

УДК 541.64:532.72

О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

Будтов В. П.

С учетом уменьшения внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия с ростом концентрации, а также с использованием представлений теории скейлинга получены соотношения для коэффициентов самодиффузии D цепных гауссовых макромолекул как функции концентрации и M . Величина $d \ln D / d \ln M$ изменяется с ростом концентрации от $-0,5$ до -2 , а $d \ln D / d \ln \phi$ от 0 до -2 при удалении от температуры стеклования. В координатах $D(\phi)/D(0)$ от ϕ/M (или $c[\eta]$) получена инвариантная кривая для разных полимеров, независящая от M , при этом в области умеренных концентраций $\ln \frac{D(\phi)}{D(0)} \sim 1,27 \sqrt{c[\eta]}$.

Исследование концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии D цепных гауссовых макромолекул имеет большое значение как для развития представления о подвижности макромолекул в растворе, так и при решении разнообразных задач физикохимии полимеров [1, 2]. Существующие модели диффузии цепных макромолекул количественно описывают экспериментальные закономерности в области разбавленных растворов [3] и расплавов [4–6] полимеров. Хотя попытки расчета концентрационной зависимости D предпринимались ранее [7, 8], рассматривалась вся область концентрации однотипным образом без учета специфики движения цепных макромолекул при малых и больших концентрациях, поэтому теоретические результаты только качественно соответствовали экспериментальным закономерностям.

В данной работе учтено уменьшение внутримолекулярных гидродинамических взаимодействий в области умеренных концентраций, а в области больших концентраций используются представления теории скейлинга. Полученные соотношения для $D(\phi, M)$ хорошо описывают экспериментальные закономерности.

Теория диффузионной подвижности цепных макромолекул в разбавленных растворах полимеров опирается на общие соотношения, полученные Кирквудом и учитывающие внутримолекулярные гидродинамические взаимодействия [1, 3]. Под гидродинамическими взаимодействиями движущихся элементов понимаются искажения поля скорости растворителя из-за наличия в некоторых точках пространства сил трения (элементов трения). Такое искажение поля скорости учитывается с помощью тензора Озенна T , который в простейшем случае имеет вид

$$T = \frac{1}{6\pi\eta} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \mathbf{I}, \quad (1)$$

где η — вязкость растворителя; \mathbf{I} — единичный тензор; r — расстояние между точками взаимодействия; $\langle \rangle$ — усреднение по конформациям цепи. Молекулярные модели [3] используют различные функции распределения элементов цепи в пространстве для расчета $\langle 1/r \rangle$: гауссова цепь, цилиндр, скрученный цилиндр и т. д. В простейшем случае гауссовой цепи, состоя-

щей из N сегментов длиной A , получаем

$$D = \frac{kT(1+1,843\sqrt{N})}{3\pi\eta AN} = D_R(1+1,843\sqrt{N}) \quad (2)$$

Более точные и сложные соотношения обсуждены в обзоре [3]. Здесь D_R – коэффициент трения макромолекулы, для которой не учитывается внутримолекулярное гидродинамическое взаимодействие между элементами цепи.

Таким образом, учет внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия («положительные» взаимодействия) приводит к увеличению D , т. е. к облегчению движения макромолекулы.

Для концентрированных растворов необходимо учитывать наличие элементов других макромолекул, гидродинамическое взаимодействие с которыми приводит к увеличению коэффициента трения и к уменьшению эффекта внутримолекулярных гидродинамических взаимодействий. Строгие решения подобной задачи не имеются, однако существуют модели, использующие представления эффективного гидродинамического поля. Соответствующая модель была предложена Брикмэном [9], рассмотревшим движение молекулы через пористую среду, которая описывалась наличием случайно расположенных центров сопротивления, искажавших поля скоростей. Для растворов полимеров эта модель рассматривалась для индивидуальных макромолекул в работе [10] и для концентрированных растворов в работе [11]. Для интересующих нас вопросов существует следующий результат: формула Озенна (1) преобразуется в следующее соотношение:

$$T = \frac{1}{6\pi\eta} \left\langle \frac{e^{-\Phi_r}}{r} \right\rangle I, \quad (3)$$

где $\Phi^2 = \frac{v_1 \rho}{\eta}$. Здесь v_1 – плотность центров сопротивления, ρ – коэффициент трения центра сопротивления. Близкие результаты были получены в работах [12, 13].

