

УДК 541.64:532.72

**ТЕОРИЯ ДИФФУЗИОННОЙ РЕЛАКСАЦИИ СОСТАВА
В ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ РАСПЛАВАХ**

Семенов А. Н., Ерухимович И. Я.

Предложен общий метод, позволяющий учесть влияние полидисперсности на релаксационные процессы в полимерных расплавах. Рассмотрена релаксация состава в расплаве двух полимеров вдали от спинодала ($\chi < 0$; $|\chi|N$), χ — параметр Флори, N — степень полимеризации). Полидисперсность приводит к появлению второго времени релаксации t_2 , которое значительно больше, чем время релаксации t_1 в монодисперсной системе $t_2/t_1 \sim |\chi|N$. При $t \sim t_1$ релаксация состава происходит по экспоненциальному закону, в интервале $t_1 \leq t \leq t_2$ релаксация носит степенной характер, который при $t \geq t_2$ вновь сменяется экспоненциальным.

Многие релаксационные характеристики полимерных расплавов (например, вязкость) существенно зависят как от степени полимеризации, так и от характера полидисперсности системы. К числу таких характеристик относится скорость диффузионной релаксации состава в смеси двух полимеров. Можно назвать также такие сходные по своей природе сравнительно медленные диффузионные процессы, как разделение на фазы путем зародышевообразования или спинодального распада, образование (или «залечивание») микроскопических пор и трещин.

Первая попытка построения молекулярной теории релаксации состава в бинарных полимерных смесях была сделана в работах [1, 2], где рассматривался монодисперсный расплав двух полимеров с одинаковыми степенями полимеризации N . Такой выбор был сделан не случайно: в работах [1, 2] был постулирован строго экспоненциальный закон релаксации. Между тем для реальных полидисперсных смесей релаксация должна быть неэкспоненциальной даже для тех неоднородностей, длина которых значительно превышает характерный размер макромолекулы. Анализу проблемы релаксации состава на основе последовательной молекулярной теории посвящена настоящая работа.

Корреляционные функции плотности и восприимчивость полимерного расплава. Рассмотрим сначала смесь двух монодисперсных полимеров A и B со степенями полимеризации N_1 и N_2 соответственно. Пусть Φ_1 и Φ_2 — объемные доли звеньев сортов A и B . Несжимаемость полимерного расплава можно выразить соотношением

$$\Phi_1(\mathbf{r}) + \Phi_2(\mathbf{r}) = 1 \quad (1)$$

Следовательно, состояние бинарной смеси задается одной независимой переменной — функцией $\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_1(\mathbf{r}) = v_0 c_1(\mathbf{r})$, где v_0 — характерный объем звена сорта A , $c_1(\mathbf{r})$ — концентрация звеньев сорта A .

Пусть расплав находится в переменном внешнем поле $U(\mathbf{r}, t)$, которое действует на каждое звено одной выделенной цепи полимера A . Общую линейную реакцию системы запишем в виде

$$\delta c_1(\mathbf{r}, t) = -\frac{N_1}{V} \int_0^{\infty} d\tau \int d^3 r' \alpha_1(\mathbf{r}-\mathbf{r}', \cdot \tau) U(\mathbf{r}', t-\tau)/T, \quad (2)$$

где δc_1 — малое изменение концентрации звеньев сорта A , V — объем системы, α_1 — молекулярная восприимчивость. После фурье-преобразова-

ния по пространственным переменным формула (2) принимает вид

$$\delta c_1(\mathbf{q}, t) = -\frac{N_1}{V} \int_0^\infty d\tau \alpha_1(\mathbf{q}, \tau) U_{\mathbf{q}}(t-\tau)/T \quad (3)$$

Рассмотрим структурный фактор $S_i(\mathbf{r}, t)$ полимера A — среднюю концентрацию звеньев выделенной цепи этого сорта в точке \mathbf{r} в момент времени t при условии, что одно из звеньев этой цепи в момент $t=0$ находилось в начале координат. Из флюктуационной теоремы [3] вытекает следующее соотношение:

$$\alpha_1(\mathbf{q}, t) = -\theta(t) dS_1(\mathbf{q}, t)/dt, \quad (4)$$

где $S_1(\mathbf{q}, t)$ — фурье-образ функции $S_1(\mathbf{r}, t)$, $\theta(t)$ — функция Хэвисайда: $\theta(t)=1$, если $t>0$; $\theta(t)=0$, если $t<0$. Для образов Лапласа формула (4) принимает вид

$$\alpha_1(\mathbf{q}, p) = S_1(\mathbf{q}, t=0) - pS_1(\mathbf{q}, p), \quad (5)$$

где $\alpha_1(\mathbf{q}, p) = \int \alpha_1(\mathbf{q}, t) e^{-pt} dt$ и аналогично определяется $S_1(\mathbf{q}, p)$.

