

ТЕОРИЯ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОМ СОСТОЯНИИ

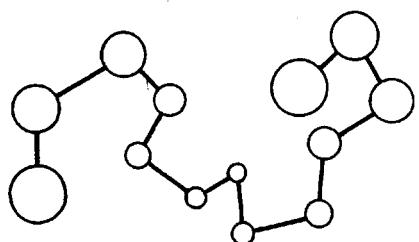
B. N. Покровский

Линейные полимеры при температурах выше температуры стеклования и температуры плавления представляют собой систему перепутанных взаимодействующих макромолекул, и для теоретического описания поведения такой системы, вообще говоря, следует рассматривать коллективное движение всех макромолекул.

С другой стороны, наблюдения показывают, что в области малых частот воздействия свойства системы существенно зависят от молекулярного веса или длины макромолекулы, что указывает на то, что вязкоупругое поведение концентрированного раствора или расплава полимера, можно, по-видимому, описать, представив его в виде совокупности невзаимодействующих квазимакромолекул и записать тензор напряжений и тензор диэлектрической проницаемости системы в виде

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + ns_{ik}; \quad \varepsilon_{ik} = \varepsilon_0\delta_{ik} + n\beta_{ik}, \quad (1)$$

где p — давление, n — число макромолекул в единице объема, ε_0 — диэлектрическая проницаемость невозмущенной системы, s_{ik} и β_{ik} — вклад в тензор напряжений и тензор диэлектрической проницаемости от каждой отдельной макромолекулы, которые принимаются одинаковыми по длине.



Схематическое изображение рассматриваемой модели макромолекулы

нок, как это схематически изображено на рисунке. Число таких бусинок в одном ожерелье и равно числу узлов или переплетений на одну макромолекулу в системе. Цепь между соседними бусинками может быть схематизирована ожерельем с одинаковыми малыми бусинками.

На основании указанной модели был вычислен тензор напряжений для линейных полимеров, который имеет вид

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + \frac{1}{2}n\beta_0 L \sum_a \frac{1}{\tau_\alpha} \left(\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle - \frac{1}{3} \langle \rho_j^\alpha \rho_j^\alpha \rangle_0 \delta_{ik} \right), \quad (2)$$

где β_0 — коэффициент трения единицы длины макромолекулы, L — длина макромолекулы, τ_α — время релаксации моментов α -ой нормальной координаты. Моменты $\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle$ в совокупности описывают изменение размеров и формы макромолекулярного клубка и удовлетворяют уравнению [1]

$$\frac{d \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle}{dt} = -\frac{1}{\tau_\alpha} \left(\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle - \frac{1}{3} \langle \rho_j^\alpha \rho_j^\alpha \rangle_0 \delta_{ik} \right) + v_{ij} \langle \rho_k^\alpha \rho_j^\alpha \rangle + v'_{kj} \langle \rho_i^\alpha \rho_j^\alpha \rangle, \quad (3)$$

где v_{ik} — тензор градиентов скорости.

На основании полученных результатов было рассмотрено [1,2] вязкоупругое поведение концентрированных растворов и расплавов полимеров и показано, что найденный набор времен релаксаций в основном соответствует наблюдаемому набору времен релаксаций в системе.

Возникает вопрос, который рассмотрен далее в этом сообщении, сохранится ли пропорциональность между компонентами тензора напряжений и тензора диэлектрической проницаемости при указанной модификации ожерелья.

Запишем выражение для тензора диэлектрической проницаемости системы.

Предполагаем, что каждая из i цепей ожерелья является свободно-сочлененной цепью с z -сегментами, обладающими поляризациями вдоль и поперек сегмента α^{\parallel} и α^{\perp} . Ориентация сегментов, которая может быть описана тензором средней ориентации $\xi_{ik} = \langle e_i e_k \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ik}$, где e_i — косинус угла между сегментом и осью i , приводит к оптической анизотропии системы.

В приближении лоренцева внутреннего поля, рассматривая малые возмущения, с точностью до членов первого порядка по ориентации сегментов, т. е. в том приближении, в котором получены все результаты теории оптической анизотропии разбавленных растворов [3], выражение для тензора диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_0 \delta_{ik} + \frac{4\pi}{9} n z \Delta \alpha (\varepsilon_0 + 2)^2 \sum_{\alpha=1}^u \xi_{ik}^{\alpha}, \quad (4)$$

где ξ_{ik}^{α} — тензор средней ориентации сегментов α -ой субцепи ожерелья, $\Delta \alpha = \alpha^{\parallel} - \alpha^{\perp}$.

