

ТЕОРИЯ ВЯЗКОУПРУГОСТИ РАЗБАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Покровский В. Н., Конорин Ю. К.

Изучению реологического поведения смесей полимеров посвящено немалое количество работ. Большинство из них проводили для смесей с концентрацией добавки c , значительно превышающей критическую концентрацию c^* (для $M \sim 10^4 - 10^6$, $c^* \sim 1\%$), выше которой клубки добавки переплетены друг с другом. Однако изучение именно разбавленных смесей представляет исключительный интерес, поскольку исследования такого рода поставляют информацию о характере взаимодействия отдельных макромолекул со своим полимерным окружением.

Недавно была проведена соответствующая экспериментальная работа [1]. Изучали вязкоупругое поведение смесей полибутадиенов с различными ММ и узкими ММР. При различных концентрациях c и частотах ω были измерены действительная G' и мнимая G'' компоненты модуля сдвига, имеющие при малых частотах вид

$$G' = v\omega^2, \quad G'' = \eta\omega,$$

где v — коэффициент упругости, η — коэффициент вязкости.

Зависимости соответствующих характеристических величин

$$[v] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{v - v_0}{cv_0}, \quad [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{c\eta_0} \quad (1)$$

от ММ матрицы и добавки, определенные по данным работы [1], представлены на рис. 1. В формулах (1) v_0 — коэффициент упругости матрицы, η_0 — ее коэффициент вязкости. Предельные значения v в точках, отмеченных стрелками, не достигнуты, и на рисунке указаны значения, которые, по-видимому, превышают предельные. Полученные результаты могут быть аппроксимированы зависимостями.

$$[v] \sim M_0^{-(1.8-2.2)} M^{1.3-3.0}, \quad [\eta] \sim M_0^{-0.8} M^{0.5} \quad (2)$$

Характеристические величины, вычисляемые по формулам (1), определяются динамикой макромолекулы добавки, находящейся среди макромолекул той же природы, но другой длины, и поэтому рассматриваемый случай представляет особый интерес с точки зрения теории вязкоупругости линейных полимеров.

В настоящей работе определяется теоретическая зависимость характеристических величин бинарных смесей линейных полимеров от ММ матрицы и добавки.

Динамика макромолекулы. Рассмотрим смесь макромолекул одинаковой природы, но двух различных длин. Будем считать, однако, что количество более длинных цепей, имеющих молекулярную массу M , настолько мало, что их клубки не взаимодействуют друг с другом. Тогда средой, в которой они движутся, будет система, образованная линейным полимером с меньшей ММ M_0 .

Для описания динамики длинных макромолекул при медленных движениях воспользуемся моделью субцепей. Реакция окружающей среды на их движение является по предположению последействующей. Такую схему использовали ранее [2, 3] при рассмотрении вязкоупругости расплавов полимеров.

В линейном по градиентам скоростей приближении уравнение динами-

ки для нормальных координат макромолекулы ρ_i^α имеет вид

$$m \frac{d^2\rho_i^\alpha}{dt^2} = - \int_0^\infty \beta(s) (\dot{\rho}_i^\alpha - v_{ij}\rho_j^\alpha)_{t-s} ds - \int_0^\infty \varphi(s) (\dot{\rho}_i^\alpha - \omega_{ij}\rho_j^\alpha)_{t-s} ds - 2T\mu\lambda_\alpha\rho_i^\alpha + \Phi_i^\alpha(t) \quad (3)$$

$\alpha=1, 2, \dots, N; i, j=1, 2, 3$

Здесь m — масса субцепи — броуновской частицы; v_{ij} — невозмущенный тензор градиентов скоростей среды; $\omega_{ij} = \frac{1}{2}(v_{ij} - v_{ji})$; N — число субцепей в макромолекуле.

