

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

1982

№ 10

УДК 541.64:539.55

ПОТЕНЦИАЛ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И НАЧАЛЬНАЯ ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ В МОДЕЛИ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ СТАТИСТИЧЕСКИХ КЛУБКОВ

Чистов С. Ф.

С использованием модели перекрывающихся статистических клубков установлен вид потенциала межмолекулярного взаимодействия для расплава «атермического» полимера. С привлечением активационной теории вязкого течения получен согласующийся с экспериментом вид зависимости начальной вязкости расплава от степени полимеризации:

$$\eta = \frac{A_0 kT}{D} \exp \left(\sum_{l=2}^{\infty} L_l x^{(3-l)/2} \right), \quad \text{где } A_0, L_l - \text{константы } (L_2, L_3, L_5, \dots)$$

$\dots, L_{2i+1} > 0; L_4, L_6 \dots < 0$, x – степень полимеризации, D – коэффициент самодиффузии.

В настоящее время в реологии полимеров существует несколько теорий различных типов, описывающих различные специфические зависимости вязкоупругих свойств полимеров от их характеристик и условий эксперимента. Эти теории являются либо сугубо феноменологическими, либо оперируют с механическими моделями типа «ожерелья» или «сетки зацеплений макромолекул» [1].

В последнее время в литературе появились как экспериментальные [2], так и теоретические работы [3, 4], из которых следует, что структура расплава, по крайней мере «атермического» полимера, т. е. такого, для которого потенциал взаимодействия сегмент – сегмент имеет вид

$$u(r') = \begin{cases} \infty, & r' < \delta \\ \Phi kT, & r' = \delta \\ 0, & r' > \delta, \end{cases} \quad (1)$$

достаточно хорошо может быть представлена моделью перекрывающихся статистических клубков. Полимер в этой модели представляет собой совокупность взаимопроникающих макромолекул, имеющих невозмущенные размеры.

Настоящая работа посвящена оценке с помощью модели перекрывающихся статистических клубков вклада в энтропию вязкого течения, возникающего за счет неизбежного различия на макромолекулярном уровне структуры текущего и покоящегося расплава полимера и модификации на этой основе активационной теории вязкого течения Френкеля – Эйринга.

Перечислим постулаты, которые будут использованы далее.

1. Расплав полимера представляет собой совокупность взаимно перекрывающихся статистических клубков, для каждого из которых плотность вероятности нахождения сегмента на расстоянии r от центра масс определяется выражением: $\rho_i(r) = n_i (3/2\pi \langle s^2 \rangle)^{3/2} \exp(-3r^2/2\langle s_i^2 \rangle)$, в котором n_i – число сегментов в молекуле, $\langle s_i^2 \rangle$ – среднее значение квадрата радиуса инерции, а потенциал взаимодействия сегмент – сегмент имеет вид (1), где r' – расстояние между центрами сегментов.

2. Потенциал взаимодействия двух молекул $U(R)$, центры масс которых разделены расстоянием R , может быть рассчитан (как это сделано в работе [5]) с учетом энталпии взаимодействия и вероятности такого взаимного расположения молекул, при котором их сегменты не пересекаются, т. е. из соотношений (1) и (2).

3. Бинарная функция распределения расстояния между центрами масс молекул в покоящемся расплаве, находящемся в состоянии термодинамического равновесия, согласно работе [5], есть функция

$$\mu_0(R) = \exp [-U(R)/kT], \quad (2)$$

а для расплава, находящегося в состоянии установившегося течения, $\mu_1(R) = 1$, т. е. молекулы перемещаются «сквозь» соседей, «не замечая» их присутствия.

4. Напряжения сдвига τ настолько малы, что вид функций $\rho(r)$ и $U(R)$ одинаков для покоящегося и текущего расплавов.

5. Расплав полимера, находящийся в состоянии установившегося течения, можно рассматривать как «малую флуктуацию» [6] в том смысле, что его термодинамические параметры мало отличаются от таковых для равновесного состояния и могут быть рассчитаны с привлечением аппарата статистической физики.

