

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

№ 12

1978

УДК 541.64 : 539(2+3)

ВЫЧИСЛЕНИЕ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИЙ И ДИНАМИЧЕСКОГО
МОДУЛЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ОДНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ
С САМОСОГЛАСОВАНИЕМ
(НОВЫЙ ПОДХОД В ТЕОРИИ ВЯЗКОУПРУГОСТИ
ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ)

Покровский В. Н., Волков В. С.

На основе модели субцепей рассматривается динамика макромолекулы среди себе подобных макромолекул, которые схематизируются некоторой вязкоупругой средой. Получено выражение для динамического модуля системы в случае, когда макромолекула движется в среде с одним временем релаксации. Показано, что после наложения условия самосогласования динамический модуль системы определяется двумя безразмерными параметрами, зависящими от молекулярного веса и концентрации полимера. Указаны зависимости коэффициента вязкости, времени релаксации и значения модуля на плато от молекулярной массы, концентрации и термодинамической жесткости полимера.

Интерпретация вязкоупругого поведения линейных полимеров при температурах выше температуры стеклования связана с представлениями о физической сетке, образованной межмолекулярными связями и (или) зацеплениями [1]. Попытки [2, 3] использовать эти представления для создания количественной теории вязкоупругости полимеров не были успешными, что приводит к необходимости отказа от сетки при построении теории. Первые шаги в новом направлении [4, 5] связаны с исследованием динамики одной макромолекулы с некоторыми ограничениями на ее движение, которые определяются окружающими макромолекулами.

В предлагаемой работе, которая является продолжением работы [6], вязкоупругость линейных полимеров и их сильно концентрированных растворов изучена на основе одномолекулярного приближения, когда рассматривается движение одной, избранной макромолекулы в некоторой среде, образованной остальными макромолекулами и растворителем, если он имеется. При рассмотрении динамики макромолекулы предполагается, что реакция окружающей среды на движение макромолекулы является, вообще говоря, последействующей в отличие от изученных случаев [1], справедливых, по-видимому, только для разбавленных растворов полимеров, когда последействием пренебрегают и считают, что макромолекула движется в вязкой среде.

При рассмотрении динамики макромолекулы исходим из описанной ранее [6] модели макромолекулы и общего уравнения динамики (уравнение (2.1) статьи [6]), которое при линеаризации по координатам с учетом требования, чтобы при вращении системы координат с заданной скоростью не появлялись силы, приобретает вид

$$m \frac{d^2 r_i^\alpha}{dt^2} = - \int_0^\infty B^{\alpha\tau}(s) (u_i^\tau - v_{ij} r_j^\tau)_{t-s} ds -$$

$$-\int_0^\infty G^{\alpha\beta}(s) (u_i^\alpha - \omega_{ij} r_j^\alpha)_{t-s} ds - 2T\mu A^{\alpha\beta} r_i^\alpha + \Phi_i^\alpha(t), \quad (1)$$

где m — масса частицы, r^α и u^α — координата и скорость α -й частицы, v_{ij} — тензор невозмущенных градиентов скорости, $\omega_{ij} = \frac{1}{2}(v_{ij} - v_{ji})$, $2T\mu A^{\alpha\beta} r^\alpha$

и Φ^α — упругая и случайная силы, действующие на частицу α .

Член с матрицей $B^{\alpha\beta}$ описывает силы, возникающие при движении относительно среды, а член с матрицей $G^{\alpha\beta}$ — силы, возникающие при относительном движении частиц. Вид симметричных матриц $B^{\alpha\beta}$ и $G^{\alpha\beta}$ не конкретизируется, но они считаются заданными.

В работе [6] был рассмотрен случай, когда недиагональные члены матриц $B^{\alpha\beta}$ и $G^{\alpha\beta}$ были опущены. При этом на зависимости действительной части динамического модуля от частоты появлялось плато, однако значение модуля на плато и зависимость этого значения от молекулярной массы не соответствуют экспериментальным. Этот недостаток, как указывалось в работе [6], мог быть связан с тем, что матрицы $B^{\alpha\beta}$ и $G^{\alpha\beta}$ были выбраны в виде диагональных матриц.

В данной статье рассматривается более общий случай при несущественном ограничении на вид матриц $B^{\alpha\beta}$ и $G^{\alpha\beta}$: предполагается, что указанные матрицы коммутируют с матрицей $A^{\alpha\beta}$. Будет показано, что учет указанных членов позволяет правильно описать экспериментальные зависимости.