Если внешнее поле $U(\mathbf{r}, t)$ действует на каждое звено сорта A (какой бы макромолекуле это звено не принадлежало), то соответствующее изменение состава $\delta\Phi(\mathbf{r}, t)$ определяется коллективной восприимчивостью системы $\kappa_{\mathbf{q}}(\tau)$

$$\delta\Phi_{\mathbf{q}}(t) = - \int_0^\infty d\tau \kappa_{\mathbf{q}}(\tau) U_{\mathbf{q}}(t-\tau)/T \quad (6)$$

Свободную энергию взаимодействия звеньев в расплаве с учетом соотношения (1) можно записать в виде [4]

$$\frac{1}{T} F_{int} = \chi \int \Phi(1-\Phi) d^3 r \quad (7)$$

Неоднородному распределению $\delta\Phi(\mathbf{r}, t)$ соответствует среднее молекулярное поле $U_{int}(\mathbf{r}, t) = \delta F_{int}/\delta\Phi(\mathbf{r}, t) = \chi T(1-2\Phi)$, которое накладывается на внешнее поле $U(\mathbf{r}, t)$. Учет молекулярного поля и несжимаемости расплава приводит к следующей связи между коллективной и молекулярной восприимчивостями [5, 6]:

$$\frac{1}{\kappa_{\mathbf{q}}(p)} = \frac{1}{\Phi \alpha_1(\mathbf{q}, p)} + \frac{1}{(1-\Phi) \alpha_2(\mathbf{q}, p)} - 2\chi, \quad (8)$$

где $\alpha_{\mathbf{q}}(p)$ — образ Лапласа функции $\kappa_{\mathbf{q}}(t)$. Это соотношение является обобщением аналогичного соотношения для статических восприимчивостей [7].

Динамическим форм-фактором $G_{\mathbf{q}}(t)$ называется временная корреляционная функция плотности

$$G_{\mathbf{q}}(t) = \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \langle c_1(0, 0) \Phi_1(\mathbf{r}, t) \rangle d^3 r \quad (9)$$

Функция G связана с коллективной восприимчивостью χ [3]

$$\kappa_{\mathbf{q}}(t) = -\theta(t) dG_{\mathbf{q}}(t)/dt \quad (10)$$

Предположим, что неоднородный состав $\Phi(\mathbf{r})$ был создан внешним полем $U(\mathbf{r})$, включенным на длительное время. Релаксация фурье-компоненты неоднородности $\delta\Phi_{\mathbf{q}}$ при внезапном выключении внешнего поля, как показывают формулы (6) и (10), должна происходить по закону $G_{\mathbf{q}}(t)$. Следовательно, функция $G_{\mathbf{q}}(t)$, с одной стороны, характеризует корреляции плотности звеньев одного сорта, а с другой — релаксацию состава. Задача состоит в вычислении этой функции. Естественно пойти по следующему пути: сначала вычислить структурные факторы S_1 и S_2 , потом молекулярные восприимчивости α_1 и α_2 по формуле (5), затем — коллективную восприимчивость χ по формуле (8) и, наконец, функцию G , используя соотношение (10).