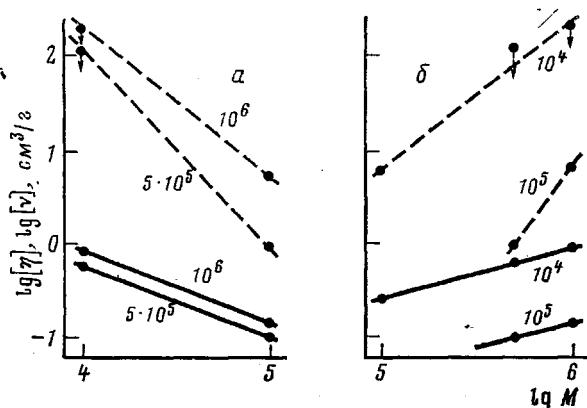


Рис. 1. Зависимости $[\eta]$ (сплошные линии) и $[v]$ (штриховые линии) для двух смесей полибутадиенов от ММ матрицы (а) и добавки (б). Кружки — экспериментальные точки, цифры — ММ второго компонента

В уравнении (3) первый член справа описывает сопротивление, испытываемое бусинкой. Двигаясь среди остальных цепей в неразбавленной системе, она попадает как бы в клетку из гибких упругих прутьев (рис. 2). При этом из-за наличия «мономерной» жидкости возникают трение с коэффициентом ξ и вязкоупругая реакция «прутьев», обусловленная переплетением окружающих макромолекул.

Таким образом, ядро первого члена можно записать в виде

$$\beta(s) = 2\xi\delta(s) + \frac{\xi B}{\tau} e^{-s/\tau} \quad (4)$$

и считать его для простоты не зависящим от номера моды. Параметр B — мера усиления коэффициента сопротивления, обусловленного вовлечением в деформирование клетки всех остальных цепей; τ — время релаксации окружания.

Следующий член в правой части уравнения (3) соответствует члену, учитывающему внутреннюю вязкость в уравнении динамики макромолекулы в вязкой жидкости. Однако в рассматриваемом случае «внутренняя» вязкость связана с окружением макромолекулы (рис. 3). Аналогичные рассуждения позволяют записать ядро второго члена в виде

$$\varphi(s) = \frac{\xi E}{\tau} e^{-s/\tau} \quad (5)$$

и также считать его не зависящим от номера моды. Слагаемое, связанное с собственной внутренней вязкостью цепи, в формуле (5) из-за малости

упущено. Времена релаксации τ в формулах (4) и (5) совпадают, поскольку в том и в другом случае последействие связано с макромолекулами окружения. Величины B , E и τ зависят от ММ матрицы.

Третий член связан с упругими силами, действующими на каждую бусинку со стороны соседей по цепи. Упругая постоянная субцепи записана в виде $2T\mu$, $\lambda_\alpha = (\alpha\pi/N)^2$.

И, наконец, последний член справа изображает случайную силу, вызываемую тепловым движением в системе. Считаем, что для этой силы выполняются предположения, обсуждаемые ранее в работах [2, 3].

Уравнение (3) с утверждениями (4) и (5) описывает существенные особенности теплового движения макромолекулы в неразбавленной системе.

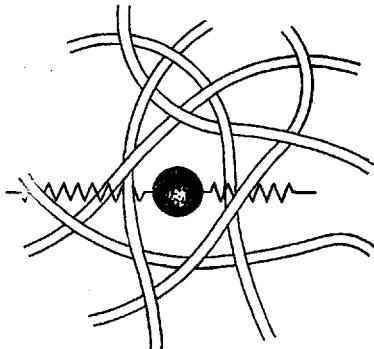


Рис. 2

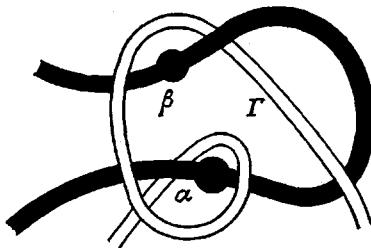


Рис. 3

Рис. 2. Схема, иллюстрирующая возникновение силы сопротивления от «мономерной» жидкости и вязкоупругой реакции прутьев «клетки»

Рис. 3. Схема, иллюстрирующая появление «внутренней» вязкости из-за того, что при относительном движении точек α и β цепь Γ раздвигается

ме. Действительно, при временах воздействия $t \ll \tau$ крупномасштабная конформация цепи заморожена (цепь в «трубке»). При этом допустимы мелкомасштабные быстрые движения, что приводит к движениям типа рептаций вдоль трубки, описанным де Женом [4].

