

### II.3.3. Дальнейшее внутреннее трение в полимерной цепи

Как отмечалось в разд. I.4.3, в отдельной цепи в растворе, наряду со статистическими объемными эффектами, влияющими на релаксационные свойства в основном через средние размеры участков цепей, могут возникать дополнительные диссипативные (вязкие) взаимодействия при контактах между звеньями, которые проявляют себя как дополнительное внутреннее трение. Можно ожидать, по крайней мере, двух типов „контактной” вязкости. Поскольку подвижность звеньев цепи, как правило, меньше подвижности частиц растворителя, появление „чужих” звеньев цепи вблизи данного звена приведет к увеличению локальной вязкости (микровязкости) внутриклубковой „среды” по сравнению с вязкостью растворителя. Локальная концентрация звеньев цепи вблизи контура цепи (даже в хорошем растворителе) превышает среднюю концентрацию по клубку [95].

Действительно, средняя концентрация по клубку:  $\bar{\rho} = (N/V)$ , и если  $V \sim 0,4(h^2)^{3/2}$ , а  $\sqrt{\langle h^2 \rangle} \sim N^\nu$  [3, 21], то  $\bar{\rho} \sim 1/N^{3\nu-1}$  и быстро падает с ростом  $N$ .

Из-за существования пространственных корреляций между звеньями, связанными в цепь, локальная (взаимная) концентрация превышает среднюю. Эта концентрация задается бинарной корреляционной функцией пар звеньев  $g_{|j-k|}(r)$ . Величина  $g(r)$  задает число частиц в единице объема на расстоянии  $r$  от выделенной частицы. Если размер звена  $l$ , то:  $\rho_{\text{лок}} \sim g(r) |_{r \sim l} \sim 1/r^2 (dn/dr) |_{r \sim l}$ , где  $n(r)$  — число звеньев в сфере радиусом  $r$ , описанной вокруг данного звена.

Для идеальной ГСЦ [21, 95]

$$\rho_{\text{лок}} \sim (l^2 r)^{-1} \quad (II.29)$$

77

а для цепи в хорошем растворителе:

$$\rho_{\text{лок}} \sim (r^{4/5} l^{4/5})^{-1} \quad (II.30)$$

Эти результаты легко получить, если оценить  $n(r)$ , обращая соотношение для  $\langle h^2(n) \rangle \sim l^2 n^{2\nu}$ , что имеет смысл для больших  $n$ . Тогда  $n(r) \sim r^{-1/\nu} l^{-2\nu}$  и

$$\rho_{\text{лок}} \sim (2/\nu) r^{\frac{1}{\nu}-3} l^{1/\nu}$$

что при  $\nu = 1/2$  дает (II.29), а при  $\nu = 3/5$  (II.30).

Для оценок локальной концентрации при очень малых  $r$  выражения (II.29) и (II.30) применять нельзя (так как  $\rho \rightarrow \infty$ ). Теперь следует использовать точные выражения для парных функций распределения  $g_{|j-k|}$  или оценивать число контактов на решеточных (или иных) моделях, например, при помощи методов численного эксперимента на ЭВМ.

Результаты, естественно, чувствительны к микроструктуре областей контакта, к энергии контакта и т. д. При улучшении качества растворителя  $\rho_{\text{лок}}$  падает (в данном приближении  $\sim 1/\nu$ ), а при учете в явной форме энергии контакта еще быстрее [96, 97].

Из экспериментальных данных, полученных разными методами (см. гл. VI), следует заметное уменьшение локальной подвижности при ухудшении качества растворителя. Этот факт, несомненно, отражает увеличение локальной концентрации звеньев, приводящее к увеличению микровязкости среды\*.