В нормальных координатах (см. формулы (2.10) в работе [6]) уравнение динамики приобретает вид

$$m \frac{d^2 \rho_i^\alpha}{dt^2} = - \int_0^\infty \beta_v(s) (\dot{\rho}_i^\alpha - v_{ij} \rho_j^\alpha)_{t-s} ds - \int_0^\infty \varphi_v(s) (\dot{\rho}_i^\alpha - \omega_{ij} \rho_j^\alpha)_{t-s} ds - 2T\mu \alpha_v \rho_i^\alpha + R_{\alpha\beta} \Phi_i^\alpha, \quad (2)$$

где α_v — собственные значения матрицы $A^{\alpha\beta}$. Собственные значения $\beta_v(s)$ и $\varphi_v(s)$ являются монотонно убывающими функциями и могут быть представлены в виде суммы экспонент.

Уравнение (2) является общим видом уравнения динамики макромолекулы в произвольной вязкоупругой среде.

Выражение для тензора напряжений системы макромолекул было получено ранее [6] на основе упрощенного уравнения динамики. Рассуждения могут быть воспроизведены без изменения и для общего случая, когда динамика макромолекулы описывается уравнением (2). Добавочные напряжения, вызванные присутствием макромолекул, в линейном приближении определяются теперь выражением

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} = & 2nT \sum_{v=1}^N \left\{ \left[2\mu \alpha_v \mu_v(s) M_v^0(s) + \frac{\varphi_v(s)}{2T} \mu_v(0) M_v^0(s) \right] \gamma_{ik}(t-s) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2T} \int_0^\infty \varphi_v(s) [\mu_v(s+u) \dot{M}_v^0(u) + \dot{\mu}_v(u) M_v^0(s+u)] \gamma_{ik}(t-s-u) du \right\} ds, \end{aligned} \quad (3)$$

где n — число макромолекул в единице объема, $\gamma_{ik} = \frac{1}{2}(v_{ik} + v_{ki})$, функция

ции $\mu_v(s)$ и $M_v^0(s)$ определяются односторонним преобразованием Фурье

$$\mu_v[\omega] = \frac{\beta_v[\omega]}{2T\mu\alpha_v - m\omega^2 - i\omega B_v[\omega]}, \quad (4)$$

где

$$M_v^0[\omega] = \frac{1}{2\mu\alpha_v} \frac{\beta_v[\omega] - im\omega}{2T\mu\alpha_v - m\omega^2 - i\omega B_v[\omega]};$$

$$B_v[\omega] = \beta_v[\omega] + \varphi_v[\omega], \quad m \rightarrow 0.$$

Выражение (3) определяет тензор напряжений через функции $\beta_v(s)$ и $\varphi_v(s)$ и при соответствующей конкретизации этих функций применимо к растворам, расплавам и смесям полимеров.

Используем здесь полученное выражение для вычисления времен релаксации и динамического модуля линейных полимеров и их концентрированных растворов. В этом случае среда, в которой движется макромолекула, образована такими же макромолекулами и растворителем. Эту среду можно рассматривать как некоторую вязкоупругую среду для избранной макромолекулы с временами релаксации, которые должны совпадать с исходными временами релаксации.

При вычислении исходим из предположения, что микровязкоупругость задана простыми соотношениями

$$\beta_v[\omega] = \frac{\beta_v \zeta}{1 - i\omega\tau_c} + \zeta, \quad \varphi_v[\omega] = \frac{\varepsilon_v \zeta}{1 - i\omega\tau_b}, \quad (5)$$

где τ_c — время релаксации окружающей среды, τ_b — время релаксации «внутримолекулярных» процессов, ζ — постоянная, имеющая смысл коэффициента трения частицы в вязкой жидкости, β_v — мера усиления коэффициента трения частицы за счет перепутанности макромолекул для v -й моды, ε_v — мера «внутренней» вязкости для v -й моды. Учитывая то, что с уменьшением молекулярной массы β_v и ε_v должны уменьшаться, можно полагать, что β_v и ε_v являются монотонно убывающими функциями v , которые удобно аппроксимировать формулами

$$\beta_v = B_v v^{-l}, \quad \varepsilon_v = E_v v^{-m}, \quad (6)$$

где E — является мерой вязкости макромолекулярного клубка, B — мерой «гидродинамического» взаимодействия частиц в клубке. Значения E и B определяются окружающими избранную макромолекулу другими макромолекулами. Положительные числа l и m не должны превышать нескольких единиц.