Используя формулу (3) и общий подход, развитый Кирквудом, можно получить соотношение для D макромолекулы в концентрированных растворах

$$D(\varphi) = D_R \left[1 + 1,843\sqrt{N} \frac{1 - e^{-x}}{x} \right], \quad (4)$$

где величина x дается [10] выражениями

$$x^2 = 11c[\eta], \quad c[\eta] < 1 \quad (5a)$$

$$x^2 = 11c[\eta]\sqrt{N}, \quad c[\eta] > 1 \quad (5b)$$

Здесь c – концентрация, $[\eta]$ – характеристическая вязкость; в θ -растворителе она равна $[\eta] = 0,45\sqrt{N}\tilde{v}$, где \tilde{v} – удельный парциальный объем.

Прежде чем перейти к дальнейшему анализу соотношения (4), необходимо уточнить область его использования. Это выражение для D может быть использовано для анализа коэффициентов самодиффузии или диффузии макромолекулы через гель, когда еще не наблюдается переход к рептелевидному типу движения. Для анализа концентрационной зависимости коэффициентов седиментации используемая модель не подходит, так как при седиментации все макромолекулы (и, следовательно, центры сопротивления) движутся в одном направлении и фактически не являются центрами сопротивления (т. е. в случае седиментации существенные положительные межмолекулярные гидродинамические взаимодействия).

Перейдем к анализу соотношения (4). Естественно рассмотреть область малых и больших x (рис. 1). Видно, что в области $x < 5$ можно использовать вместо $(1 - e^{-x})/x$ выражение $e^{-0,384x}$, а при $x > 5$, выражение $\sim(1/x)$. Тогда при $x > 5$ $D/D_R \sim 1/\sqrt{\varphi}$ и не зависит от N . Таким образом, при $c[\eta] > 2-3$ коэффициент самодиффузии зависит от N , как и $D_R \sim N^{-1}$.

С другой стороны, в области больших концентраций, как будет показано ниже, удобно воспользоваться соотношениями, даваемыми теорией скейлинга. В связи с этим далее не будем рассматривать эту область изменений x ($x > 5$). Таким образом, окончательно получаем для D в области малых и умеренных концентраций соотношение

$$D = \frac{kT}{\zeta N} [1 + 1,843/\sqrt{N} \cdot e^{-0,384x}], \quad (6)$$

где ζ – коэффициент трения сегмента.

В области разбавленных растворов это соотношение можно записать

$$D(\varphi) = D(0) [1 - 1,275/\sqrt{c[\eta]} + \dots] \quad (6a)$$

Необычная концентрационная зависимость $D(c) \sim \sqrt{c}$ в отличие от ранее получаемой $D \sim c$ уже неоднократно появлялась в расчетах вязкости и коэффициентов трения супензий [14, 15]. В то же время она позволяет объяснить давно обнаруженный в работах Цветкова [16] факт отсутствия концентрационной зависимости D от c в области малых концентраций.

Соотношение (6) справедливо в области $x < x^*$, где x^* – пороговое значение x , когда внутримолекулярными гидродинамическими взаимодействиями можно пренебречь. Здесь $x^* \approx 2,6 \ln(2\sqrt{N})$. Отсюда можно рассчитать и пороговое значение концентрации φ^* (или c^*)

$$\varphi \approx 1,4 \frac{\ln^2(2\sqrt{N})}{\sqrt{N}}, \quad c^* \approx 0,64 \frac{\ln^2(2\sqrt{N})}{[\eta]}. \quad (7)$$

Для обычных значений N $\varphi^* \approx 0,3 - 0,4$ ($c^*[\eta] \approx 10 - 15$).