Центральным в изложенной системе постулатов является третий, из которого следует возможность появления давления при течении расплава в поле касательных напряжений (этот эффект не связан с наличием упругих свойств у сильно деформированной среды и не может быть непосредственно отнесен к эффекту Вайссенберга [1]). Действительно, воспользовавшись выводами статистической теории жидкостей, получим [6]

$$\begin{aligned} \Delta p = p_1 - p_0 &= \frac{2E_k}{3V} - \frac{2\pi N^2}{3V^2} \int_0^\infty \mu_1(R) \frac{\partial U(R)}{\partial R} R^3 dR - \frac{2E_k}{3V} + \\ &+ \frac{2\pi N^2}{3V^2} \int_0^\infty \mu_0(R) \frac{\partial U(R)}{\partial R} R^3 dR = \frac{2\pi N^2}{3V^2} \int_0^\infty [\mu_0(R) - 1] \frac{\partial U(R)}{\partial R} R^3 dR, \end{aligned} \quad (3)$$

где V — объем расплава, N — число макромолекул в нем, p — давление, E_k — кинетическая энергия молекул.

В условиях постоянного давления переход расплава к течению должен сопровождаться изменением его объема, которое может быть рассчитано из условия постоянства давления

$$\begin{aligned} p_1 = p_0 &= \frac{2E_k}{3V_1} - \frac{2\pi N^2}{3V_1^2} \int_0^\infty \mu_1(R) \frac{\partial U(R)}{\partial R} R^3 dR = \\ &= \frac{2E_k}{3V_0} - \frac{2\pi N^2}{3V_0^2} \int_0^\infty \mu_0(R) \frac{\partial U(R)}{\partial R} R^3 dR, \end{aligned}$$

откуда следует

$$\begin{aligned} \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^2 &\approx 1 + \frac{2\Delta V}{V_0} = \frac{E_k V_1 - \pi N^2 \int_0^\infty \mu_1(R) \frac{\partial U(R)}{\partial R} R^3 dR}{E_k V_0 - \pi N^2 \int_0^\infty \mu_0(R) \frac{\partial U(R)}{\partial R} R^3 dR} = \\ &= 1 + \frac{2\pi N^2 \int_0^\infty [\mu_0(R) - 1] \frac{\partial U(R)}{\partial R} R^3 dR}{3V_0 p (1 - E_k / 3V_0 p)} \end{aligned} \quad (4)$$

и далее

$$\Delta V = \pi N^2 \frac{\int_0^\infty [\mu_0(R) - 1] \frac{\partial U(R)}{\partial R} R^3 dR}{3V_0 p (1 - E_k / 3V_0 p)} \quad (5)$$

Затем, используя выводы теории малых флуктуаций [6], выразим энтропию изменения структуры расплава при переходе к течению, приходящуюся на 1 молекулу, через изменение потенциальной энергии расплава (в условиях постоянного объема)

$$\Delta S_c^V = -\frac{V \Delta p}{TN} = \frac{2\pi N}{3VT} \int_0^\infty [1 - \mu_0(R)] \frac{\partial U(R)}{\partial R} R^3 dR \quad (6)$$

или через работу, совершенную расплавом (в условиях постоянного давления)

$$\Delta S_c^P = -\frac{p \Delta V}{TN} = \frac{\pi N}{3V_0 T (1 - E_k / 3V_0 p)} \int_0^\infty [1 - \mu_0(R)] \frac{\partial U(R)}{\partial R} R^3 dR \quad (7)$$

Теперь остается установить явный вид функции $\int_0^\infty [\mu_0(R) - 1] \cdot$

$\cdot \frac{\partial U(R)}{\partial R} R^3 dR$. Для этого повторим выкладки работы [5], внося некоторые уточнения. Согласно работе [5], функция $\mu_0(R)$ определяется следующим образом:

$$\mu_0(R) = P_{ij} \exp[-\Delta H_{ij}/kT] = \prod_v P_{ij}^{(dv)} \exp \left[-z \Phi \int_v P_{1ij}^{(dv)} \right],$$

где P_{ij} — вероятность того, что сегменты i -й и j -й молекул не пересекаются, ΔH_{ij} — энталпия взаимодействия макромолекул, $P_{ij}^{(dv)}$ — вероятность того, что сегменты взаимодействующих молекул не пересекаются в элементе объема dv , $P_{1ij}^{(dv)}$ — вероятность того, что сегмент i -й молекулы находится в элементе объема dv и образует при этом максимально возможное число контактов z с сегментами j -й молекулы.