Выражения (3) — (5) определяют теперь динамический модуль системы $G[\omega] = -i\omega\eta[\omega]$, связанный с наличием макромолекул

$$G[\omega] = nT \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i,j=1}^3 \left[A_i^\alpha B_j^\alpha \left(1 - \frac{\tau_\alpha' - \tau_\alpha^R}{2\tau_\alpha^{(i)} - \tau_b} - \frac{\tau_\alpha' - \tau_\alpha^R}{2\tau_\alpha^{(j)} - \tau_b} \right) \frac{-i\omega\tau_\alpha^{(ij)}}{1 - i\omega\tau_\alpha^{(ij)}} + \right. \\ \left. + \left(A_i^\alpha B_j^\alpha \frac{2\tau_\alpha^{(j)}}{\tau_b} + A_j^\alpha B_i^\alpha \right) \frac{\tau_\alpha' - \tau_\alpha^R}{2\tau_\alpha^{(j)} - \tau_b} \frac{-i\omega\tau_\alpha^{(Bi)}}{1 - i\omega\tau_\alpha^{(Bi)}} \right], \quad (7)$$

где использованы обозначения

$$A_i^\alpha = \frac{(\tau_\alpha^{(i)} - \tau_c/2)(\tau_\alpha^{(i)} - \tau_b/2)}{(\tau_\alpha^{(i)} - \tau_\alpha^{(i)}) (\tau_\alpha^{(i)} - \tau_\alpha^{(m)})}; \quad \tau_v' = \frac{\tau^*}{v^2} (1 + \varepsilon_v)$$

$$B_i^\alpha = \frac{(\tau_\alpha^{(i)} - \tau_c/2)[\tau_\alpha^{(i)} - (\tau_\alpha' - \tau_\alpha^R) - \tau_b/2]}{(\tau_\alpha^{(i)} - \tau_\alpha^{(i)}) (\tau_\alpha^{(i)} - \tau_\alpha^{(m)})}$$

$$\tau_{\alpha}^{(Bi)} = \frac{2\tau_b \tau_{\alpha}^{(i)}}{2\tau_{\alpha}^{(i)} + \tau_b}; \quad \tau_{\alpha}^{(ij)} = \frac{2\tau_{\alpha}^{(i)} \tau_{\alpha}^{(j)}}{\tau_{\alpha}^{(i)} + \tau_{\alpha}^{(j)}}; \quad \tau_v^R = \frac{\zeta}{4T\mu\alpha_v} \approx \tau^*/v^2$$

Последним выражением введено характеристическое время релаксации τ^* . В выражениях для A_i^α и B_i^α $i \neq l, i \neq m$.

Времена релаксации $\tau_{\alpha}^{(i)}$ являются тремя корнями уравнения

$$\tau^3 - a_1^\alpha \tau^2 + a_2^\alpha \tau - a_3^\alpha = 0, \quad (8)$$

$$\text{коэффициенты которого: } a_1^\alpha = \frac{1}{2} (\tau_c + \tau_b) + \tau_{\alpha}' + \beta_{\alpha} \tau_{\alpha}^R;$$

$$a_2^\alpha = \frac{1}{4} \tau_c \tau_b + \frac{1}{2} [\tau_c \tau_{\alpha}' + \tau_b \tau_{\alpha}^R (1 + \beta_{\alpha})]; \quad a_3^\alpha = \frac{1}{4} \tau_c \tau_b \tau_{\alpha}^R.$$

Поскольку τ_c и τ_b определяются окружающими макромолекулами другими макромолекулами, то далее будем считать их равными: $\tau_c = \tau_b = \tau$.

На рис. 1 изображены вычисленные по указанным формулам зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей безразмерного динамического модуля $G[\omega]/nT$ от безразмерной частоты $x = \omega\tau^*$ при различных значениях параметров E и $\chi = \tau/2B\tau^*$. Форма и положение кривых меняются несущественно при изменении параметров m и l в формулах (6). Кривые на рис. 1 вычислены при $l=0, m=0$.