В области больших концентраций, когда система представляет собой сильноперепутанные клубки, можно использовать представления о рептационном механизме подвижности макромолекул [4, 5]. Более того, в этой области концентраций термодинамическое поведение макромолекул близко к поведению в θ -области [5, 7].

Для описания зависимости D от φ удобно использовать подходы теории скейлинга. Рассмотрим зависимость D от φ в виде

$$D \approx A_1 \left(\frac{\varphi^*}{\varphi} \right)^\beta D_R, \quad (8)$$

где φ^* – пороговая концентрация, A_1 – численный коэффициент.

Впервые подобный подход был применен в работе [7]. Было получено для

$$\beta = -\frac{2-\nu}{3\nu-1} = \begin{cases} -3 & \text{для } \theta\text{-растворителя} \\ -1,75 & \text{для хорошего растворителя,} \end{cases}$$

где ν – показатель в соотношении $R^2 \sim N^\nu$, а R – радиус инерции цепи. Однако в этой работе предполагалось, что соотношение (8) применимо во всей области концентрации, т. е. не учитывался факт разного поведения макромолекулы в различных областях концентраций [5].

С нашей точки зрения, соотношение (8) применимо в области только больших концентраций ($\varphi > \varphi^*$), когда конформация макромолекулы, с одной стороны, уже описывается гауссовой статистикой, а с другой – во всей этой области наблюдается однотипное рептелевидное движение макромолекул [4, 5]. Тогда из условия $D(\varphi \rightarrow 1) \sim N^{-2}$ [4, 5] в этой области φ получаем¹

$$\beta = -2 \quad (9)$$

¹ В общем виде $\beta = -(1/3\nu - 1)$ и для хорошего растворителя $\beta = -1,25$.

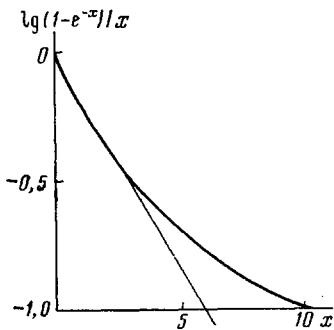


Рис. 1

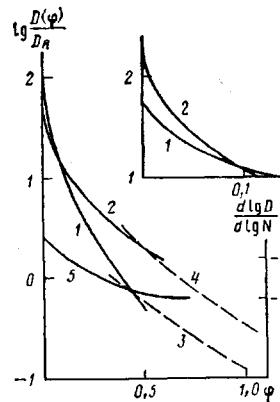


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $(1-e^{-x})/x$ от x Рис. 2. Зависимости $\lg \frac{D(\phi)}{D_R}$ от ϕ , рассчитанные по формулам 10а (1, 2)и 11а (3, 4), для $N=10^4$ (1, 3) и 10^3 (2, 4); 5 – зависимость $d \lg D / d \lg N$ от ϕ

Таким образом, окончательно для зависимости D от ϕ (или c) должны быть справедливы соотношения

$$D(\phi) = D_R [1 + 1,843 \sqrt{N} e^{-0,85 \sqrt{\phi} \sqrt{N}}] \quad \phi < \phi^* \quad (10a)$$

$$D(\phi) = D_R \frac{1,6 \ln^4(2\sqrt{N})}{\phi^2 N} \quad \phi > \phi^* \quad (11a)$$

или

$$D(\phi) = D_R [1 + 1,843 \sqrt{N} e^{-1,27 \sqrt{c[\eta]}}] \quad c[\eta] < 10 \quad (10b)$$

$$D(\phi) = D_R \frac{0,32 \ln^3(2\sqrt{N})}{(c[\eta])^2} \quad c[\eta] > 10 \quad (11b)$$

Численный коэффициент в формулах (11а) и (11б) получен из условия близости значений $D(\phi^*)$, вычисленных по формулам (10а) и (11а).

