

**ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОУПРУГОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ  
РАСТВОРОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ  
ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИМЕРА И ДЛИНЫ МАКРОМОЛЕКУЛ**

Покровский В. Н., Пышнограй Г. В.

В настоящее время в теории вязкоупругости концентрированных растворов полимеров наиболее результативным является одномолекулярное приближение, при котором рассматривается динамика одной цепи и на этой основе определяются все макроскопические величины [1, 2]. Среди исследователей нет разногласия в том, что при изучении сравнительно медленных движений удачной схематизацией макромолекулы оказалась модель Слонимского — Каргина — Рауза или модель субцепей [3, 4]. Однако по поводу того, как следует учитывать влияние окружающих макромолекул на динамику избранной макромолекулы, существуют различные мнения.

Удачным с точки зрения полноты описания набора времени релаксации (теория определяет быстрые и сверхмедленные релаксационные процессы) оказалось представление о макромолекуле, движущейся в релаксирующей (последействующей) среде [2]. Рассмотрение на этой основе вязкоупругости концентрированных растворов линейных полимеров позволило, в частности, определить [2, 5] выражения для коэффициента вязкости  $\eta$ , коэффициента упругости  $v$ , времени релаксации  $\tau$  и значения модуля на плато  $G_e'$

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\pi^2}{6} nTB\tau^*, \quad v = \frac{\pi^2}{3} nT(B\tau^*)^2\chi \\ \tau &= 2B\tau^*\chi, \quad G_e' = \frac{\pi^2}{12} nT\chi^{-1}, \end{aligned} \tag{1}$$

где  $n$  — плотность числа макромолекул в системе,  $T$  — температура,  $\tau^*$  — наибольшее время релаксации макромолекулы в соответствующей «мономерной» жидкости. Одномолекулярное приближение требует введения специфических, феноменологических параметров: в теорию [2, 5] входят  $\chi$  — квадрат отношения внутреннего масштаба (диаметра гипотетической «трубки») к среднему размеру клубка (или иначе величина, обратная «количеству зацеплений»);  $B$  — коэффициент увеличения сопротивления частицы при движении в полимерной жидкости по сравнению с сопротивлением частицы в соответствующей «мономерной» жидкости. Увеличение сопротивления связано с тем, что при движении частица вынуждена волочить «хвост» из макромолекул, зацепившихся за движущуюся частицу.

Обращаясь теперь к обсуждению зависимости величин, входящих в формулу (1), от концентрации  $c$  и длины (или ММ) макромолекулы  $M$ , заметим, что выражения для плотности количества макромолекул и характерного времени релаксации известны

$$n \sim cM^{-1}, \quad \tau^* \sim c^0 M^2, \tag{2}$$

а зависимость безразмерных величин  $B$  и  $\chi$  от  $c$  и  $M$  определяется с точностью до двух показателей [2]. Действительно, согласно работе [2], величины  $B$  и  $\chi$  являются универсальными функциями параметра

$$n \langle s^2 \rangle^{1.5} \sim c M^{0.5}$$

где  $\langle s^2 \rangle$  — среднеквадратичный радиус вращения. Они представлены степенными функциями

$$B \sim c^{2.6} M^{\delta}, \quad \chi \sim c^{-2\alpha} M^{-\alpha}$$

Можно полагать [6], что характерный внутренний масштаб не зависит от длины макромолекул. Тогда определяется значение  $\alpha=1$ . Таким образом, можно записать

$$\begin{aligned}\eta &\sim c^{2\delta+1} M^{\delta+1}, \quad v \sim c^{\delta-1} M^{2\delta+2} \\ \tau &\sim c^{2\delta-2} M^{\delta+1}, \quad G_e' \sim c^3 M^0\end{aligned}\quad (3)$$

Соотношения (3) определяют зависимость указанных величин от концентрации и длины макромолекулы с точностью до единственного неопределенного показателя  $\delta$ . Выполним далее теоретическую оценку  $\delta$  на основе представления о движении малой частицы, на которой локализовано сопротивление субцепи макромолекулы в неразбавленной полимерной системе.

