

УДК 541(64+24):539.199:532.72

**О ВЛИЯНИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
НА КОЭФФИЦИЕНТ САМОДИФФУЗИИ МАКРОМОЛЕКУЛ**

Будтов В. П.

Развита теория коэффициента самодиффузии D для растворов и расплавов гибкоцепных полимеров с выделением влияния ММ окружающей макромолекулу среды M_m , а также ММ собственно макромолекулы M . В области разбавленных и умеренных концентраций учитывается уменьшение внутримолекулярных гидродинамических взаимодействий с ростом концентрации c и M_m . В области больших концентраций с учетом модели рептации и методов теории скейлинга получены соотношения, описывающие зависимость D от c , M , M_m .

Исследование процессов самодиффузии и определение коэффициентов самодиффузии D – фундаментальные проблемы молекулярной физики. Действительно, молекулярное движение наиболее явно проявляется в величинах коэффициентов самодиффузии D . В свою очередь интенсивность молекулярного движения определяет широкий комплекс свойств полимерных материалов, их переработку и применение, а также протекание химических процессов, например, таких, как гель-эффект в радикальной полимеризации.

Значительные результаты в построении молекулярной теории самодиффузии связаны с работами [1], в которых были введены понятия о рептации цепей в расплавах и концентрированных растворах полимеров, а также использованы подходы теории скейлинга. В последние годы существенные успехи были достигнуты также и в экспериментальном изучении процессов самодиффузии. Наряду с известными методами меченых атомов, релаксации ЯМР, использование голограмических и других методов позволило выявить основные закономерности, касающиеся влияния ММ и концентрации c на D . Основные теоретические результаты правильно качественно предсказывают экспериментальные закономерности. Однако наблюдаются количественные различия как в зависимостях D от M , так и от c . Существенным нерешенным вопросом является также вопрос о раздельном влиянии ММ как самой диффундирующей макромолекулы ($M \sim N$), так и ММ окружающей среды (матрицы, $M_m \sim P$). Этим вопросам посвящена предлагаемая работа.

В области разбавленных и умеренных концентраций в работе [2] были предложены соотношения, количественно описывающие зависимость D от ММ и c и предсказывающие возможность построения инвариантной к M , c и качеству растворителя зависимости D от указанных параметров в координатах $c [\eta]$. Поэтому для этой области c только выявим зависимость D от N и P . В области больших концентраций результаты теории скейлинга [3] не описывают экспериментальные данные во всей области концентраций [4–8]. Действительно, в координатах $\lg D \sim \sim \lg c$ наблюдается непрерывное изменение наклона, в то время как теория предсказывает, что величина $(d \lg D)/(d \lg c)$ должна быть постоянной. Поэтому специально рассмотрим зависимость D от c в области больших концентраций с тем, чтобы учесть зависимость D от P и N . Для этого также придется рассмотреть зависимость D от P и N для расплавов.

Область разбавленных и умеренных концентраций. Известно, что для предельно разбавленных растворов коэффициент диффузии гибкоцепной

макромолекулы определяется не только количеством сегментов N , но и гидродинамическим взаимодействием между ними [9]

$$D = \frac{D_c}{N} [1 + 1,843\sqrt{N}]. \quad (1)$$

Здесь D_c — коэффициент диффузии сегмента, численный коэффициент приведен для простейшей модели гауссовой цепи; второе слагаемое в скобках — для θ -растворителя. Анализ более строгих соотношений дан в работе [9].

С ростом концентрации c раствора макромолекул и увеличением количества сегментов P наблюдается «экранирование» внутримолекулярных гидродинамических взаимодействий. С использованием результатов гидродинамических моделей Брикмана — Зимма [10, 11] в работе [2] было получено¹

$$D = \frac{D_c}{N^{0.5}} \left[e^{-1,27/c[\eta]} + \frac{1}{1,843N^{0.5}} \right]. \quad (2)$$

Здесь c — концентрация; $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора, зависящая от ММ цепей, окружающих выделенную макромолекулу. При этом величина $[\eta]$ зависит от количества сегментов молекул матрицы P

$$[\eta] = 0,6\bar{v}\sqrt{P} \text{ или } [\eta] = K_\eta M_m^{\alpha_\eta}. \quad (3)$$