Напряжения и динамический модуль. Систему полимерных макромолекул рассматриваем как разбавленную суспензию связанных в цепи броуновских частиц, подчиняющихся уравнению движения (3). Используя стандартную процедуру [2] и уравнение динамики (3), находим выражение для тензора дополнительных напряжений

$$\Delta\sigma_{ik}(t) = -nT\delta_{ik} + nT \sum_{\alpha=1}^N \left\{ 2\mu\lambda_\alpha \langle \rho_i^\alpha(t) \rho_k^\alpha(t) \rangle - \right. \\ \left. - \delta_{ik} + \frac{1}{T} \int_0^\infty \varphi(s) [\langle \rho_i^\alpha(t) \dot{\rho}_k^\alpha(t-s) \rangle - \omega_{kl}(t-s) \langle \rho_l^\alpha(t-s) \rho_i^\alpha(t) \rangle] ds \right\}, \quad (6)$$

где n — число цепей в единице объема; угловыми скобками обозначено усреднение по ансамблю реализаций случайной силы. Корреляционные функции нормальных координат, входящие в уравнение (6), вычисляются на основе уравнения динамики с использованием соотношений (5) и (4); в последнем опускаем первое слагаемое. Подставляя полученные выражения для корреляционных функций в выражение (6), находим дополнительные напряжения в виде линейных функций градиентов скоростей. При периодическом сдвиговом течении $v_{ij} \sim e^{-i\omega t}$ из выражения для напряжений

следует формула для динамического модуля

$$\Delta G[\omega] = nT \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{\tau_{\alpha}^R}{\tau_{\alpha}} \right)^2 \left[B^2 \frac{-i\omega\tau_{\alpha}}{1-i\omega\tau_{\alpha}} + BE \frac{\tau_{\alpha}}{\tau} \cdot \frac{-i\omega\tau_{\alpha}^m}{1-i\omega\tau_{\alpha}^m} \right], \quad (7)$$

где $\tau_{\alpha} = \tau/2 + \tau_{\alpha}^R(B+E)$, $\tau_{\alpha}^m = 2\tau\tau_{\alpha}/(\tau+2\tau_{\alpha})$ — времена релаксации макромолекул в системе, $\tau_{\alpha}^R = \xi/4T\mu\lambda_{\alpha} = \tau^*\alpha^{-2}$ — времена релаксации (по Раузу) макромолекулы, находящейся в вязкой жидкости.

Разлагая выражение для модуля (7) по малой частоте, получаем выражения для коэффициента вязкости

$$\Delta\eta = nT\tau^*B \sum_{\alpha=1}^N \left[\frac{1}{\alpha^2(\chi\alpha^2 + \psi + 1)} + \frac{\psi}{\alpha^2(2\chi\alpha^2 + \psi + 1)} \right] \quad (8)$$

и коэффициента упругости

$$\Delta v = nT(\tau^*B)^2 \sum_{\alpha=1}^N \left[\frac{2\chi\psi(\chi\alpha^2 + \psi + 1)}{\alpha^2(2\chi\alpha^2 + \psi + 1)^2} + \frac{1}{\alpha^4} \right] \quad (9)$$

При больших частотах находим значение модуля сдвига на плато

$$\Delta G_e' = nT \sum_{\alpha=1}^N \frac{2\chi\alpha^2 + \psi(\chi\alpha^2 + \psi + 1)}{2\chi\alpha^2(\chi\alpha^2 + \psi + 1)^2} \quad (10)$$

$$\chi = \frac{\tau}{2\tau^*B}, \quad \psi = \frac{E}{B} \quad (11)$$

Введенный здесь параметр χ зависит от ММ добавки и матрицы.