Рассматриваемая система состоит из сцепленных макромолекулярных клубков, каждый из которых в среднем характеризуется плотностью количества частиц

$$\rho(r) = \frac{N}{(2\pi\langle s^2 \rangle)^{1.5}} \cdot e^{-r^2/2\langle s^2 \rangle}, \quad (4)$$

где  $N$  – количество частиц в цепи,  $r$  – расстояние от центра масс клубка. Движение малой (радиус  $a \ll \langle s^2 \rangle^{0.5}$ ) частицы в такой системе приводит в движение близкие к ней макромолекулы и таким образом непосредственно (не через вязкое трение) возмущает вокруг себя область размером порядка  $\langle s^2 \rangle^{0.5}$ , которая тем больше, чем длиннее макромолекулы, составляющие систему. В такой ситуации жидкость следует рассматривать как нелокальную с выражением для тензора напряжений

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + 2 \int \eta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \gamma_{ij}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (5)$$

где  $\gamma_{ij}$  – симметризованный градиент скорости,  $p$  – давление.

Функция влияния  $\eta(\mathbf{r})$  определяется из картины движения клубков. При движении системы с градиентом скорости  $\gamma_{ij}$  макромолекулярные клубки движутся друг относительно друга с относительной скоростью  $\gamma_{ij}d_j$ , где  $d_j$  – расстояние между центрами клубков. Описываемая схема определяет распределение плотности диссипации энергии

$$\eta(\mathbf{r}) \gamma_{ij} \gamma_{ij} = \beta \sum_a \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}+\mathbf{d}^a) d_i^a d_k^a \gamma_{ii} \gamma_{jk}$$

Здесь центр одного из клубков помещен в начало координат, а суммирование выполняется по всем клубкам системы, кроме центрального. В случае, если выполняется предположение, что локальная скорость определяется только относительной скоростью движения клубков, коэффициент пропорциональности  $\beta$  зависит от концентрации полимера  $c$ , но не от длины макромолекул.

Рассматривая эффекты вязкоупругости в линейном приближении, используем равновесное распределение плотности (4). Далее, заменяя суммирование интегрированием и проводя необходимые вычисления, получаем

$$\eta(\mathbf{r}) \gamma_{ji} \gamma_{ji} = \frac{\beta n N^2}{(2\pi\langle s^2 \rangle)^{1.5}} [(\langle s^2 \rangle - r^2) \delta_{ik} + r_i r_k] e^{-\frac{r^2}{2\langle s^2 \rangle}} \gamma_{jl} \gamma_{ik} \quad (6)$$

Соотношения (5) и (6) определяют нелокальную жидкость.

Коэффициент сопротивления частицы в такой среде был введен ранее [2] феноменологически и обозначен  $\zeta B$ , где  $\zeta$  – коэффициент сопротивления частицы в соответствующей «мономерной» жидкости. Рассматривая систему как нелокальную жидкость, записываем формулу (см. приложение

ние)  $\zeta B = 6\pi a \int \eta(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ , что при использовании выражения (6) дает

$$\zeta B \sim \beta n N^2 \langle s^2 \rangle \quad (7)$$

Отсюда следует  $B \sim M^2$ . Значение показателя  $\delta = 2$  отличается от экспериментального, найденного по эмпирической зависимости коэффициента вязкости от ММ:  $\delta = 2,4$ .

Удивительно, что модель взаимопротекаемых клубков дает значение, столь близкое к экспериментальному: рассмотренная картина движения очень груба и не учитывает взаимные зацепления клубков. Выпучивание клубков друг из друга при относительном движении приводит к увеличению локальной относительной скорости движения частиц макромолекулы по отношению к средней. Этот эффект тем больше, чем длиннее макромолекулы и, учет этого обстоятельства приведет к увеличению теоретического значения показателя  $\delta$ .

Независимо от значения  $\delta$  выражения (3) определяют соотношения между характерными величинами, и именно соотношение между зависимостями часто является предметом экспериментального исследования [7–10]. Наиболее изученным оказывается поведение начальной вязкости, экспериментальное соотношение между показателями зависимости вязкости от концентрации и длины макромолекул [8–10] близко к теоретическому значению, определяемому выражениями (3).

Соотношения (3) записаны в предположении, что клубки являются идеальными и их размеры подчиняются соотношению  $\langle s^2 \rangle \sim M$ . Если зависимость размера клубка от длины отклоняется от этого закона, в соотношении (3) следует ввести очевидную поправку.

#### Приложение

Сопротивление частицы в нелокальной жидкости. Определим силу сопротивления, действующую на частицы, движущиеся в нелокальной жидкости с определяющим уравнением

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = -p\delta_{ij} + 2 \int \eta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \gamma_{ij}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (1)$$

где  $p$  – давление,  $\gamma_{ij}(\mathbf{r})$  – симметризованный тензор градиентов скорости,  $\eta(\mathbf{r})$  – зависящая от координат функция влияния. Интеграл в уравнении (1) вычисляется по всему пространству.