В работе [5] величина $P_{ij}^{(dv)}$ определяется из соотношения

$$P_{ij}^{(dv)} = (1 - \rho_i V_c)^{dv} \approx \exp(-\rho_i \rho_j V_c dv),$$

где V_c — объем сегмента, ρ_i и ρ_j — плотности вероятности нахождения сегментов i -й и j -й молекул в выбранной точке пространства. Видно, что более точным приближением для $P_{ij}^{(dv)}$ будет

$$\ln P_{ij}^{(dv)} = \rho_i dv \ln(1 - \rho_i V_c) = \rho_i dv \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l} (\rho_i V_c)^l$$

Величину $P_{1ij}^{(dv)}$ в работе [5] оценивали как вероятность одновременной реализации двух независимых в модели перекрывающихся статистических клубков случайных событий: сегмент i -й молекулы находится в элементе объема dv , а сферическая оболочка радиусом δ , описанная вокруг этого элемента, заполнена сегментами j -й молекулы. В соответствии с этим $P_{1ij}^{(dv)} = \rho_i \rho_j V_c dv$, где $\rho_i dv$ — вероятность первого события, а $\rho_j V_c$ — второго. Однако здесь, по-видимому, следует учесть одновременную (с двумя упомянутыми) реализацию третьего, также случайного и независимого события: отсутствия на указанной сфере сегментов i -й молекулы. Тогда $P_{1ij}^{(dv)}$ будет определяться выражением: $P_{1ij}^{(dv)} = \rho_i \rho_j V_c dv (1 - \rho_i V_c)$, а функция $U(R)$ в соответствии с формулой (2)

$$U_{ij}(R)/kT = - \sum_v \ln P_{ij}^{(dv)} + z \Phi \int_v P_{1ij}^{(dv)} = - \int_v \ln P_{ij}^{(dv)} + z \Phi \int_v P_{1ij}^{(dv)} \quad (8)$$

Интегрирование правой части выражения (8), выполненное так же, как и в работе [5], приводит к следующему соотношению для потенциала

межмолекулярного взаимодействия (для $R \gg \delta$):

$$\begin{aligned} \frac{U_{ij}(R)}{kT} = & \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l} n_i(n_j V_c)^l \left[\left(\frac{3}{2} \right)^l \frac{(\langle s_i^2 \rangle)^{l-1}}{\pi(l\langle s_j^2 \rangle + \langle s_i^2 \rangle)} \right]^{\frac{1}{2}} \\ & \cdot \exp \left[-\frac{3lR^2}{2(l\langle s_j^2 \rangle + \langle s_i^2 \rangle)} \right] + z\Phi \left\{ n_i n_j V_c \left[\frac{3}{2\pi(\langle s_i^2 \rangle + \langle s_j^2 \rangle + \delta^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \right. \\ & \cdot \exp \left[-\frac{3R^2}{2(\langle s_i^2 \rangle + \langle s_j^2 \rangle + \delta^2)} \right] - n_i^2 n_j V_c^2 \cdot \\ & \cdot \left[\frac{9}{4\pi} \cdot \frac{1}{(\langle s_i^2 \rangle)^2 + 2\langle s_i^2 \rangle \langle s_j^2 \rangle + \delta^2 (\langle s_i^2 \rangle + \langle s_j^2 \rangle)} \right]^{\frac{1}{2}} \\ & \cdot \left. \exp \left[-\frac{3R^2(2\langle s_i^2 \rangle + \delta^2)/2}{(\langle s_i^2 \rangle)^2 + 2\langle s_i^2 \rangle \langle s_j^2 \rangle + \delta^2 (\langle s_i^2 \rangle + \langle s_j^2 \rangle)} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь n_i , n_j , $\langle s_i^2 \rangle$, $\langle s_j^2 \rangle$ – соответственно числа сегментов в i -й и j -й молекулах и средние квадраты их радиусов инерции, R – расстояние между центрами их масс. Для монодисперсного полимера соотношение (9) упрощается

