УДК 541.64:539.2:532.77

ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ДИНАМИКУ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Волков В. С., Покровский В. Н.

Важной характеристикой макромолекулы является внутренняя вязкость или кинетическая жесткость, которая была введена для объяснения ряда экспериментальных эффектов (градиентная зависимость вязкости, зависимость динамической вязкости от частоты и др.) [1]. Внутренняя вязкость макромолекулы — следствие внутримолекулярных релаксационных процессов, протекающих при деформировании макромолекулы с конечной скоростью. Эти релаксационные процессы при частотах деформирования, совпадающих по порядку величины с обратным временем релаксации, должны учитываться при рассмотрении динамики макромолекулы и динамики разбавленных растворов полимеров, что выполнено в предлагаемой работе.

Как обычно [1] при описании медленных релаксационных процессов исходим из модели макромолекулы, состоящей из N гауссовых субцепей, движущейся в вязкой жидкости. Тогда уравнение движения $N+1$ последовательно связанных броуновских частиц в линейном приближении с учетом требования, чтобы при вращении системы координат вид системы уравнений не менялся, можно записать в общем виде

$$m\frac{d^2r_i^\alpha}{dt^2}=-\zeta B^{\alpha\gamma}(u_i^\gamma-\nu_{ij}r_j^\gamma)-\int_0^\infty G^{\alpha\gamma}(s)\,(u_i^\gamma-\omega_{ij}r_j^\gamma)_{t-s}ds-2T\mu A^{\alpha\gamma}r_i^\gamma+\Phi_i^\alpha(t), \tag{1}$$

где m — масса частицы; r^α и u^α — координата и скорость α-й частицы; ζ — коэффициент трения броуновской частицы в вязкой жидкости; ν_{ik} — тензор невозмущенных градиентов скорости; $2T\mu A^{\alpha\gamma}r^\gamma$ и Φ^α — упругая и случайная силы, действующие на частицу α; $\omega_{ij}=\frac{1}{2}(\nu_{ij}-\nu_{ji})$.

Первое слагаемое в уравнении (1) описывает силы трения, а второе слагаемое — силы внутреннего трения. Вид матрицы $A^{\alpha\gamma}$ и $B^{\alpha\gamma}$ может быть установлен при некоторых дополнительных предположениях. В простом случае, когда субцепи являются гауссовыми, $A^{\alpha\gamma}$ — матрица Рауза [1], $B^{\alpha\gamma}$ — матрица, обратная к матрице равновесноусредненного гидродинамического взаимодействия $H_{\alpha\gamma}$, определенная Зиммом [2]. Вид матрицы $G^{\alpha\gamma}(s)$ не устанавливается, но предполагается, что эта матрица коммутирует с матрицей $A^{\alpha\gamma}$.

Запишем уравнение (1) в нормальных координатах $\rho^\alpha=R_{\alpha\gamma}r^\gamma$ ($R_{\alpha\gamma}$ — ортогональная матрица), в которых все матрицы имеют диагональный вид

$$m\frac{d^2\rho_i^\nu}{dt^2}=-\zeta\beta_\nu(\dot\rho_i^\nu-\nu_{ij}\rho_j^\nu)-\int_0^\infty \varphi_\nu(s)\,(\dot\rho_i^\nu-\omega_{ij}\rho_j^\nu)_{t-s}ds-2T\mu\alpha_\nu\rho_i^\nu+R_{\gamma\nu}\Phi_i^\gamma, \tag{2}$$

где

$$\alpha_\nu=(\pi\nu/N)^2,\quad \beta_\nu=1/\nu_\nu \tag{3}$$

ν_ν — собственные значения матрицы гидродинамического взаимодействия $H_{\alpha\beta}$, определенные Зиммом [2]. Собственные значения $\varphi_\nu(s)$ являются

убывающими функциями s и могут быть представлены в виде суммы экспонент. Далее рассмотрим простой случай, когда внутримолекулярные процессы характеризуются только одним временем релаксации τ и, следовательно, убывающую функцию $\varphi_\nu(s)$ можно представить в виде

$$\varphi_\nu(s)=\frac{\varphi_\nu}{\tau}e^{-s/\tau}, \tag{4}$$

где φ_ν — собственные значения матрицы внутримолекулярного трения, использованные Серфом [3] и Петерлином [4]. Далее предполагаем, что так же, как ранее [3, 4], $\varphi_\nu=\zeta a\nu$, где a — есть мера внутренней вязкости.