Первое соотношение относится к θ -растворителю, второе — к хорошему растворителю; K_η , α_η — константы. В случае хорошего растворителя множитель перед скобкой в уравнении (2) пропорционален N^{-v} , а второе слагаемое в скобках $\sim N^{1-v}$. Здесь v — показатель в соотношении $R \sim N^v$, где R — радиус инерции. Область применения соотношения (2): $c[\eta] \leq 0,157 \ln^2(3,4N) \approx 3-20$, т. е. $c < 0,3$. При этом $c[\eta] > 1$, т. е. тогда когда применима модель Брикмана — Зимма. Введем величины α_N и α_P

$$\alpha_N = \frac{d \ln D}{d \ln N} \quad \text{и} \quad \alpha_P = \frac{d \ln D}{d \ln P} \quad (4)$$

Тогда получаем

$$-\alpha_N = 0,5 + \frac{0,5}{1 + 1,843\sqrt{N}e^{-1,27/c[\eta]}} \quad (5)$$

и при $c \rightarrow 0 \alpha_N = -0,5$, при $c[\eta] > 1 \alpha_N$ стремится к -1 .

На рис. 1 приведена зависимость α_N от $c[\eta]$ при разных N . Видно, что с ростом N зависимость α_N от $c[\eta]$ становится более пологой, т. е. при заданных $c[\eta]$ с ростом $N \alpha_N$ больше. Для α_P имеем

$$-\alpha_P = 0,317\sqrt{c[\eta]} \{1 + 1,843\sqrt{N}e^{-1,27/c[\eta]}\} \quad (6)$$

и при $c[\eta] \rightarrow 0 \alpha_P \rightarrow 0$, при $c[\eta] > 1 \alpha_P = -0,585\sqrt{N}c[\eta]e^{-1,27/c[\eta]}$, т. е. зависит как от $c[\eta]$, так и от N . При этом при $N \sim 10^2$ и $c[\eta] \sim 1 \alpha_P = -0,2$, т. е. величина α_P сравнительно мала (рис. 1).

В случае $N=P$ (наиболее часто встречающийся в эксперименте случай) введем величину α

$$\alpha = \frac{d \ln D}{d \ln N} \Big|_{N=P} = \alpha_N + \alpha_P. \quad (7)$$

На рис. 1 приведены зависимости α от $c[\eta]$, рассчитанные по формулам (5) — (7). Для α фактически не наблюдается зависимость α от N . При этом уже при $c[\eta] \sim 2-4 \alpha = -1$ и далее практически не меняется с концентрацией. Таким образом, уже при $c[\eta] > 2$ наблюдается разо-в-

¹ В этой работе не рассматривали влияние ММ матрицы и диффундирующей цепи.