До сих пор рассматривалась монодисперсная система. Учет полидисперсности на данном этапе не вызывает затруднений: необходимо просто заменить структурные факторы S_1 и S_2 (а также соответствующие молекулярные восприимчивости α_1 и α_2) на их усредненные значения. Молекулярно-массовые распределения полимеров A и B зададим весовыми функциями $\rho_1(N)$ и $\rho_2(N)$, где $\rho_1(N)$ — доля звеньев сорта A , принадлежащих цепям длины N

$$\int \rho_1(N) dN = 1 \quad (11)$$

Тогда z -средние степени полимеризации \bar{N}_1 и \bar{N}_2 определяются формулами вида

$$1/\bar{N}_i = \int \rho_i(N) dN/N \quad (12)$$

Усредненные структурные факторы равны

$$\bar{S}_i = \int S_{iN} \rho_i(N) dN, \quad i=1, 2, \quad (13)$$

где S_{iN} — структурный фактор цепи сорта i , состоящей из N звеньев. Аналогично определяются усредненные молекулярные восприимчивости $\bar{\alpha}_i$.

Релаксационные характеристики монодисперсного расплава. Рассмотрим крупномасштабные релаксационные процессы, для которых характерный волновой вектор q мал: $qR_N \ll 1$, где $R_N = N^{1/2}a$ — размер полимерной цепи. В этом чисто диффузионном случае структурный фактор S_{iN} равен

$$S_{iN}(q, t) = N e^{-D_{iN}q^2 t}, \quad (14)$$

где D_{iN} — коэффициент трансляционной диффузии N -мера сорта i . Согласно теории рентгений [8, 9], коэффициент диффузии цепи равен

$$D_{iN} = \frac{D_i/N}{N \ll N_e} \quad (15a)$$

$$D_{iN} = \begin{cases} \frac{4}{15} D_i N_e / N^2, & N \gg N_e, \end{cases} \quad (15b)$$

где D_i — коэффициент диффузии звена, N_e — среднее число звеньев между зацеплениями. В дальнейшем будем рассматривать только случай высокополимеров $N \gg N_e$.

Вычислим теперь динамический форм-фактор $G_q(t)$ монодисперсного расплава. Это нетрудно сделать по методу предыдущего раздела с учетом формул (14), (15b), что дает [5]

$$G_q(t) = A^{-1} e^{-D_c q^2 t}, \quad (16)$$

где

$$A = \frac{1}{N_1 \Phi} + \frac{1}{N_2 (1-\Phi)} - 2\chi \quad (17)$$

$$D_c = \frac{4}{15} N_e A / \left[\frac{N_1}{\Phi D_1} + \frac{N_2}{(1-\Phi) D_2} \right] \quad (18)$$

Таким образом, даже для несимметричного ($N_1 \neq N_2$) монодисперсного расплава релаксация крупномасштабных неоднородностей происходит по чисто экспоненциальному закону с одним характерным временем. Скорость релаксации определяется коэффициентом кооперативной диффузии D_c . Из соотношений (16)–(18) следует, что взаимодействие макромолекул существенно влияет на динамический форм-фактор, если

$$2|\chi| \gg \frac{1}{N_1 \Phi} + \frac{1}{N_2 (1-\Phi)} \quad (19)$$

Если неравенство (19) выполнено для совместимых полимеров ($\chi < 0$), то D_c пропорционален степени полимеризации и величине взаимодействия: $D_c \approx |\chi| N$. При выполнении неравенства, обратного (19), взаимодействие несущественно (атермическая ситуация). Наконец, при боль-

ших положительных χ величина D_c становится отрицательной, т. е. неоднородность со временем не убывает, а возрастает — однородное состояние становится неустойчивым. Следовательно, уравнение $A=0$ определяет спинодаль системы [10].

Динамический форм-фактор полидисперсного расплава (временное представление). В этом разделе показано, как видоизменяется простой результат (16) при учете полидисперсности. Напомним, что обе полимерные компоненты расплава характеризуются весовыми распределениями $\rho_i(N)$, $i=1, 2$, причем z -средние степени полимеризации равны \bar{N}_i , а средние от более высоких степеней определяются формулой

$$\langle N_i^m \rangle = \bar{N}_i \int \rho_i(N) N^{m-1} dN \quad (20)$$

Из формул (5), (13), (14) и (15б) нетрудно найти усредненные восприимчивости в представлении Лапласа

$$\bar{\alpha}_i(\mathbf{q}, p) = \bar{N}_i f_i(p\tau_i), \quad (21)$$

где

$$f_i(z) = \int_0^\infty \bar{N}_i \rho_i(x\bar{N}_i) \frac{x dx}{1+zx^2} \quad (22)$$

$$\tau_i^{-1} = \frac{4}{15} D_i N_e q^2 / \bar{N}_i^2$$

Дальнейшие вычисления динамического форм-фактора $G_q(t)$ проводятся, как это описано выше.