Таким образом, полученные соотношения описывают концентрационную зависимость D от ϕ и от N : при малых ϕ $D \sim N^{-0,5}$ и D зависит от $\sqrt{\phi}$, при больших ϕ $D \sim N^{-2} \phi^{-2}$.

На рис. 2 приведены рассчитанные по формулам (10а) и (11а) зависимости D от ϕ при $N=10^3$ и 10^4 . Видно, что эти соотношения дают плавную зависимость D/D_R от ϕ . При этом в области малых концентраций наблюдается пересечение зависимости DN от ϕ , так как при $\phi \rightarrow 0$ $DN \sim N^{0,5}$, при $\phi \rightarrow 1$ $DN \sim N^{-1}$.

Удобно представить зависимость D от ϕ в виде $\lg \frac{D(\phi)}{D(0)}$ от $\phi \sqrt{N}$

(рис. 3). Проведенные расчеты показывают, что в таких координатах должны наблюдаться единые зависимости для образцов разной ММ.

Анализ зависимости $\lg \frac{D(\phi)}{D(0)}$ от $\lg(\phi \sqrt{N})$ позволяет установить зависимость величины β (формула (8)) от ϕ (рис. 3, кривая 5). Видно, что величина β меняется от 0 до 2. В области умеренных концентраций β лежит в интервале 1–2, что хорошо соответствует экспериментальным данным [19–23]. Здесь необходимо отметить, что при анализе эксперименталь-

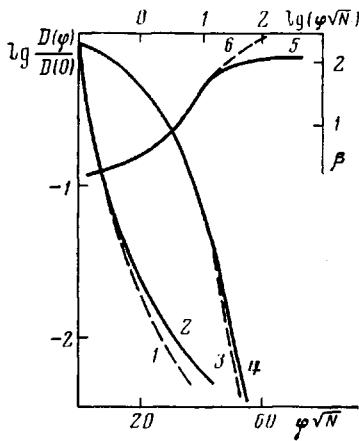


Рис. 3

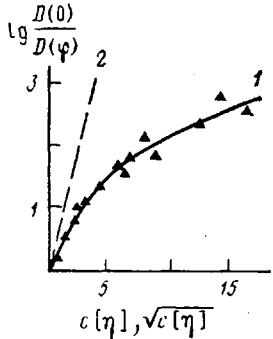


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости $\lg \frac{D(\phi)}{D(0)}$ от $\phi\sqrt{N}$ (1, 2) и $\lg(\phi\sqrt{N})$ (3, 4), рассчитанные по формулам 10а (1, 3) и 11а (2, 4); 5 – зависимость β от $\lg(\phi\sqrt{N})$; 6 – та же зависимость с учетом формулы (12)

Рис. 4. Зависимости $\lg \frac{D(0)}{D(\phi)}$ от $c[\eta]$ (1) и $\sqrt{c[\eta]}$ [2] для растворов ПДМС и ПЭО по данным работы [19]

ных зависимостей D от ϕ необходимо также учитывать и зависимость локальной подвижности от ϕ , т. е. зависимость $\zeta(\phi)$. В простейшем виде ζ зависит от ϕ в виде [1]

$$\zeta(\phi) = \zeta(0) e^{\frac{B\phi}{1-b\phi}}, \quad (12)$$

где B , b – численные коэффициенты, зависящие от T . Более сложные зависимости ζ от ϕ см. в работе [24]. Вдали от температуры стеклования $B \sim 3$, $b \sim 0.8$. Эту зависимость $\zeta(\phi)$ необходимо учитывать при количественном сопоставлении результатов теории и экспериментальных данных.