Обратим внимание, что при больших значениях E и малых значениях χ полученную зависимость модуля от частоты можно аппроксимировать зависимостью с одним временем релаксации τ_{\max} . Правые части кривых совпадают с зависимостью, определенной Раузом, так что по правой части кривых может быть определено значение характеристического времени релаксации

$$\tau^* = \frac{8}{\omega} \left(\frac{G''[\omega]}{\pi n T} \right)^2 \quad (9)$$

Значение модуля на плато может быть аппроксимировано по результатам вычислений в виде

$$G'_{\text{плато}} = 0,4nTE^{-0,2}/\chi \quad (10)$$

Вязкость системы в этом же случае выражается формулой

$$\eta = 1,46nTB\tau^* \quad (11)$$

Так как $\eta = G'_{\text{плато}} \tau_{\max}$, то, принимая во внимание выражения (10) и (11), находим

$$\tau_{\max} = 3,65BE^{-0,2}\chi\tau^* \quad (12)$$

Для самосогласования потребуем, чтобы $\tau = \tau_{\max}$. Это условие определяет значение $E=20$, при котором

$$G'_{\text{плато}} = 0,72nT\chi^{-1}, \quad \tau_{\max} = 2B\chi\tau^* \quad (13)$$

Таким образом, изображенные на рис. 1 кривые при значении $E=20$ являются самосогласованными кривыми, которые очень похожи на кривые, определенные на опыте [7] в области малых частот для линейных полимеров. На рис. 2 приведены экспериментальные кривые [7] для полистирола $M=215\,000$ и там же построены теоретические кривые. Указанные зависимости совпадают в области больших и малых частот. Расхождения в области плато связаны, по-видимому, с неизбежной полидисперсностью использованных в эксперименте образцов.

Таким образом, зависимость динамического модуля от частоты определяется только двумя параметрами B и χ , значения которых зависят от ММ

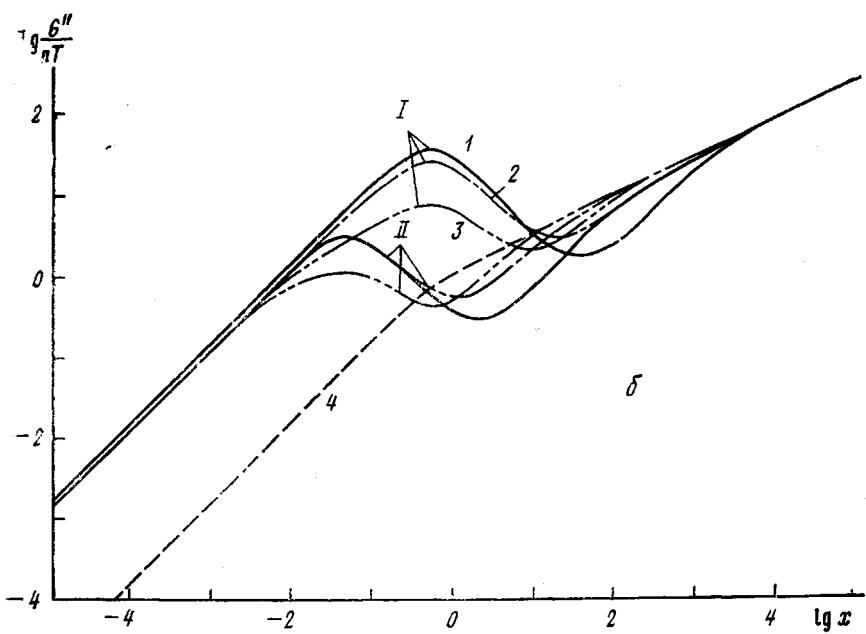
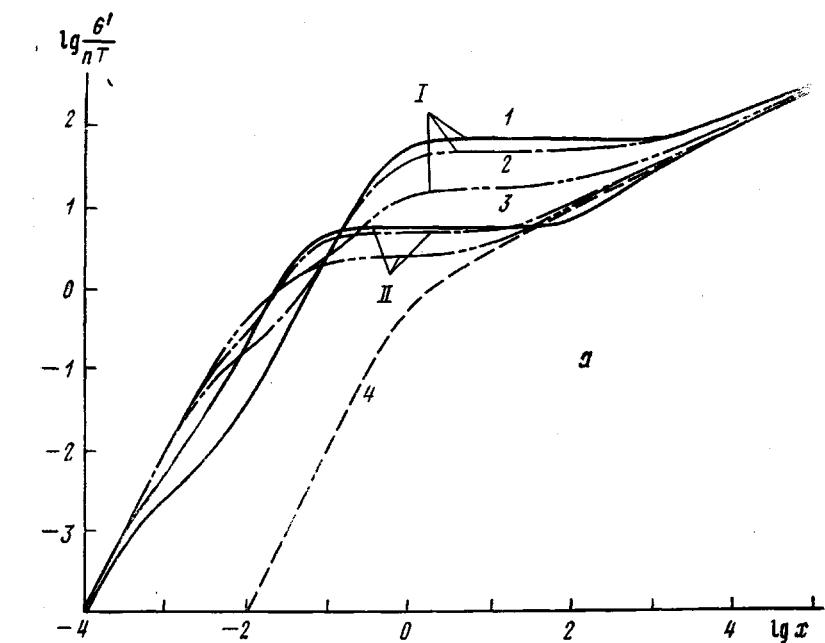