Рассмотрим случай хорошей совместимости полимеров ($\chi < 0$), когда выполнено неравенство (19). После некоторых преобразований получаем

$$G_q(t) = \frac{1}{2|\chi|} \left\{ e^{-D_c q^2 t} + \frac{1}{2|\chi| \Phi \bar{N}_1} G_1(t/\tau_1) + \frac{1}{2|\chi| (1-\Phi) \bar{N}_2} G_2(t/\tau_2) \right\}, \quad (23)$$

где

$$D_c = \frac{8}{15} |\chi| N_e / \left\{ \frac{\bar{N}_1}{\Phi D_1} + \frac{\bar{N}_2}{(1-\Phi) D_2} \right\} \quad (24)$$

$$G_i(z) = \int_0^\infty \varphi_i(s) \exp(-zs) ds/s \quad (25)$$

$$\varphi_i(s) = -\pi^{-1} \bar{N}_i \operatorname{Im} f_i^{-1}(-s-i0) \quad (26)$$

Безразмерные функции $G_i(z)$ зависят только от характера молекулярно-массового распределения $\rho_i(N)$. В случае распределения Шульца

$$\rho_i(N) = N^\gamma \bar{N}_i^{\gamma-1} \frac{\gamma^\gamma}{\Gamma(\gamma)} e^{-\gamma N/\bar{N}_i} \quad (27)$$

функция $G_i(z)$ имеет следующие асимптотики:

при $z \ll 1$

$$G_i(z) = \frac{\gamma^\gamma}{2\Gamma(\gamma)} \Gamma(1-\gamma/2) z^{\gamma/2-1}, \quad 0 < \gamma < 2, \quad (28a)$$

$$G_i(z) = \gamma(4\gamma-2)/[(\gamma-2)(\gamma^2-1)], \quad \gamma > 2; \quad (28b)$$

при $z \gg 1$

$$G_i(z) = \frac{2\gamma}{\Gamma(\gamma)(\gamma+1)^2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{1}{\gamma}} (2\gamma^2)^{\gamma/3} z^{\gamma/3+\frac{1}{\gamma}} \exp[-3(\gamma^2 z/4)^{\frac{1}{\gamma}}] \quad (29)$$

Для частного случая распределения (27) при $\gamma=1$ — распределения Флори

$$\rho_i(N) = \bar{N}_i^{-2} N e^{-N/\bar{N}_i}$$

формулы (28) – (29) принимают вид

$$G_i(z) = \begin{cases} 0,89z^{-1/2}, & z \ll 1 \\ 0,64z^{1/2}e^{-1,9z^{1/2}}, & z \gg 1 \end{cases} \quad (30a)$$

$$(30b)$$

График функции $G_i(z)$ при $\gamma=1$ показан на рис. 1.

В симметричном случае $\rho_1(N)=\rho_2(N)$, $D_1=D_2=D$, $G_1=G_2=G$ результат (23) можно записать более просто

$$G_q(t) = \frac{1}{2|\chi|} \left\{ e^{-Qt/\tau} + \frac{1}{Q} G(t/\tau) \right\}, \quad (31)$$

где

$$\tau^{-1} = \frac{4}{15} DN_c q^2 / \bar{N}^2, \quad Q = 2|\chi| \bar{N} \Phi (1-\Phi) \gg 1 \quad (32)$$

Поясним качественно полученные формальные результаты. Для простоты рассмотрим симметричную ситуацию. Динамический форм-фактор (31) состоит из двух слагаемых, первое из которых соответствует экспо-