В работе [19] были исследованы зависимости D от ϕ для ряда фракции ПЭО и ПДМС. Было показано [25], что в координатах $\lg \frac{D(\phi)}{D(0)}$ от

$c[\eta]$ получается единая зависимость для указанных полимеров разных ММ (рис. 4, кривая 1). Более того, можно получить прямолинейную зависимость $\lg \frac{D(\phi)}{D(0)}$ от $\sqrt{c[\eta]}$ (рис. 4, кривая 2), которая описывается следующим эмпирическим соотношением:

$$\ln \frac{D(\phi)}{D(0)} = -1.4\sqrt{c[\eta]} \quad (13)$$

Полученный численный коэффициент (14) близок к предсказываемому проведенными расчетами (1,27).

На рис. 5, а, б приведены зависимости $D(\phi)/D(0)$ от $c\sqrt{M}$ и $c[\eta]$ для растворов ПС в бензole и тетрахлорметане [20, 21]. Видно, что в координатах $D(\phi)/D(0) \sim c\sqrt{M}$ для растворов ПС в бензole не удается получить полного совмещения кривых для разных фракций. В координатах $D(\phi)/D(0) \sim c[\eta]$ такое полное совмещение наблюдается ($[\eta] = 1.6 \cdot 10^{-4} M^{0.89}$). Для растворов ПС в тетрахлорметане фактически безразлично, в каких координатах представлять данные: $c\sqrt{M}$ или $c[\eta]$, так как поведение ПС близко к θ -условиям: $[\eta] = 1.26 \cdot 10^{-8} M^{0.51}$ [20].

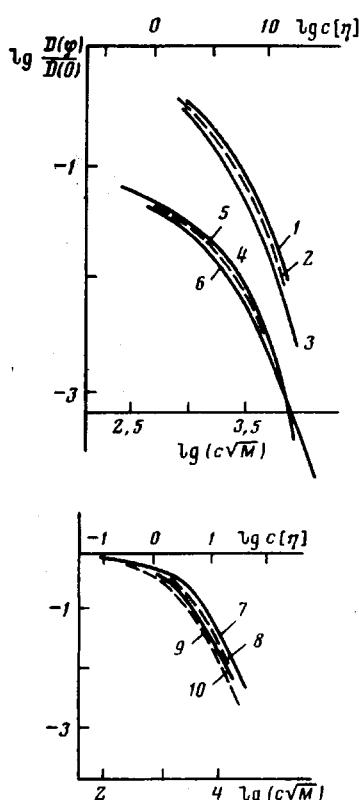


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $\lg \frac{D(\phi)}{D(0)}$ от $c\sqrt{M}$

(1–10) и $c[\eta]$ (1, 4, 7) по данным работ [20] (1–6) и [21] (7–10) для растворов ПС в бензole (1–3, 7–10) и тетрахлорметане (4–6). Значения $M \cdot 10^5 = 1,1$ (1, 4); 2,3 (2, 5); 3,5 (3, 6); 0,78 (7); 2,45 (8); 5,98 (9) и 7,54 (10)

Рис. 6. Зависимость $\lg \frac{D(0)}{D(\phi)}$ от $c[\eta]$

(1, 2) и $\sqrt{c[\eta]}$ (3, 4) по данным работ [20] (1, 3) и [21] (2, 4)

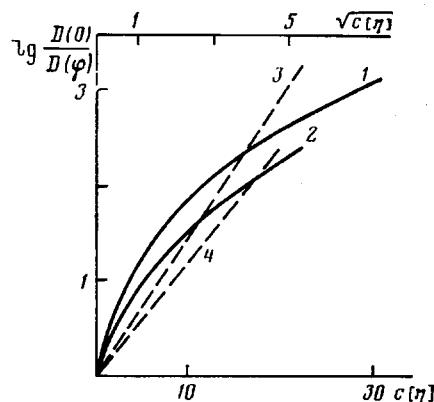


Рис. 6

На рис. 6 представлены экспериментальные зависимости $\ln \frac{D(c)}{D(0)}$ от $c[\eta]$ и $\sqrt{c[\eta]}$ по данным работ [20, 21]. В координатах $c[\eta]$ наблюдается криволинейная зависимость, а в координатах $\sqrt{c[\eta]}$ – прямолинейная. Экспериментальные данные описываются соотношением (13) с коэффициентами 1,15–1,4, что близко к данным по ПЭО и ПДМС, а также соответствует теоретическим закономерностям.