Рис. 1. Зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей динамического модуля сдвига от безразмерной частоты $x=\tau^*\omega$. Кривые вычислены по формуле (7) при $B=100$; $E=20$ (1), 2 (2), 0,2 (3); $\chi=0,01$ (I) и 0,1 (II); 4 — кри-
вая Рауза

и концентрации полимера и могут быть определены по экспериментальным данным с помощью формул (11) и (13). При этом значение τ^* определяется по формуле (9). Величины B и χ должны являться функциями одного аргумента, в который входит молекулярная масса M и концентрация c .

Действительно, поскольку рассматриваемые кинетические ограничения движения макромолекулы связаны с геометрией системы, то единствен-

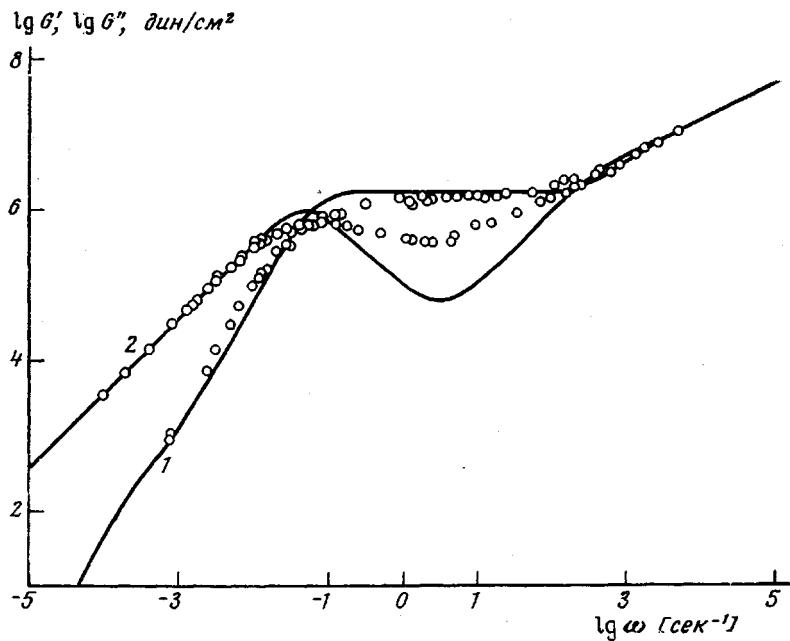


Рис. 2. Сравнение теоретической и экспериментальной зависимости динамического модуля сдвига от частоты; 1 — G' , 2 — G'' . Точки воспроизведены по работе [7] для полистирола с $M=215\,000$ при 180° . Теоретические кривые построены по формуле (7) при значениях $B=145$, $E=20$, $\chi=0,06$

ным параметром является в этом случае число макромолекул в единице объема

$$n = \frac{N_A c}{M}$$

где N_A — число Авогадро и среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы

$$\bar{S}^2 = \left(\frac{K}{\Phi} \right)^{\frac{3}{2}} M,$$

где Φ — постоянная Флори ($\Phi=2,6 \cdot 10^{21} \text{ дж/г} \cdot \text{см}^3 \text{моль}$). Значения параметра K , являющегося мерой термодинамической гибкости макромолекул, приведены в таблицах монографий [8, 9].