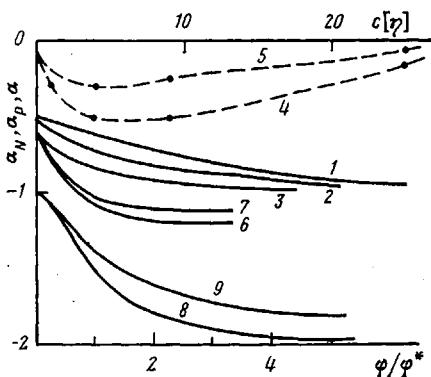


Рис. 1

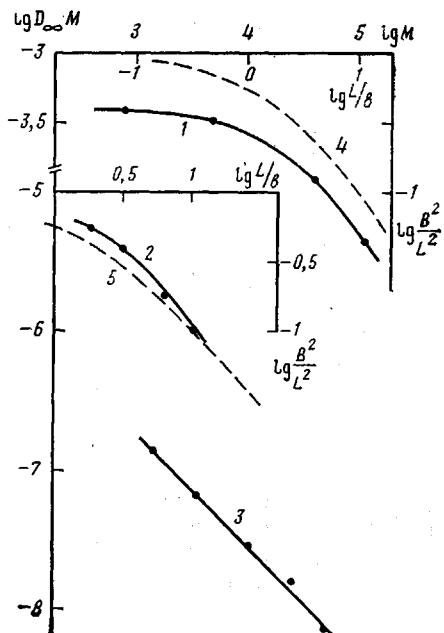


Рис. 2

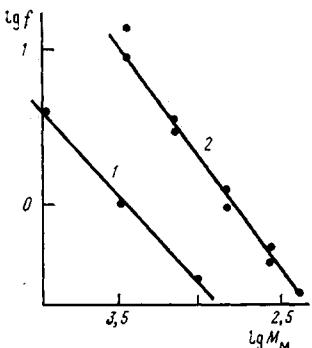


Рис. 3

Рис. 1. Зависимости α_N (1–3, 8, 9), α_P (4, 5) и α (6, 7) от $c[\eta]$ (или ϕ/ϕ^*), рассчитанные по формулам (5), (6) и (19). $N=10^3$ (1, 4, 6); 10^2 (2, 5, 7); 10^1 (3). Значения $D_\infty/D=1$ (8) или $0,8$ (9)

Рис. 2. Зависимость $D_\infty M$ от M (1–3) и B^2/L^2 от L/b (4, 5) для ПДМС [20] (1), ПС [24, 22] (2, 3). Графики 4, 5 построены по формуле (9)

Рис. 3. Зависимость f от $\lg M_M$ для ПДМС (1) и ПС (2) по данным работ [20, 22]

ский ($D \sim N^{-1}$) тип диффузионного движения. В то же время по частичным коэффициентам (α_N , α_P) такого вывода сделать нельзя. Только при $c[\eta] \sim 10-20$ ($N \sim 10^3-10^4$) α_N приближается к -1 . Здесь же можно отметить, что величина $(d \lg D)/(d \lg \phi) = 2\alpha_P$ постоянно меняется с ростом концентрации.

Область расплавов. Как уже говорилось, в области больших концентраций представления скейлинга не всегда дают количественное описание D от c . Кроме того, и сам эксперимент не очень надежен, так как в этой области концентрации существенна зависимость коэффициента диффузии сегмента D_c от концентрации c [5, 7, 12]. Поэтому рассмотрим сначала область расплавов, а потом, используя подходы теории скейлинга, область больших концентраций.

Для расплавов гибкоцепных полимеров определяющим является представление о рептации макромолекулы [1, 13, 14], т. е. об ограничении движения поперек цепи. Цепь движется концевым элементом, который протаскивает за собой остальную цепь. Направление движения конца цепи (траектория рептации) определяется вероятностью встретить другую цепь (препятствие). Встреча с препятствием несколько изменяет направление движения. Характерно здесь то расстояние b , при прохождении которого направление движения конца цепи (траектория рептации) существенно изменится. ММ такого отрезка цепи M_c . Обычно рассматривают квазисетку «захлестов» и расстояние между узлами приближенно равно b . С использованием этого представления в работе [15]

было получено² для D_∞

$$D_\infty = \frac{D_c}{N} \frac{B^2}{L^2}, \quad (8)$$

где $L=NA$, A – величина сегмента

$$B^2 = Lb - \frac{b^2}{2} (1 - e^{-2L/b}) \quad (9)$$

Эти соотношения достаточно хорошо описывают экспериментальные данные [14]. Действительно, при $L \leq b$ $D \sim N^{-1}$, при $L > b$ $D \sim N^{-2}$, в области $L \sim b$ удобно пользоваться соотношением

$$D_\infty \simeq \frac{D_c}{N} \frac{1}{1 + \frac{L}{b}} = \frac{D_c}{N} \frac{1}{1 + \frac{N}{P_c}} \quad (10)$$

Здесь $P_c = b/A$ – эффективное число сегментов между узлами. Это соотношение правильно описывает все основные корреляции между D и b , L .