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что соотношения (10) и (11) описывают специфическую зависимость от концентрации ($\sqrt{\phi}$) в области умеренных концентраций. В области больших концентраций $D \sim \phi^{-2}$. Это свидетельствует о том, что величина $\beta = d \ln D / d \ln \phi$ изменяется от 0 до -2, а $d \ln D / d \ln M$ с ростом концентрации изменяется от -0,5 до -2. Теоретические соотношения также предсказывают возможность построения обобщенных зависимостей в координатах $\ln \frac{D(c)}{D(0)}$ от $c[\eta]$, что подтверждается и экспериментальными результатами для разных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Будгов В. П., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных системах. Л.: Химия, 1983, с. 256.
- Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 235.
- Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию полимеров. М.: Наука, 1978, с. 328.
- De Gennes P. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 3, p. 572.
- Де Жен П. Идеи «скейлинга» в физике полимеров. М.: Мир, 1982, с. 368.
- Будгов В. П. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 477.
- Daud M., Jannink G. J. phys. (Paris), 1976, v. 37, № 10, p. 1845.

8. Brochard F., De Gennes P. Macromolecules, 1977, v. 10, № 8, p. 157.
9. Bricman H. C. Proc. Ned. Acad. Wet. Amsterdam, 1947, v. 50, № 3, p. 18; Appl. Sci. Res. A-1, 1947, № 1, p. 27.
10. Debye P., Bueche P. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, № 3, p. 573.
11. Wang F., Zimm B. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 8, p. 1619.
12. Freed K., Edwards S. J. Chem. Phys., 1974, v. 61, № 11, p. 3626.
13. De Gennes P. Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 594.
14. Ханнель Д., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976, с. 626.
15. Будтов В. П. Вестник ЛГУ, 1969, № 4, с. 78.
16. Цветков В. Н., Френкель С. Я., Эскин В. Е. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 720.
17. Daud M., Jannike G. J. phys. (Paris), 1976, v. 37, № 44, p. 973.
18. Пименов Г. Г., Стешко А. Г., Азанчев Н. М., Скирда В. Д. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 3, с. 180.
19. Tanner J., Lin Kang-Jen, Anderson J. Macromolecules, 1974, v. 4, № 5, p. 586.
20. Callaghan P., Pinder D. Macromolecules, 1980, v. 13, № 5, p. 1085; 1981, v. 14, № 5, p. 1334; 1984, v. 17, № 3, p. 431.
21. Leger L., Horvet H., Rondelez F. Macromolecules, 1981, v. 14, № 6, p. 1732.
22. Annis J., Han C. Polymer, 1982, v. 23, № 10, p. 1043.
23. Brown W., Stilbs P., Johnsen R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 10, p. 1771.
24. Будтов В. П. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 5, с. 339.
25. Будтов В. П. Моделирование реологических и диффузионных свойств умеренно концентрированных растворов полимеров. Пущино: НЦБИ АН СССР, 1981.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
20.V.1985

ON CONCENTRATIONAL DEPENDENCE OF THE COEFFICIENT OF SELF-DIFFUSION OF CHAIN MOLECULES

Budtov V. P.

Summary

The expressions relating the coefficients of self-diffusion D of chain Gaussian molecules with concentration and MM have been derived taking into account the decrease of intramolecular hydrodynamic interaction with increasing of concentration and using the approach of the scaling theory. The $d \ln D/d \ln M$ value is changed from -0.5 to -2.0 , while $d \ln D/d \ln \varphi$ is changed from 0 to -2 when retiring from T_g . In the $D(\varphi)/D(0) - \varphi^{\gamma} \bar{M}$ (or $c[\eta]$) plots the invariant curve for various polymers not depending on MM has been obtained. For moderate concentrations $\ln(D(\varphi)/D(0)) \sim 1.27 \sqrt{c[\eta]}$.