Вязкость и упругость. Ранее рассматривали аналогичный, но несколько более сложный случай (сохранялось постоянное слагаемое в выражении (4)) и результаты использовались для интерпретации экспериментальных данных по расплавам полимеров, когда природа макромолекул в матрице и в добавляемом компоненте совпадает. Это рассмотрение [3] позволило описать наблюдаемое для линейных полимеров распределение времен релаксации и зависимость модуля сдвига от частоты и ММ. При этом выяснилось, что интерпретация, совместимая с набором экспериментальных фактов, возможна лишь при значениях параметров $\chi \ll 1$ и $\psi \gg 1$, иначе возникают противоречия. Рассматривая выражения (8)–(10) в указанной области изменения χ и ψ , заменяем суммы интегралами ($N \gg 1$) и, вычисляя их, получаем

$$\Delta\eta = 1,64nT\tau^*B, \quad \Delta v = 3,28nT(\tau^*B)^2\chi, \quad \Delta G_e' = 0,82nT\chi^{-1} \quad (12)$$

Как и следовало ожидать, эти результаты практически точно совпадают с аналогичными выражениями, полученными аппроксимацией численных значений в работе [3].

Поскольку для расплавов полимеров G_e' не зависит от ММ, а $\eta \sim M^{2,4}$, то из формулы (12) следует, что в этом случае

$$B \sim M^{2,4}, \quad \chi \sim M^{-1}, \quad \tau \sim M^{3,4} \quad (13)$$

Последние соотношения характеризуют свойства матрицы.

Обращаясь теперь к рассматриваемым смесям полимеров, находим по определению (11), что параметр $\chi \sim M_0 M^{-2}$ и не становится большим. Поэтому для смесей справедливы равенства (12), используя которые, устанавливаем, что

$$[\eta] = \frac{1,64nT\tau^*B}{c\eta^0} \sim \frac{M}{M_0}, \quad [v] = \frac{3,28nT(\tau^*B)^2\chi}{cv_0} \sim \frac{M}{M_0} \quad (14)$$

Конкретные значения показателей степени в выражениях (13) не влияют на полученные зависимости.

Нам известна лишь одна работа [5], в которой на основе несколько иного подхода вычислена характеристическая вязкость разбавленной бинарной смеси полимеров. Получающийся в этой работе результат (с исправленной ее авторами опечаткой)

$$[\eta] \sim \left(\frac{M}{M_0} \right)^3$$

существенно отличается от экспериментальной зависимости (2) и не совпадает с нашим выражением для $[\eta]$. Характеристический коэффициент упругости в работе [5] не определен.

Полученные нами результаты лучше согласуются с экспериментальными данными. Однако обсуждать расхождение, имеющееся между результатами (2) и (14), по-видимому, преждевременно: было бы желательно иметь сравнение с данными для других систем. Известные опыты, как отмечалось во введении, проведены в области концентраций добавки $c > c^*$, что не позволяет экстраполировать результаты этих работ к нулевой концентрации и провести необходимое сопоставление.

Найденные результаты справедливы для случая $M \gg M_0$. Это связано с тем, что в рассуждениях не был учтен эффект замещения макромолекулами добавки макромолекул матрицы. Действительно, система, в единице объема которой находится n_0 цепей матрицы и n цепей добавки, характеризуется при предположении аддитивности динамическим модулем

$$\Delta G = n \left(g - \frac{M}{M_0} g_0 \right),$$

где g и g_0 — вклады в модуль от одной макромолекулы. С учетом этого обстоятельства формулы (12) записываются в виде

$$\Delta \eta = 1,64nT\tau^*B \left(1 - \frac{M_0}{M} \right) \quad \Delta v = 3,28nT(\tau^*B)^2\chi \left(1 - \frac{M_0}{M} \right)$$

При $M \gg M_0$ эти новые выражения сводятся к формулам (12), а характеристические величины имеют вид, совпадающий с выражениями (14). При $M \ll M_0$ характеристические величины отрицательны и не зависят от ММ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В., Иванова Л. И. В кн.: Новое в реологии полимеров/Под ред. Виноградова Г. В. М.: ИНХС АН СССР, 1982, вып. 1, с. 80.
2. Покровский В. Н., Волков В. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 255.
3. Покровский В. Н., Волков В. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2700.
4. De Gennes P. G. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 3, p. 572.
5. Daoud M., De Gennes P. G. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 9, p. 1971.

Алтайский политехнический
институт им. И. И. Ползунова

Поступила в редакцию
10.IV.1983.