В работах [14, 16, 17] рассмотрено влияние конечной величины P на D . В общем виде для коэффициента самодиффузии расплава D_1 можно получить

$$D_1 = D_\infty + D_p, \quad (11)$$

где D_p характеризует часть D_1 , определяемую «обновлением» окружающей среды (трубки). Для D_p можно записать в общем виде

$$D_p = \frac{D_c}{N} \left(\gamma \frac{P_c}{P} \right)^n, \quad (12)$$

где конкретный вид $\left(\gamma \frac{P_c}{P} \right)^n$ зависит от тех или иных предложений [14, 16, 17]: $2P_c/P$; P_c^3/P^3 ; $\sqrt{N} P_c^2/P^2$. К сожалению, нет четких и разумных аргументов для того, чтобы отдать предпочтение той или иной теории. Поэтому примем для D соотношение (12), где γ и n – численные коэффициенты. Ниже эти коэффициенты будут определены экспериментально.

Для α_N и α_P , используя соотношения (10) и (12), получаем

$$\alpha_N = -1 - \frac{D_\infty}{D_1} \frac{N}{N+P_c}, \quad \alpha_P = -n \frac{D_p}{D_1}. \quad (13)$$

α_N с ростом N стремится к -2 (более подробно и точнее этот вопрос изложен в работе [15]), α_P убывает с ростом P как P^{-n} .

При $N=P$ для α получаем

$$\alpha = -\frac{P_c+2N}{P_c+N} - \frac{D_p}{D_1} \left(n - \frac{N}{P_c+N} \right) \quad (14)$$

и при $N>P_c$ $\alpha = -2 - \gamma(n-1) \left(\gamma \frac{P_c}{P} \right)^{n-1}$, т. е. при $n>1$ $\alpha < -2$, что иначе наблюдалось экспериментально.

Область больших концентраций. В области больших концентраций в работах [3] было получено, что $D \sim c^{-1.75} - c^{-3}$, а в работе [2] – $D \sim c^2$. При этом не было выделено влияние P и N . Более того, в этих работах зависимость D от N описывалась функцией с разрывом: при некоторой c ($c < c^*$, где c^* – концентрация, ограничивающая область реологического поведения макромолекул) $D \sim N^{-1}$, при $c > c^*$ $D \sim N^{-2}$, т. е. при $c^* = c$ α_N терпит разрыв: $\alpha_N(c^*-0) = -1$; $\alpha_N(c^*+0) = -2$.

² Соотношение (8) получено для диффузии макромолекул через матрицу с бесконечно большим P .

Здесь, опираясь на изложенные выше результаты для расплава, рассмотрим распространение этих соотношений — формул (8), (11), (12) — на область больших концентраций.

При уменьшении концентрации очевидно, что существенно увеличивается b (или P_c). Поскольку область больших концентраций является областью θ -растворителя, используя теорию скейлинга, имеем [1]

$$P_c(\varphi) = \frac{P_c}{\varphi^2}, \quad (15)$$

где φ — объемная концентрация ($\varphi = \bar{v}c$, \bar{v} — удельный парциальный объем)³. Подстановка соотношения (15) в формулы (8)–(10) дает для составляющей $D_\infty (\varphi > \varphi^*)$

$$D_\infty(\varphi) \cong \frac{D_c}{N} \frac{1}{1 + \frac{\varphi^2 N}{P_c}}. \quad (16)$$

Здесь мы использовали формулу (10), хотя более строго было бы необходимо подставить соотношения (15) в уравнения (8), (9). Однако соотношение (16) более наглядно выделяет зависимость D_∞ от N , φ .

Определим теперь φ^* . При $\varphi > \varphi^*$ осуществляется рептационный режим, при $\varphi < \varphi^*$ расстояние между «узлами» P_c сопоставимо с N и рептационный режим уже не соблюдается, т. е. $P_c(\varphi^*) \cong N$. Отсюда

$$\varphi^* = \sqrt{\frac{P_c}{N}} \quad (17)$$

Поскольку $P_c \sim 100$, обычно φ^* составляет 0,2–0,3.

Из общих соображений ясно, что при $\varphi \rightarrow \varphi^*$ (но при $\varphi > \varphi^*$) анизотропия движения (рептационный характер движения) уменьшается и исчезает совсем при $\varphi \leq \varphi^*$. Поскольку D_∞ дает непрерывный переход от рептационного к раузовскому режиму диффузии, можем принять, что D_p должно быть значительно меньше D_∞ в этой узкой области концентрации ($\varphi \sim \varphi^*$). Таким образом, вместо формулы (12) следует использовать соотношение типа $\varphi^m f\left(\gamma \frac{P_c}{\varphi^2 P}\right)$. При этом m выбирается так, что

при $\varphi \rightarrow \varphi^*$ это слагаемое D (т. е. D_p) было меньше D_∞ , т. е. $m > 2n$.

