линейных полимеров [3], через него записывается, например, значение модуля на плато

[3, 7] $G_e' = \frac{\pi^2}{12} nT\chi^{-1}$, где n – число макромолекул в единице объема. Это выражение можно переписать следующим образом

$$G_e' = \frac{1}{6} nT \frac{\langle R^2 \rangle}{\xi^2}$$

По значению модуля на плато последняя формула позволяет оценивать характеристическую длину ξ и напоминает об одной из первых интерпретаций концентрированного раствора (расплава) как флюктуационной сетки с узлами-зацеплениями. Исследования показали, что в концентрированной системе нет ничего похожего на сетку, но имеется тем не менее некоторая характеристическая длина, воспринимавшаяся ранее как расстояние между соседними узлами сетки зацеплений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *De Gennes P.-G.* J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 3, p. 572.
2. *Doi M., Edwards S. F.* J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1978, v. 74, № 10, p. 1789.
3. *Покровский В. Н., Волков В. С.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2700.
4. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
5. *Tanner J.* Macromolecules, 1971, v. 4, № 6, p. 749.
6. *Des Cloizeaux J.* J. Phys. Letters, 1984, v. 45, № 1, p. L-17.
7. *Покровский В. Н., Кокорин Ю. К.* Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 8, с. 573.
8. *Каргин В. А., Слонимский Г. Л.* Докл. АН СССР, 1948, т. 62, № 2, с. 239.
9. *Покровский В. Н., Кокорин Ю. К., Волков В. С.* В кн.: Физика и химия каучука и резины. М., 1984, т. 2, А64.
10. *Будтов В. П.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 477.

Алтайский политехнический институт
им. И. И. Ползунова

Поступила в редакцию
19.XII.1984