Поместим сферическую частицу радиуса  $a$  в начало координат и предположим, что на нее натекает поток жидкости, моделируемой уравнением (1), со скоростью  $u$  на бесконечности.

Уравнения движения жидкости имеют вид

$$\frac{\partial}{\partial r_j} \sigma_{ij} = 0 \quad \text{при} \quad |\mathbf{r}| > a$$

Воспользуемся методом наведенных сил, развитым в работе [11], и перепишем уравнение в виде

$$\frac{\partial}{\partial r_j} \sigma_{ij} = -f_i(\mathbf{r}) \quad (2)$$

Это уравнение определено на всем пространстве (для всех  $\mathbf{r}$ ). Здесь  $f_i(\mathbf{r})$  – плотность наведенной силы, причем  $f_i(\mathbf{r}) = 0$  при  $|\mathbf{r}| > a$ .

Сила, действующая на шар, определяется интегрированием по поверхности шара  $S$  или по его объему  $V$

$$F_i = - \int_S \sigma_{ij}(\mathbf{r}) n_j dS = - \int_V \frac{\partial}{\partial r_j} \sigma_{ij} d\mathbf{r}$$

С учетом соотношения (2) переписываем

$$F_i = \int_V f_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_V f_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3)$$

Определим фурье-преобразование как

$$f_j(\mathbf{k}) = \int e^{-k_r r} f_j(r) dr$$

и запишем соотношение (2) в виде

$$ip(k) k_i + k_j \eta(k) (v_i(k) k_j + v_j(k) k_i) = f_i(k)$$

Здесь  $v_i(k)$  — фурье-преобразование поля скоростей нелокальной жидкости. Полученное соотношение (с использованием уравнения непрерывности в виде  $k_i v_i(k) = 0$ ) перепишем следующим образом

$$k^2 \eta(k) v_i(k) = -ip(k) k_i + f_i(k)$$

Исключая из последнего уравнения  $p(k)$ , находим соотношение

$$k^2 \eta(k) v_i(k) = \left( \delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2} \right) f_j(k),$$

которое определяет фурье-образ скорости

$$v_i(k) = v_i^0(k) + \frac{1}{k^2 \eta(k)} \left( \delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2} \right) f_j(k), \quad (4)$$

где  $v_i^0(k)$  — фурье-преобразование невозмущенного поля скоростей, равное  $u$ .

Рассмотрим теперь скорость жидкости, усредненной на поверхности шара

$$\bar{v}_i = \frac{1}{4\pi a^2} \int v_i(r) \delta(|r| - a) dr \quad (5)$$

Подставляя сюда выражение для  $v_i(r)$  в виде

$$v_i(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int v_i(k) e^{ik_r r} dk,$$

получим

$$\bar{v}_i = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{\sin ka}{ka} v_i(k) dk \quad (6)$$

Если подставить в формулу (5) граничные условия ( $v_i(r) = 0$  при  $|r| = a$ ), получим  $\bar{v}_i = 0$ .

Теперь, используя выражение (4), перепишем соотношение (6) в виде

$$0 = u_i + \frac{1}{(2\pi)^3} \int \left( \delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2} \right) \frac{\sin ka}{\eta(k) k^3 a} f_j(k) dk$$

Перейдем в последнем равенстве к полярным координатам

$$0 = u_i + \frac{1}{3\pi a} \frac{3}{8\pi^2} \int (\delta_{ij} - \Omega_i \Omega_j) d\Omega \int_0^{+\infty} \frac{\sin ka}{k} \frac{f_i(k\Omega)}{\eta(k\Omega)} dk,$$

где  $d\Omega$  — элемент поверхности единичной сферы,  $\Omega_i = k_i/k$  — направление косинуса вектора  $\mathbf{k}$ .