Таким образом, безразмерные величины B и χ являются универсальными, независящими от химического строения полимеров функциями безразмерного параметра

$$S = n(\bar{S}^2)^{\frac{3}{2}} = \frac{N_A K}{\Phi} c M^{\frac{3}{2}}$$

Так как по экспериментальным данным [1, 7] в области больших молекулярных масс $\eta \sim M^{2.4}$, $G_{\text{плато}} \sim M^0$, где, как правило, $\delta=2.4$, то из формул (11) и (13) с учетом того, что $\tau^* \sim M^2$, следует

$$B \sim S^{2.4}, \quad \chi \sim S^{-2}$$

Принимая эти соображения и учитывая, что $\tau^* \sim \zeta_0 K^2 M^2 / T$, где ζ_0 — мономерный коэффициент трения, из формул (11) и (13) находим зависи-

мости от температуры, параметра термодинамической гибкости и концентрации

$$\eta \sim \zeta_0 K^{2\delta + \frac{2}{3}} c^{2\delta+1} M^{\delta+1}$$

$$G_{\text{плато}} \sim T K^2 c^3 M^0 \quad (14)$$

$$\tau_{\text{макс}} \sim \frac{\zeta_0}{T} K^{\frac{2\delta - 1}{3}} c^{2\delta-2} M^{\delta+1}$$

Рассматривая указанные зависимости, которые справедливы для больших концентраций и θ -растворителя, следует иметь в виду, что мономерный коэффициент трения ζ_0 зависит от температуры и концентрации полимера, а параметр K слабо зависит от температуры.

Отметим, что известные [1] параметры ММ цепи между зацеплениями M_e и критическая молекулярная масса M_c определяются соотношениями

$$M_e \sim (cK)^{-2}, \quad M_c \sim (cK)^{-2} \quad (15)$$

Поэтому M_e и M_c можно рассматривать как меру термодинамической гибкости полимера.

Таким образом, с точки зрения рассмотренных представлений набор времен релаксаций и линейная вязкоупругость линейных полимеров в расплаве в одномолекулярном приближении определяется с точностью до

характеристического времени релаксации $\tau^* \sim \zeta_0 K^{\frac{2}{3}} M^2 / T$, являющегося наибольшим временем релаксации макромолекулы в соответствующей мономерной жидкости, и двух безразмерных постоянных B и χ , которые являются универсальными функциями параметра $S \sim K c M^{\frac{1}{2}}$. Химическая природа полимера входит в теорию через две величины: мономерный коэффициент трения ζ_0 и термодинамическую гибкость полимера K .

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
30 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Ferry, Viscoelastic properties of polymers, N. Y., 1970.
2. A. J. Chomprf, J. A. Duiser, J. Chem. Phys., 45, 1505, 1966.
3. A. J. Chomprf, W. Prins, J. Chem. Phys., 48, 235, 1968.
4. P. G. de Gennes, J. Chem. Phys., 55, 572, 1971.
5. S. F. Edwards, J. W. V. Grant, J. Phys. A: Math., Nucl., Gen., 6, 1169, 1186, 1973.
6. В. Н. Покровский, В. С. Волков, Высокомолек. соед., А20, 255, 1978.
7. S. Onogi, T. Masuda, K. Kitagawa, Macromolecules, 3, 109, 1970.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
9. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.

THE CALCULATION OF RELAXATION TIMES AND DYNAMICAL MODULUS OF LINEAR POLYMER BASED ON ONE-MOLECULAR APPROXIMATION WITH SELF-CONSISTENCY (A NEW APPROACH TO THE THEORY OF VISCO-ELASTISITY OF LINEAR POLYMERS)

Pokrovsky V. N., Volkov V. S.

Summary

The dynamics of a macromolecule among the self-similar macromolecules which schematized by a certain visco-elastic medium is considered using as an example the model of subchains. An expression for the dynamical modulus of system has been obtained for the case when a macromolecule moves in the medium with one relaxation time. It is shown that after imposing the self-consistent condition the dynamical modulus of system is defined by two dimensionless parameters depending on the molecular weight and concentration of polymer. The dependences are given of the viscosity coefficient, relaxation time and the value of the modulus at plateau on the molecular mass, concentration and thermodynamic rigidity of polymer.