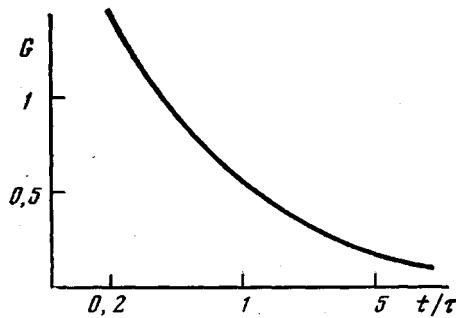


Рис. 1. Зависимость G от приведенного времени для распределения Флори

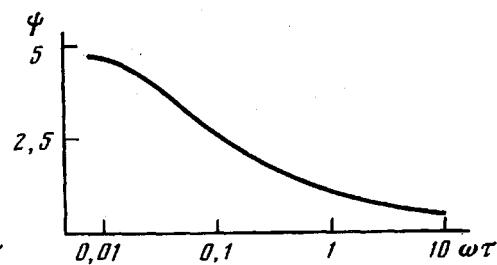


Рис. 2. Зависимость ϕ от приведенной частоты для распределения Флори

ненциальной релаксации и доминирует на малых временах $t \leq \tau/Q$. Это слагаемое в точности соответствует той релаксации, которая была бы в чисто монодисперсном случае – и описывается формулой (16) при условии (19). При $t \gg \tau/Q$ доминирующим оказывается второе слагаемое, целиком обусловленное полидисперсностью системы. Как видно из формул (28) – (29), функция $G(t/\tau)$ существенно зависит от таких тонких особенностей ММР, как скорость обращения в нуль функции $\rho(N)$ при $N \rightarrow 0$. Так, если $0 < \gamma < 2$, то в области $\tau \gg t \gg \tau/Q$ экспоненциальная релаксация сменяется степенной по закону $G \propto t^{1/2-1}$. Если же $\gamma > 2$, то в этой области функция G выходит на плато $G = \text{const}$. Наконец, при $t \gg \tau$ степенная релаксация снова сменяется экспоненциальной, но уже со значительно большим характерным временем $G \propto \exp[-\text{const}(t/\tau)^{\gamma}]$.

Таким образом, имеется два характерных времени, связанных с релаксацией состава расплава: время τ/Q , характеризующее монодисперсный расплав с той же z -средней степенью полимеризации, и значительно большее время $\tau \gg \tau/Q$, которое появляется только при наличии полидисперсности. Заметим, что $\tau/Q = \frac{1}{D_c q^2}$, а $\tau = \frac{1}{D_s q^2}$, где D_c – коэф-

фициент кооперативной диффузии, а D_s – средний коэффициент самодиффузии макромолекул. Следовательно, различие между двумя временами релаксации связано с различием между D_c и D_s : для сильно взаимодействующих полимеров $D_c \gg D_s$ [4].

То обстоятельство, что для полидисперсного расплава появляется большое характерное время τ , может показаться удивительным. Смесь монодисперсных полимеров A и B со степенью полимеризации N релаксирует за время $t_1 = \tau/Q$. Если степень полимеризации полимера B уменьшить вдвое, то время релаксации также уменьшится и станет равным

$t_2 \leq t_1$. Казалось бы, если теперь смешать оба сорта полимера B с полимером A , то должно возникнуть какое-то среднее между t_1 и t_2 время релаксации. Между тем в этом случае система полностью релаксирует лишь за очень большое время $\tau \gg t_1, t_2$. Объяснение состоит в том, что на начальном этапе релаксация состава происходит путем движения более коротких макромолекул полимера B , скорость которого определяется коэффициентом кооперативной диффузии. К тому времени, когда общая концентрация полимера B станет почти полностью однородной, неоднородность в распределении отдельных компонент этого полимера будет еще очень большой. Выравнивание этой неоднородности должно происходить самодиффузией макромолекул B , которая осуществляется значительно медленнее, чем кооперативная диффузия. Именно этот процесс отражается вторым слагаемым в формуле (31).

Динамический форм-фактор в частотном представлении. В экспериментах по неупругому светорассеянию часто имеют дело с частотной, а не временной зависимостью корреляционных функций. Поэтому кратко изложим ниже результаты, которые получаются для фурье-образа динамического форм-фактора $G_q(\omega)$. При условии (19) из формулы (23) следует, что

$$G_q(\omega) = \frac{1}{|\chi| q^2 D_c} \frac{1}{1 + (\omega/D_c q^2)^2} + \frac{\tau_1}{2\chi^2 \Phi \bar{N}_1} \psi_1(\omega \tau_1) + \frac{\tau_2}{2\chi^2 (1-\Phi) \bar{N}^2} \psi_2(\omega \tau_2) \quad (33)$$