$$\begin{aligned} \frac{U(R)}{kT} = & n^2 V_c \left\{ \left(\frac{3}{4\pi \langle s^2 \rangle} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{3R^2}{4\langle s^2 \rangle} \right) + z\Phi \left[\frac{3}{4\pi(\langle s^2 \rangle + \delta^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \right. \\ & \cdot \exp \left[-\frac{3R^2}{4(\langle s^2 \rangle + \delta^2)} \right] \left. \right\} - n^3 V_c^2 \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{3}{4\pi(\langle s^2 \rangle)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{R^2}{\langle s^2 \rangle} \right) + \right. \\ & + z\Phi \left[\frac{3/4\pi}{(\langle s^2 \rangle)^2 + 2\delta^2 \langle s^2 \rangle / 3} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{R^2(2\langle s^2 \rangle + \delta^2)/2}{(\langle s^2 \rangle)^2 + 2\delta^2 \langle s^2 \rangle / 3} \right] \left. \right\} + \\ & + \sum_{l=3}^{\infty} \left[\left(\frac{3}{2\langle s^2 \rangle} \right) \frac{1}{\pi(l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{(-1)^l}{l} n^{l+1} V_c^l \exp \left[-\frac{3lR^2}{2(l+1)\langle s^2 \rangle} \right] = \\ & = \sum_{l=1}^{\infty} A_l \exp(-a_l R^2). \end{aligned} \quad (10)$$

Из соотношения (10) видно, что наибольший вклад в $U(R)$ дают наиболее «дальнодействующие» члены, пропорциональные произведению $n^2 V_c$ и полученные в работе [5] (по физическому смыслу эти члены связаны с «двуихсегментальным» взаимодействием). Из этого следует, что $U(R)$ имеет положительное значение при $R=0$ и отрицательный минимум при некотором R_{\min} , пропорциональном размерам макромолекулярного клубка, для всех значений n лишь при условии $1+z\Phi=0$ (что согласуется с результатами работ [4, 5, 7]). Только в этом случае вид функции $U(R)$ соответствует образованию устойчивой структуры расплава при любых значениях n и обращению в ноль исключенного объема молекулы [7].

$$V_n \sim \int_0^{\infty} [\mu_0(R) - 1] R^2 dR \quad (11)$$

Остальные члены, входящие в правую часть соотношения (10), связанные с «трехсегментальным», «четырехсегментальным» и т. д. взаимодействиями, являются сравнительно «короткодействующими», и в работе [5] они отсутствуют, хотя основной вклад в ΔS_c дадут именно они.

Для вычисления интеграла $\int_0^{\infty} [\mu_0(R) - 1] \frac{\partial U(R)}{\partial R} R^3 dR$, разложим

$\mu_0(R)$ в ряд по $U(R)/kT$: $\mu_0(R) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} [U(R)/kT]^n$ и почленно

проинтегрируем его. Анализ результата интегрирования сильно облегчен следующим обстоятельством. Для функции $f(R) = \frac{U(R)}{kT}$ вида $f(R) =$

$$= \sum_{l=1}^k A_l \exp(-a_l R^2) \quad (\text{см. соотношение (10)}) \text{ оказывается справедливым соотношение}$$

$$\sum_{q=0}^{\infty} \frac{(-1)^q}{q!} \int_0^{\infty} [f(R)]^q \frac{\partial f(R)}{\partial R} R^s dR = 3 \sum_{q=1}^{\infty} \frac{(-1)^q}{q!} \int_0^{\infty} [f(R)]^q R^s dR, \quad (12)$$

ряд в правой части которого с точностью до постоянного множителя совпадает с результатом вычисления исключенного объема, выполненного аналогичным способом (см. соотношение (11)) и обращающегося в модели перекрывающихся статистических клубков в ноль (см. результаты «машинного эксперимента» в работе [7]). Из соотношений (10)–(12) следует

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} [\mu_0(R) - 1] \frac{\partial U(R)}{\partial R} R^s dR &= 3 \int_0^{\infty} U(R) R^s dR = -\frac{3kT}{4\pi} \left\{ (1+z\Phi) n^2 V_c - \right. \\ &\quad \left. - \frac{3\sqrt{3}}{8} n^3 V_c^2 \left[\frac{1}{2(\langle s^2 \rangle)^{1/2}} + \frac{z\Phi}{(\langle s^2 \rangle + \delta^2/2)^{1/2}} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{l=3}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^{1/2}} \left[\left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} \frac{nV_c}{(\langle s^2 \rangle)^{1/2}} \right]^{l-1} n^2 V_c \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