Говоря об увеличении локальной вязкости из-за контактов, мы фактически выделяем „некогерентную” часть эффекта внутрицепных столкновений, не зависящую от фазовых соотношений между смещениями сталкивающихся частиц, т. е. от волнового числа нормальной моды. Такой подход, вероятно, достаточен для мелкомасштабных движений. Однако наличие компоненты взаимного трения между контактирующими звеньями, не усредненной по взаимным скоростям частиц и зависящей от фазовых соотношений между смещениями, присущими данной нормальной моде, ведет ко второму типу внутреннего трения. Такой когерентный эффект внутреннего трения, введенный, как указывалось в разд. I.4.3, де Женом [21], уже чувствителен к масштабу  $\Lambda = (\pi/k)$  или волновому числу нормальной моды. Согласно де Жену, эффективный взаимный коэффициент трения для данной пары звеньев  $j$  и  $p$  [см. уравнение (I.29)] предполагается пропорциональным вероятности контакта  $j$ -го и  $p$ -го звеньев цепи  $w(|j-p|)$ :  $\xi_{jp} = \xi_w(|j-p|)$ , где  $\xi$  — коэффициент взаимного трения двух сегментов при их контакте.

\* Заметим, что увеличение микровязкости контролируется не просто увеличением локальной концентрации, но и дополнительной энергией активации при разрыве межмолекулярных контактов в месте перескока, ограничением места для перескока и т. д. Подобные эффекты изучались методом Монте-Карло на решеточной динамической модели (см. гл. V) [96, 97].

Такой способ введения внутреннего трения корректен, если время установления равновесного распределения для данной пары звеньев (время „столкновений”  $\tau_{jp}$ ) меньше, чем характерное время движений  $\tau(k)$  для данной нормальной моды.

Для более точных оценок  $w(|j-p|)$  (при малых  $r < l$ ) для данной пары звеньев  $|j-p| \equiv s$  можно использовать (см. гл. IX) выражение для бинарной функции для концов цепи, применяя его к данной паре  $|j-p|$  внутри цепи. Для трехмерной цепи с запретом самопересечений на решеточных моделях было получено [21]:

$$g(r) \sim [r/\sqrt{\langle h_{ij-p}^2 \rangle}]^{1/2} \exp[-(r/\sqrt{\langle h_{ij-p}^2 \rangle})^\delta] \cdot 1/\langle h_{ij-p}^2 \rangle^{1/2} \quad (\text{II.31})$$

где  $\sqrt{\langle h_{ij-p}^2 \rangle} \sim |j-p|^\nu$  – среднее квадратичное расстояние между данной парой; из-за запрета самопересечений  $g(0) = 0$  и появляется фактор  $(r/\sqrt{\langle h_{ij-p}^2 \rangle})^{1/2}$ ;  $\delta = (1-\nu)^{-2}$ .

Для идеальной цепи  $\nu = 1/2$  и  $g(r)$  переходит в гауссову функцию. Для хорошего растворителя  $\nu = 3/5$  из (II.31) следует

$$w(|j-p|) \sim g(|j-p|)_{r=l} \sim |j-p|^{-2l-3}$$

а для идеальной цепи:

$$w(|j-p|) \sim g(|j-p|)_{r=l} \sim |j-p|^{-1/2 l-3}$$

В [75] оценена дисперсионная зависимость  $\tau(k)$  в динамических моделях цепи с внутренним трением в связи с проблемой существования высокочастотного предела динамической вязкости [74, 98, 99]. Для этого использовали уравнения типа (II.24)–(II.26). Анализ эффектов дальнего действия внутреннего трения наиболее интересен для крупномасштабных движений (т. е. при малых  $k$ ). Для крупномасштабных движений ( $k \rightarrow 0$ )  $\lambda_{R, \text{эф}} \sim (k_B T/lA)$  и зависимость  $\tau_{\text{внутр}}$  в (II.27) от  $k$  определяется фактором  $\lambda_R(\dot{x})(k)$  или  $2(1-\cos k)\lambda_R(\dot{u})(k)$ . Оценки показывают, что при наличии дальнего действия внутреннего трения  $\lambda_R(\dot{x})(k)$  и  $\tau_{\text{внутр}}$  сравнительно медленно убывают при увеличении масштаба движений (или периода нормальной моды  $\Lambda = \pi(k)$  по сравнению со случаем, когда действует только близкое действие трение. Оказывается, что при малых  $k$ :  $\lambda_R(\dot{x})(k) \approx A'k^{\lambda-1} + B'k^2$ , тогда как при близкое действующем внутреннем трении  $\lambda_R(\dot{x})(k) \sim k^2$ . Зависимость  $\tau_{\text{внутр}}$  от  $k$  становится более быстрой в хороших растворителях, где бинарная функция и вероятность контакта быстрее падают с увеличением расстояния между звеньями по цепи. В  $\theta$ -растворителях  $\tau_{\text{внутр}} \sim \lambda_R \sim k^{1/2} \sim \Lambda^{-1/2}$ , а в хороших растворителях  $\tau_{\text{внутр}} \sim k \sim (1/\Lambda)$ .

Наличие внутреннего трения указанного типа проявляется в таком сравнительно крупномасштабном свойстве, как зависимость угла гашения в двойном лучепреломлении от молекулярной массы. На это было обращено внимание Сёрфом [74, 1977]. Для ГСЦ было показано, что  $\lg \chi$  (где  $\chi$  – угол гашения) при наличии внутренней вязкости имеет вид:  $\lg \chi = A\mathfrak{Z} + B\mathfrak{Z}^2$ , где  $A$  и  $B$  – числа, зависящие от выбора протекаемой

или непротекаемой модели цепи;  $\mathfrak{Z} = (M[\eta]\eta/k_B T)$ ;  $M$  – молекулярная масса;  $[\eta]$  – характеристическая вязкость полимера;  $\eta$  – вязкость растворителя.

Величина  $\mathfrak{Z}$  зависит от внутренней вязкости, причем, чтобы удовлетворить экспериментальным данным, приходится предполагать, что  $\mathfrak{Z} \sim M$ . Однако последнее условие оказывается связано с предположением, что  $\lambda_{R, \text{внутр}}(\dot{x}) \sim \zeta_{\text{внутр}} k$ . Но это предположение как раз соответствует полученному выше результату для динамической модели цепи с дальнедействующим трением в хорошем растворителе (подробнее см. VII.4).

Таким образом, динамическая модель внутреннего трения по де Жону находится в хорошем согласии с полуэмпирической моделью Сёрфа.

Внутренняя вязкость особенно четко проявляется в высокочастотном поведении макромолекул, а именно: в существовании высокочастотного предела динамической вязкости (см. гл. VIII и [74, 98, 99]). Анализ, проведенный авторами [75], показал, что наблюдаемая на опыте [99] независимость предельной динамической вязкости от молекулярной массы скорее отвечает близкое действующей, локальной внутренней вязкости. Упомянувшееся медленное ослабление зависимости вклада внутренней вязкости от  $k$  во времена релаксации при дальнедействующем внутреннем трении приводит к сохранению зависимости предельной высокочастотной вязкости от молекулярной массы, что противоречит и опыту, и „интуитивным” физическим соображениям. Одна из возможных причин указанных расхождений связывается в [75] с тем, что введение внутренней вязкости в форму (I.29) для удаленных по цепи звеньев может быть непригодно для высокочастотных мод, у которых  $\tau(k)$  меньше характерных времен столкновений  $\tau_{\text{ст}}$  и для высокочастотных движений ( $\tau_{\text{вч}} < \tau_{\text{ст}}$ ). Для таких высокочастотных движений взаимодействия контакты удаленных по цепи звеньев скорее всего приводят лишь к некогерентному увеличению локальной вязкости среды, не меняя зависимости  $\tau(k)$ .

В заключение отметим, что любые виды внутренней вязкости для достаточно длинных цепей не изменяют асимптотической зависимости  $\tau_{\text{max}}(N)$  при  $N \rightarrow \infty$ .