На основании известных [3] результатов выражение для тензора ориентации сегментов при заданном расстоянии между концами субцепи z можно записать следующим образом

$$\xi_{ik} = \frac{3}{5(zb)^2} \left(s_i s_k - \frac{1}{3} s^2 \delta_{ik} \right), \quad (5)$$

где b — длина сегмента.

Таким образом, на основании выражений (4) и (5) тензор диэлектрической проницаемости для совокупности невзаимодействующих ожерелий с точностью до членов первого порядка по тензору ориентации сегментов записываем в виде

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_0 \delta_{ik} + n \Gamma u \sum_{\alpha=1}^u \left(\langle s_i^{\alpha} s_k^{\alpha} \rangle - \frac{1}{3} \langle s_j^{\alpha} s_j^{\alpha} \rangle \delta_{ik} \right), \quad (6)$$

где

$$\Gamma = \frac{4\pi}{9} \Delta \alpha (\varepsilon_0 + 2)^2 \frac{3}{5uzb^2} \quad (7)$$

В выражении (6) угловыми скобками обозначено, что выполнено усреднение по величине и направлению векторов s_i^{α} .

При переходе к координатам r_i^{α} , изображающим положение бусинок в пространстве

$$s_i^{\alpha} = r_i^{\alpha} - r_i^{\alpha-1}$$

выражение (6) записывается следующим образом:

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_0 \delta_{ik} + n \Gamma u \sum_{\alpha=1}^{u-1} \left[\langle r_i^{\alpha} (2r_k^{\alpha} - r_k^{\alpha+1} - r_k^{\alpha-1}) \rangle - \frac{1}{3} \langle r_j^{\alpha} (2r_j^{\alpha} - r_j^{\alpha+1} - r_j^{\alpha-1}) \rangle \delta_{ik} \right] \quad (8)$$

При этом в выражении (8) опущены начальный и конечный члены суммы. Далее в нормальных координатах ρ_i^{α} , введенных ранее [1], выра-

жение (8) приобретает вид

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_0 \delta_{ik} + n \Gamma \frac{\beta_0 L \bar{R}^2}{T} \sum_a \frac{1}{\tau_a} \left(\langle \rho_i^a \rho_k^a \rangle - \frac{1}{3} \langle \rho_j^a \rho_j^a \rangle_0 \delta_{ik} \right), \quad (9)$$

где \bar{R}^2 — среднеквадратичное значение радиуса инерции макромолекулы в θ -растворителе.

Из сравнения выражений (9) и (2) следует, что недиагональные компоненты и разности диагональных компонент тензоров ε_{ik} и σ_{ik} пропорциональны друг другу

$$\frac{\varepsilon_{ik}}{\sigma_{ik}} = \frac{\varepsilon_{ii} - \varepsilon_{kk}}{\sigma_{ii} - \sigma_{kk}} = \frac{2 \Gamma \bar{R}^2}{T} = 2 \bar{n} B, \quad (10)$$

где B — постоянная Брюстера, \bar{n} — среднее значение показателя преломления системы. Для достаточно длинных цепей

$$B = \frac{2\pi}{45\bar{n}T} \Delta\alpha (\varepsilon_0 + 2)^2 \quad (11)$$

Результаты, выражаемые формулами (10) и (11), известны (см. [3], стр. 569) и используются [4, 5] для описания анизотропии концентрированных растворов и расплавов полимеров.

Таким образом показано, что при модификации ожерелья путем изменения коэффициентов трения по длине не меняется коэффициент пропорциональности между компонентами тензора напряжений и тензора диэлектрической проницаемости, который определяется средними статистическими свойствами и анизотропией сегмента. По измерениям оптической анизотропии концентрированных растворов и расплавов полимеров оказывается невозможным судить о справедливости предложенной динамической модели макромолекулы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Покровский, Г. Н. Каргополова, А. Н. Иванова, Теория вязкоупругого поведения концентрированных растворов и расплавов полимеров при малых частотах воздействия, ИХФ АН СССР, 1970.
2. В. Н. Покровский, Ю. Г. Яновский, Г. Н. Каргополова, Г. В. Виноградов, Механика полимеров, 1972, 1006.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Ф. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
4. W. Philipoff, J. Polymer Sci., C5, 1, 1964.
5. H. Wayment, J. Polymer Sci., C5, 11, 1964.