Так как в последний интеграл  $k$  входит симметрично (т. е. интеграл не изменяется при замене  $k$  на  $-k$ ), можно записать

$$0 = u_i + \frac{1}{6\pi a} \frac{3}{8\pi} \int (\delta_{ij} - \Omega_i \Omega_j) d\Omega \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin ka}{k} \frac{f_j(k\Omega)}{\eta(k\Omega)} dk$$

Интеграл по  $k$  в этом соотношении можно вычислить с помощью теоремы Коши о вычетах [11]. После вычисления получим

$$0 = u_i + \frac{1}{6\pi a} \frac{3}{8\pi} \int (\delta_{ij} - \Omega_i \Omega_j) \frac{f_j(k=0)}{\eta(k=0)} d\Omega$$

или окончательно

$$0 = u_i + \frac{1}{6\pi \eta(k=0) a} f_i(k=0)$$

Учитывая, что из определения (3) следует  $f_i(k=0)=F_i$ , получаем формулу для силы, действующей на шар в нелокальной жидкости

$$F_i = -6\pi\eta(k=0)au_i = -6\pi a \int \eta(r) dr u_i \quad (7)$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Doi M., Edwards S. F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. № 74. P. 1789.
2. *Покровский В. Н., Волков В. С.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2700.
3. *Каргин В. А., Слонимский Г. Л.* // Докл. АН СССР. 1948. Т. 62. № 2. С. 239.
4. *Rouse P. E.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 27. № 7. P. 1272.
5. *Покровский В. Н., Кокорин Ю. К.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 573.
6. *Покровский В. Н., Кокорин Ю. К.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 794.
7. *Graesley W. W.* // Advances Polymer Sci. 1974. V. 16. P. 1.
8. *Poh B. T., Ong B. T.* // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 10. P. 975.
9. *Watanabe H., Kotaca T.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 11. P. 2316.
10. *Takahashi Y., Isono Y., Noda I., Nogasawa M.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 1002.
11. *Mazur P.* // Physica A. 1982. V. 110. № 2. P. 128.

Алтайский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
29.I.1987

УДК 541.64:678.13

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТETРАЗОЛА С АКРИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А., Ковалева Т. Б.,  
Морозов В. А., Кригер А. Г., Фрончек Э. В.,  
Цайлингольд В. Л., Грачев В. П.

2-Метил-5-винилтетразол (МВТ) представляет значительный интерес как полупродукт в синтезе высокоазотсодержащих полимерных материалов, обладающих комплексом ценных свойств [1, 2]. Сведения о реакционной способности этого мономера ограничены данными по радикальной полимеризации [3] и сополимеризации со стиролом, метилметакрилатом и винилацетатом [4]. В настоящей работе впервые изучена сополимеризация МВТ с акрилонитрилом (АН) в массе и в водной эмульсии, с гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМ) в массе, метакриловой кислотой (МАК) в растворе ацетона и глицидиловым эфиром метакриловой кислоты (ГМА) в растворе хлороформа.

МВТ получали и очищали по методике [3]. МАК, ГМА, ГЭМ и АН очищали стандартными методами. Сополимеризацию МВТ с АН и МВТ с ГЭМ в массе проводили в запаянных стеклянных ампулах в вакууме (338 К, инициатор 0,5 мол. % ДАК).

Полимеризацию прерывали при глубине превращения не более 10%. Полученные сополимеры МВТ с АН растворяли в ДМФА и осаждали изопропанолом, а сополимеры МВТ с ГЭМ – в хлороформе и осаждали гексаном. Водно-эмulsionционную сополимеризацию проводили в термостатируемом сосуде при 313 К в атмосфере аргона при перемешивании в течение 15–30 мин. Суммарная концентрация мономеров составляла 3 моль/л. Инициатор персульфат/метабисульфит калия (0,25 мол. %, соотношение окислитель : восстановитель = 3 : 2). По окончании синтеза реакционную смесь осаждали при перемешивании в насыщенный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , выпавший полимер многократно промывали водой, сушили и пересаждали из ДМФА в изопропанол. Сополимеризацию МВТ с МАК в ацетоне и МВТ с ГМА в хлороформе (333 К, инициатор ДАК – 0,4 вес. %, растворитель – 70 вес. %) осуществляли в колбе с обратным холодильником в атмосфере аргона при перемешивании до глубины превращения не более 10%. Полимер высаждали в смесь гексана с изопропанолом (1 : 1), при соотношении полимеризат : осадитель = 1 : 10. Образцы сополимеров после фильтрования сушили в вакууме при 323–333 К до постоянного веса. Растворители очищали по методике [5]. Состав сополимеров МВТ с АН и ГЭМ определяли с помощью элементного анализа на анализаторе «Hewlett-Packard-185» сополимеров МВТ с МАК и ГМА – методом потенциометрического титрования функциональных групп: эпоксидных – титрованием уксусно-кислым раствором хлорной кислоты в присутствии