Окончательно для D в этой области концентрации получаем

$$D(\varphi) = \frac{D_c}{N} \left[\frac{1}{1 + \frac{\varphi^2 N}{P_c}} + \varphi^m \left(\gamma \frac{P_c}{\varphi^2 P} \right)^n \right]. \quad (18)$$

Тогда для α_N имеем

$$\alpha_N = -1 - \frac{D_\infty}{D} \frac{\varphi^2}{\varphi^{*2} + \varphi^2}, \quad \alpha_p = -n \frac{D_p}{D} \quad (19)$$

и при $P > N$ $\alpha_N = -\frac{\varphi^{*2} + 2\varphi^2}{\varphi^{*2} + \varphi^2}$, $\alpha_p \rightarrow 0$ как $P \rightarrow \infty$.

На рис. 1 приведены зависимости α_N от φ . Видно, что α_N в этой области концентрации достаточно быстро убывает с ростом концентрации и стремится к –2. Таким образом, вблизи $\varphi \sim \varphi^*$ α_N (и α) достаточно сильно зависят от φ и быстро достигают значений ~1,7–1,9. Оценка $\frac{d \lg D}{d \lg \varphi}$ показывает, что эта величина приближенно равна $-\frac{2\varphi^2}{\varphi^2 + \varphi^{*2}}$, т. е.

непрерывно изменяется от нуля ($\varphi < \varphi^*$) до –2.

Сопоставление с экспериментальными данными. В области умеренных концентраций, когда D_c практически не зависит от c , такое сопо-

³ В общем виде $P_c \sim \varphi^{-1/(v-1)}$ и для хорошего растворителя $P_c \sim \varphi^{-1/25}$.

ставление было проведено в работе [2]. Было показано, что для различных полимеров в растворителях разного качества выполняется соотношение

$$\ln \frac{D(c)}{D(0)} = -(1,1-1,4) \sqrt{c[\eta]} \quad (20)$$

в соответствии с предсказанный теорией зависимостью (численный коэффициент 1,27).

В этой области концентрации имеется только одна работа [18], где варьировалась ММ матрицы M_m . Изучали растворы с концентрацией 2 и 10 % обычного ПС ($M=1,1 \cdot 10^5$) и смеси 1 : 1 обычного и дейтерированного ПС ($M=2,07 \cdot 10^5$). Коэффициент самодиффузии ПС при добавлении дейтерированного ПС уменьшался в 0,92 и 0,87 раз. Подстановка соответствующих величин в формулу (2) дает 0,88 и 0,82, т. е. наблюдается хорошее совпадение с экспериментальными результатами.

Для области больших концентраций данные наименее надежные, так как наблюдается очень сильная зависимость D_c от c . Учет зависимости D_c от c существенным образом меняет концентрационную зависимость и $\frac{D(c)}{D_c(c)} \sim c^\beta$, при этом $\beta = -(1,7+3)$ [5-8]. В этом плане интересна

работа [19], где исследовался раствор полипропиленоксида в его олигомере. Температуры стеклования обоих компонентов фактически не различаются, т. е. D_c не зависит от c . В области $c < 0,3$ концентрационная зависимость D описывается соотношением типа (2), в области $c > 0,3$ $D \sim c^{-2}$, что близко к предсказанный теоретически [2] (также формула (16)).

Для этой области концентраций нам неизвестны работы, в которых бы варьировались N и P .

Для области расплавов имеются работы [20-22], которые позволяют сопоставить теоретические результаты с экспериментальными данными для ПДМС [20] и ПС [21, 22].