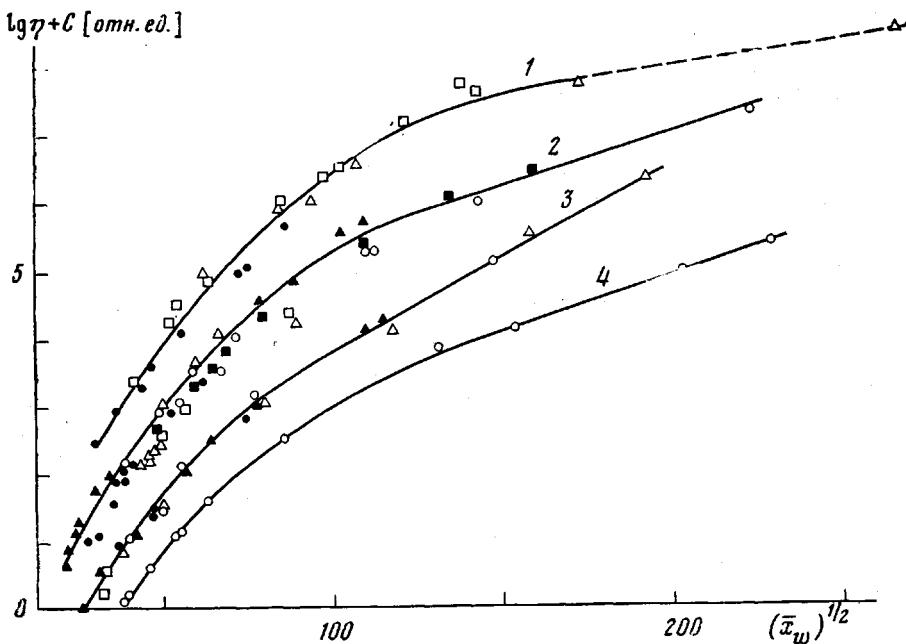
Здесь величина $\delta^2/2$ уже не будет играть существенной роли, и мы ее опустим. Подставив выражение (13) в выражения (3) и (4), получим

$$\begin{aligned} \Delta p &= \frac{\pi^{1/2} k T}{2 V_m} \sum_l (A_l / a_l^{1/2}) = \frac{k T \chi^2}{2 V_c} \left\{ (1+z\Phi) - \frac{3\sqrt{3}(z\Phi+1/2) V_m}{8(\langle s^2 \rangle)^{1/2}} + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{l=3}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^{1/2}} \left[\left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} \frac{V_m}{(\langle s^2 \rangle)^{1/2}} \right]^{l-1} \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta V}{V} &= \frac{k T \chi^2}{4 p V_c (1 - E_k / 3 V_0 p)} \left\{ (1+z\Phi) - \frac{3\sqrt{3}(z\Phi+1/2) V_m}{8(\langle s^2 \rangle)^{1/2}} + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{l=3}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^{1/2}} \left[\left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} \frac{V_m}{(\langle s^2 \rangle)^{1/2}} \right]^{l-1} \right\}, \end{aligned} \quad (15)$$

где V_m – эффективный объем молекулы ($V_m = V/N$), который может быть выражен через занятый (ван-дер-ваальсов) объем молекулы $V_m = n V_c$ и коэффициент заполнения пространства χ : $V_m = V/\chi$.

Из соотношений (3) и (12) также следует, что давление расплава полимера в равновесном состоянии обусловлено исключительно его кинетической энергией: $\int_0^{\infty} \mu_0(R) \frac{\partial U(R)}{\partial R} R^s dR = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(-1)^q}{q!} \int_0^{\infty} \left[\frac{U(R)}{kT} \right]^q \frac{\partial U(R)}{\partial R} dR$. $R^s dR = 0$. По этой причине ΔS_c имеет одинаковое значение в условиях



Зависимость начальной вязкости расплавов линейного ПЭ при 150° (1), ПС при 160° (2), ПДМС при 20° (3) и ПИБ при 217° (4) от числа связей в главной цепи молекулы (разными значками обозначены данные разных исследователей)