Обобщая однажды изложенные [5] рассуждения на случай, когда учитывается внутренняя вязкость, и используя при этом уравнение динамики макромолекулы (1), находим выражение для тензора напряжений разбавленного раствора макромолекул. Опуская силы инерции, в линейном приближении имеем

$$\sigma_{ij}(t)=-p\delta_{ij}+2\left(1+\frac{5}{2}\varphi\right)\eta_s\gamma_{ij}(t)+2nT\sum_{\alpha=1}^{N}\int_0^\infty\Big\{\Big[\ 2\mu\alpha_\alpha\mu_\alpha(s)M_\alpha^0(s)+$$

$$+\frac{1}{2T}\varphi_\alpha(s)\mu_\alpha(0)M_\alpha^0(s)\Big]\gamma_{ij}(t-s)+\frac{1}{2T}\int_0^\infty\varphi_\alpha(s)\,[\mu_\alpha(s+u)\dot{M}_\alpha^0(u)+ \tag{5}$$

$$+\dot{\mu}_\alpha(u)M_\alpha^0(s+u)\,]\gamma_{ij}(t-s-u)\,du\Big\}\,ds,$$

где n — плотность числа макромолекул, $\gamma_{ij}=\frac{1}{2}(\nu_{ij}+\nu_{ji})$ — симметризованный тензор градиентов скорости. Функции $\mu_\alpha(s)$ и $M_\alpha^0(s)$ определяются односторонними Фурье-преобразованиями

$$\mu_\nu[\omega]=\frac{\zeta\beta_\nu}{2T\mu\alpha_\nu-i\omega B_\nu[\omega]}$$

$$M_\nu^0[\omega]=\frac{B_\nu[\omega]}{2T\mu\alpha_\nu-i\omega B_\nu[\omega]}$$

В данном случае

$$B_\nu[\omega]=\zeta\beta_\nu+\frac{\varphi_\nu}{1-i\omega\tau}$$

Рассматривая осциллирующий сдвиг, когда $\nu_{12}\sim e^{-i\omega t}$, из выражения (5) находим зависящий от частоты коэффициент сдвиговой вязкости $\eta[\omega]$ или динамический модуль системы

$$G[\omega]=-i\omega\eta[\omega]$$

$$G[\omega]=-i\omega\eta_s+nT\sum_{\alpha=1}^{N}a_\alpha^2\left\{\frac{\tau_\alpha^+}{\tau_\alpha^z}\frac{-i\omega\tau_\alpha^+[1-i\omega(\tau_\alpha^+-\tau_\alpha^z)]}{1-i\omega\tau_\alpha^+}-\right.$$

$$\left.-b_\alpha\frac{\tau_\alpha^++\tau_\alpha^-}{\tau_\alpha^z}\frac{-i\omega\tau_\alpha^0[1-i\omega(\tau_\alpha^0-\tau_\alpha^z)]}{1-i\omega\tau_\alpha^0}+b_\alpha^2\frac{\tau_\alpha^-}{\tau_\alpha^z}\frac{-i\omega\tau_\alpha^-[1-i\omega(\tau_\alpha^--\tau_\alpha^z)]}{1-i\omega\tau_\alpha^-}\right\}$$

где

$$a_\alpha=\frac{\tau_\alpha^z-\tau_\alpha^-}{\tau_\alpha^+-\tau_\alpha^-}\qquad b_\alpha=\frac{\tau_\alpha^z-\tau_\alpha^+}{\tau_\alpha^z-\tau_\alpha^-}$$

Наборы времен релаксации τ_α^+ и τ_α^- выражаются через времена релаксации Зимма $\tau_\nu^z=\frac{\zeta\beta_\nu}{4T\mu\alpha_\nu}=\tau^*\frac{\beta_\nu}{\beta_1\nu^2}$ и параметры φ_α и τ следующим образом:

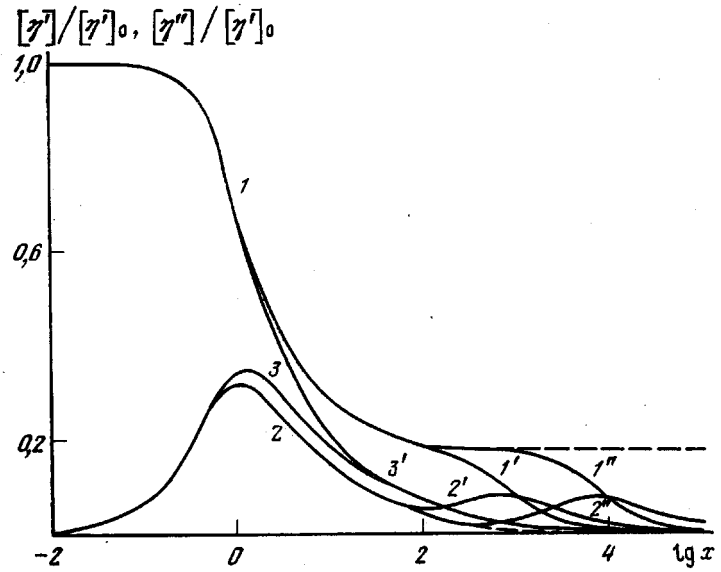
$$\tau_\alpha^{\pm}=\frac{\tau}{4}+\frac{\tau_\alpha'}{2}\pm\sqrt{\left(\frac{\tau}{4}+\frac{\tau_\alpha'}{2}\right)^2-\frac{\tau\tau_\alpha^z}{2}}$$

$$\tau_\alpha'=\tau_\alpha^2\left(1+\frac{\varphi_\alpha}{\zeta\beta_\alpha}\right)\qquad \tau_\alpha^0=\frac{2\tau_\alpha^-\tau_\alpha^+}{\tau_\alpha^++\tau_\alpha^-}$$