На рис. 2 приведена зависимость $D_\infty M$ от $\lg M$, а также зависимость B^2/L^2 от $\lg(L/b)$, рассчитанная по формулам (8) и (9). Видно, что экспериментальные зависимости соответствуют теоретическим результатам. Количественное совпадение наблюдается, если для ПДМС принять $D_c M_c = 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, $M_b = 5 \cdot 10^5$; для ПС: $D_c M_c = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, $M_b = 1,2 \cdot 10^4$ (при 212°). Полученные значения M_b достаточно близки к величинам критических ММ, определяемых по реологическим данным.

Для того чтобы определить параметры, входящие в формулу (12), рассмотрим зависимость $\frac{L^2}{B^2} \left(\frac{D}{D_\infty} - 1 \right) = f$ от M_m , построенную по данным

работ [20, 22] (рис. 3). Определенная по наклонам этих графиков величина n равна 1,1 (ПДМС) и 1,4 (ПС). Коэффициент γ в формуле (13) равен 0,28 (ПДМС) и 0,12 (ПС). Такая близость коэффициентов γ для ПС и ПДМС является еще одним свидетельством правильности полученных соотношений (8), (9) и (13).

Таким образом, проведенные расчеты и сопоставление с экспериментальными данными свидетельствуют о достаточно хорошем количественном описании зависимости D от c , N и P .

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
2. Будгов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2575.
3. Dauod M., Jannink G. // J. phys. (France). 1976. V. 37. № 10. P. 1845; Brochard F., de Gennes P. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 8. P. 1157.
4. Callaghan P., Pinder D. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 3. P. 431.
5. Nemoto N., Landry M., Noh J., Kitano T., Wesson J., Yu H. // Macromolecules. 1984.. V. 17. № 4. P. 782; 1985. V. 18. № 2. P. 308.
6. Amis E., Han C. // Polymer. 1982. V. 23. № 10. P. 1403.
7. Meerwall E., Amis E., Ferry J. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 2. P. 260.

8. Маклаков А. И., Севрюгин В. А., Скирда В. Д., Фатхулин Н. Д. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2502.
9. Рафиков С. Р., Будтогов Б. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов-полимеров. М., 1978. 328 с.
10. Brikman H. // Proc. Ned. Acad. Vetensch. Amst. 1947. V. 50. P. 618; Appl. Sci. Res. A-1. 1947. V. 1. P. 27.
11. Zimm B., Wang F. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 8. P. 1619.
12. Безруков О. Ф., Будтогов Б. П., Фоканов В. П., Николаев Б. П. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 4. С. 876; Б. 1975. Т. 17. № 3. С. 339.
13. Будтогов Б. П., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных системах. Л., 1983. 256 с.
14. De Gennes P. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 3. P. 587.
15. Будтогов Б. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 477.
16. Klein // Macromolecules. 1978. V. 11. № 7. P. 852.
17. Daud M., de Gennes P. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 1. P. 1971.
18. Callaghan T., Pinder D. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 3. P. 373.
19. Smith B., Mumby S., Samulsky E., Yu P. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 2. P. 470.
20. Manner J., Liu K., Anderson J. // Macromolecules. 1971. V. 44. № 5. P. 686; № 6. P. 748; Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1975. V. 16. P. 116.
21. Green P., Mills P., Palmstrom C., Mayer J., Kramer E. // Phys. Rev. Letters. 1984. V. 53. P. 2246.
22. Antonietti M., Countandini J., Sillescu H. // Macromolec. Chem. Rapid Commun. 1984. V. 5. P. 525; Macromolecules. 1986. V. 19. № 3. P. 793.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
19.V.1987

**ON THE EFFECT OF MOLECULAR MASS OF ENVIRONMENT
ON THE COEFFICIENT OF SELFDIFFUSION
OF MACROMOLECULES**

Budtov V. P.

S u m m a r y

The theory of the coefficient of selfdiffusion D for solutions and melts of flexible polymers has been developed stressing the effect of MM of the environment M_M and MM of the macromolecule itself M . In the region of dilute and moderate concentrations a decrease of intramolecular hydrodynamic interactions with an increase of the concentration c and M_M was taken into account. For high concentrations using the reptation model and scaling methods the expressions for the dependence of D on c , M , M_M were derived. The experimental data were analysed, and good coincidence with theoretical results was shown.