постоянного объема и постоянного давления (далее учтено равенство $1+z\Phi=0$) (16)

$$\Delta S_c^v = \Delta S_c^p = \Delta S_c = -\frac{k\pi n}{2} \left\{ \frac{3\sqrt{3}n}{16(\langle s^2 \rangle)^{1/2}} + \sum_{l=3}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{1/2}} \left[\left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} \frac{V_m}{(\langle s^2 \rangle)^{1/2}} \right]^{l-1} \right\}$$

Из соотношения (14) видно, что отношение величины Δp к величине давления, обусловленного кинетической энергией свободно вращающихся сегментов ($p=nNkT/3V$), пропорционально $\sim 0,487 \times V_m / (\langle s^2 \rangle)^{1/2}$. Такие же соотношения справедливы и для $\Delta V/V$, и для отношения ΔS_c к энтропии изолированной молекулы, пропорциональной n (формулы (15), (16)). Таким образом, относительные изменения термодинамических параметров при переходе расплава к течению обратно пропорциональны $n^{1/2}$ и при $n \geq 10$ достаточно малы для того, чтобы применение аппарата статистической физики к их оценке было оправданным.

Перейдем теперь к выводам активационной теории вязкого течения [1, 8]

$$\eta = \frac{A_0 k T}{D b}, \quad (17)$$

где A_0 – коэффициент, D – коэффициент самодиффузии «элементов течения», b – минимальное расстояние, на котором уже применима механика сплошных сред (по-видимому, b равно нескольким длинам сегмента и не зависит от n при достаточно больших его значениях).

Примем за «элемент течения» центр масс молекулы, а за элементарный акт течения – кооперативное перемещение некоторого числа сегментов на расстояние порядка размеров сегмента. Введем теперь в формулу (17) множитель $\exp(-\Delta S_c/k)$, учитывающий изменение структуры расплава при переходе к течению, и заменим число сегментов в молекуле на отношение числа связей в главной цепи молекулы x к числу таких связей в одном сегменте m

$$\eta = \frac{A_0 k T}{D b} \exp \left\{ \frac{x}{2m} \left[\frac{3\sqrt{3} V_m}{16(\langle s^2 \rangle)^{1/2}} + \sum_{l=3}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^{1/2}} \left\{ \left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} \frac{V_m}{(\langle s^2 \rangle)^{1/2}} \right\}^{l-1} \right] \right\} =$$

$$= \frac{A_0 k T}{D b} \exp \left(\sum_{l=2}^{\infty} L_l x^{\frac{l-1}{2}} \right) \quad (18)$$

Из соотношения (18) видно, что в области больших значений x , когда степенной зависимостью D от x можно пренебречь, $\lg \eta$ должен линейно зависеть от $x^{1/2}$, причем $\partial \lg \eta / \partial (x^{1/2}) \approx \lg e \cdot L_2$.

На рисунке представлены полученные в экспериментах зависимости начальной вязкости расплавов «атермических» полимеров с узким молекулярно-массовым распределением: полидиметилсилоксана (ПДМС), ПИБ, ПС и линейного ПЭ от $x^{1/2}$. При построении рисунка использованы

Сравнение полученных в эксперименте значений $\partial \lg \eta / \partial (x^{1/2})$ с величинами коэффициента L_2 в соотношении (18), рассчитанными на основании экспериментальных данных о невозмущенных размерах молекул в растворителях

Полимер	T°	$A \cdot 10^{10}$, м	m	$\frac{\langle s^2 \rangle}{x} \cdot 10^{-6}$, м ²	$V_{уд} \cdot 10^3$, м ³ /кг	x	$L_2 \cdot \lg e$	$\frac{\partial \lg \eta}{\partial (x^{1/2})}$
ПЭ	150	20,8	16,6	4,34	1,34	0,562	0,0045	0,0085
ПС	160	20,0	15,8	4,22	1,00	0,634	0,0179	0,015–0,020
ПИБ	217	18,3	14,6	3,82	1,12	0,662	0,0148	0,016–0,019
ПДМС	20	14,0	9,8	3,33	1,02	0,585	0,0254	0,026–0,029

Примечание. Величины m и длины сегмента A заимствованы из работы [14]; ван-дер-ваальсов объем молекул и значения x рассчитаны по групповым вкладам (в соответствии с работой [15]) и значениям удельного объема $V_{уд}$, приведенным в таблице.