Из приведенных выражений при $\tau=0$ следует известное [4] выражение

$$G[\omega]=-i\omega\eta_s+nT\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{-i\omega\tau_\alpha^z[1-i\omega(\tau_\alpha'-\tau_\alpha^z)]}{1-i\omega\tau_\alpha'}$$

Далее рассмотрим случай свободно протекаемых клубков, когда $\beta_\alpha=1$. На рисунке изображена зависимость динамической характеристической



Зависимость действительной и мнимой частей динамической характеристической сдвиговой вязкости от безразмерной частоты $x=\tau^*\omega$:

1,1'; *2,2'* и *1,1''*; *2,2''* вычислены при $a=0{,}1$ и значениях $\chi=10^{-3}$ и 10^{-4} соответственно; *3,3'* — зависимости по теории Рауза. Пунктир — продолжение зависимости по теории Петерлина

сдвиговой вязкости от частоты, вычисленная по указанным формулам, при одном значении параметра a и различных значениях параметра $\chi=\frac{\tau}{2\tau^*}$.

Характер изменения зависимостей при конечном значении χ для других значений параметра a, а также при учете непротекаемости клубка носит аналогичный характер.

Существуют экспериментальные данные [6], подтверждающие указанный характер зависимости динамической вязкости от частоты в области больших частот.

Можно надеяться, что изучение внутримолекулярных релаксационных процессов с феноменологической точки зрения предложенного подхода

будет способствовать установлению детального механизма релаксационных процессов в полимерах.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
29 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель,* Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
2. *B. H. Zimm,* J. Chem. Phys., *24*, 269, 1956.
3. *R. Cerf,* J. Phys. et radium, *19*, 122, 1958.
4. *A. Peterlin,* J. Polymer Sci., *5*, *A-2*, 179, 1967.
5. *В. Н. Покровский, В. С. Волков,* Высокомолек. соед., *A20*, 255, 1978.
6. *K. Osaki,* Advances Polymer Sci., *12*, 1, 1973.

УДК 541.64:536.58

О ВЛИЯНИИ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ И ЖЕСТКОСТИ ЦЕПЕЙ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТРУКТУРНОГО СТЕКЛОВАНИЯ

Ростиашвили В. Г., Иржак В. И.

В работе [1] была рассмотрена изотермическая релаксация объема блочного полимера. Рассмотрение основывалось на предложенной модели взаимодействующих структур дырок, возникающих при поворотно-изомерных переходах звеньев. Было показано, что наблюдаемые экспериментально аномалии температурной зависимости времени структурной релаксации (неаррениусовское поведение) качественно объясняются кооперативным характером возникновения и исчезновения дырок, вызванным их взаимодействием. Модель содержала два параметра взаимодействия: I — энергию взаимодействия ближайших по цепи поворотных изомеров, характеризующую жесткость цепи; $\lambda=\frac{1}{2}\sum_j \varkappa_{ij}$ — энергию объемного взаимодействия дырок ($\varkappa_{ij}$ — энергия парного взаимодействия), определяемую энергией когезии среды, а также параметр h — энергию образования дырки. Было получено кинетическое уравнение для средней доли дырок s

$$-\frac{\tau}{1-\gamma}\frac{ds}{dt}=\left[s+\frac{sh\beta E}{(sh^2\beta E+e^{-2\beta I})^{1/2}}\right], \tag{1}$$

где τ — величина порядка обратной частоты колебаний поворотного изомера, $\gamma=th\beta I$, $E=-h/2-\lambda s$, $\beta=1/RT$, R — газовая постоянная, T — температура; уравнение (1) исследовалось при $I/\lambda\ll1$ и $\beta I\ll1$. При этом уравнение (1) обнаруживало сильный рост времен релаксации объема в окрестности температуры T_c, удовлетворяющей уравнению

$$\beta_s\lambda\simeq1-I/\lambda \tag{2}$$

и интерпретируемой как температура перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Здесь мы хотим рассмотреть случай произвольных I/λ и βI, удовлетворяющих, однако, неравенствам

$$\frac{\beta h}{2}e^{\beta I}\ll\beta\lambda e^{\beta I}|s|\ll1 \tag{3}$$

Разлагая правую часть (1) с учетом (3), получим уравнение

$$-\frac{\tau}{1-\gamma}\frac{ds}{dt}=ks+\eta s^3-\zeta, \tag{4}$$

где

$$k=1-\beta\lambda e^{\beta I},\quad \eta=\frac{e^{\beta I}}{2}\left(e^{2\beta I}-\frac{1}{3}\right)(\beta\lambda)^3,\quad \zeta=\frac{\beta h}{2}e^{\beta I}, \tag{4a}$$