оригинальные данные из работ [9–11], а также данные работы [12] для ПС, приведенные от 129 к 160° по рекомендованному там же соотношению. Поскольку для линейного ПЭ экспериментальные данные в области $x^{1/2} > 120$ весьма ограничены, было использовано значение вязкости слабо разветвленного полимера с $M = 10^6$ ($x^{1/2} = 267$) и средним числом ветвлений ~ 23 на молекулу [13]).

Из рисунка видно, что в области $x^{1/2} \geq 120$ зависимости $\lg \eta (x^{1/2})$ действительно имеют линейный характер для всех четырех полимеров, откуда следует, что $1+z\Phi=0$, поскольку в противном случае величина $\lg \eta$ должна была бы линейно зависеть от x , как это можно видеть из соотношений (14), (15). Значения угловых коэффициентов зависимостей $\lg \eta (x^{1/2})$ в области $x^{1/2} \geq 150$, полученные из рисунка, сравниваются в таблице со значениями коэффициентов $\lg e \cdot L_2$ в соотношении (18), рассчитанными на основании экспериментальных данных о невозмущенных размерах молекул в растворителях [14]. Учитывая погрешности определения невозмущенных размеров и величину $\partial \lg D / \partial (x^{1/2})$, можно считать, что результаты расчетов и экспериментов совпадают.

Из проведенного анализа видно, что использование модели перекрывающихся статистических клубков позволяет количественно предсказать вид зависимости начальной вязкости расплавов (по крайней мере «атермических») полимеров от степени полимеризации в области больших ее значений без привлечения каких-либо неопределляемых в эксперименте фиктивных (внутренних, свободных и т. д.) параметров.

Ясно также, что вид функции $\rho(r)$ и, следовательно, $U(R)$ должны зависеть от напряжения сдвига. Это должно привести к зависимости от напряжений сдвига ΔS_c , т. е. вязкости. Таким образом, зависимость вязкости от напряжений сдвига внутренне присуща модели перекрывающихся статистических клубков, вследствие чего эта модель представляется весьма перспективной для создания на ее основе обобщенной теории вязкоупругих свойств полимеров, отражающей их основные специфические особенности.

Автор благодарит И. А. Лавыгина и Ю. Л. Готлиба за полезные дискуссии и А. М. Мосина за внимание и помощь в работе.

Литература

1. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Fisher E. Y., Dettenmaier M. J. Non-Cryst. Solids, 1978, v. 31, № 1-2, p. 181.
3. White R. Allen. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, № 9, p. 3510.
4. Скворцов А. М., Сарiban A. A., Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1014.
5. Olaj O. F. Makromolek. Chem., 1976, v. 177, № 11, p. 3427.
6. Левич В. Г. Курс теоретической физики. 2-е изд. перераб. М.: Наука, 1969, т. 1.
7. Olaj O. F., Pelinka K. H. Makromolek. Chem., 1976, v. 177, № 11, p. 3413.
8. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
9. Чистов С. Ф., Скороходов И. И., Виленкин Я. И., Ерлыкина М. Е. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 4, с. 299.
10. Чистов С. Ф., Скороходов И. И., Виленкин Я. И. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 364.
11. Berry G. S., Fox T. G. Advances Polymer Sci., 1968, v. 5, № 3, p. 261.
12. Akovali G. J. Polymer Sci. A-2, 1967, v. 5, № 5, p. 875.
13. Petcolas W. L., Watkins J. M. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 19, p. 5083.
14. Цеетков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 286.
15. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1974, с. 39.

Поступила в редакцию
9.III.1981

POTENTIAL OF INTERMOLECULAR INTERACTION AND INITIAL VISCOSITY OF POLYMER MELTS IN THE MODEL OF OVERLAPPING STATISTICAL COILS

Chistov S. F.

Summary

The form of the potential of intermolecular interaction for the melt of «athermal» polymer has been found using the model of overlapping statistical coils. With the aid of the activation theory of viscous flow the dependence of the initial viscosity of the melt on the degree of polymerization was derived being in agreement with experimental data: $\eta = A_0 kT/D \exp \left(\sum_{l=2}^{\infty} L_l x^{(3-l)/2} \right)$, where A_0 , L are the constants (L_2 , L_3 , $L_5, \dots, L_{2i+1} > 0$; $L_4, L_6, \dots < 0$); x is the degree of polymerization; D is the coefficient of selfdiffusion.