В случае распределения Шульца функции $\psi_i(z)$ имеют следующие асимптотики:

при $z \ll 1$

$$\psi_i(z) = \frac{\langle N_i^4 \rangle}{\langle N_i^2 \rangle^2} - 1 \quad (34)$$

при $z \gg 1$

$$\psi_i(z) = \left[\frac{\bar{N}_i^4 (\langle N_i^{-4} \rangle - \langle N_i^{-2} \rangle^2)}{\pi \gamma / \left(4\Gamma(\gamma) \sin \frac{\pi \gamma}{4} \right)} \right] z^{-\gamma/2}, \quad \gamma > 4 \quad (35a)$$

$$\psi_i(z) = \left[\frac{\pi \gamma / \left(4\Gamma(\gamma) \sin \frac{\pi \gamma}{4} \right)}{z^{-\gamma/2}} \right], \quad 0 < \gamma < 4 \quad (35b)$$

При $\gamma=1$ (распределение Флори) формулы (34)–(35) принимают вид

$$\psi_i(z) = \begin{cases} 5, & z \ll 1 \\ \frac{\pi}{2\sqrt{2}} z^{-1/2}, & z \gg 1 \end{cases} \quad (36a)$$

$$\psi_i(z) = \begin{cases} 5, & z \ll 1 \\ \frac{\pi}{2\sqrt{2}} z^{-1/2}, & z \gg 1 \end{cases} \quad (36b)$$

Зависимость $\psi_i(z)$ при $\gamma=1$ показана на рис. 2.

В симметричном случае (33) можно переписать в виде

$$G_q(\omega) = \frac{1}{|\chi|} \frac{\tau}{Q} \left\{ \frac{1}{1 + (\omega \tau/Q)^2} + \psi(\omega \tau) \right\} \quad (37)$$

Опишем результаты (33)–(37), ориентируясь на симметричный случай (формула (33)). Динамический форм-фактор состоит из двух слагаемых, первое из которых имеет обычный лоренцовский вид, характерный для диффузионного режима, а второе — ψ — обусловлено полидисперсностью. Функция $\psi(\omega \tau)$ на больших частотах спадает как $\psi \sim \omega^{-\gamma/2}$ ($0 < \gamma < 4$), т. е. медленнее, чем лоренцева функция. В частности, для распределения Флори ($\gamma=1$) $\psi \sim \omega^{-1/2}$. При $\gamma > 4$ убывание функции ψ идет по обычному закону $\psi \sim \omega^{-2}$. Нелоренцево слагаемое ψ не мало по сравнению с лоренцевым (за исключением случая слабой полидисперсности $\gamma \gg 1$).

ЛИТЕРАТУРА

1. *De Gennes P. G.* J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 9, p. 4756.
2. *Pincus P. J.* Chem. Phys., 1981, v. 75, № 4, p. 1996.
3. *Ландау Л. Д., Либшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
4. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
5. *Brochard F., De Gennes P. G.* Physica A, 1983, v. 118, № 2, p. 239.
6. *Ерухимович И. Я., Семенов А. Н.* Журн. эксперим. и теорет. физики, 1986, т. 90, № 1, с. 259.
7. *Ерухимович И. Я.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 427.
8. *De Gennes P. G.* J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 4, p. 572.
9. *Doi M., Edwards S. F.* J. Chem. Soc. Faraday Trans II, 1978, v. 74, № 9, p. 1789.
10. *Scott L.* J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 2, p. 279.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
1.II.1985

THE THEORY OF DIFFUSIONAL RELAXATION OF COMPOSITION IN POLYMOLECULAR POLYMER MELTS

Semenov A. N., Yerukhimovich I. Ya.

Summary

The general approach permitting to take into account the effect of polymolecularity on relaxational processes in polymer melts is proposed. Relaxation of composition in the melt of two polymers far from spinodal ($\chi < 0$; $|\chi|N \gg 1$, χ is the Flory parameter, N is a degree of polymerization) is described. Polymolecularity results in appearance of the second relaxation time t_2 being essentially more than the relaxation time t_1 in the monomolecular system: $t_2/t_1 \sim |\chi|N$. For $t \sim t_1$ and $t \gtrsim t_2$ relaxation proceeds following the exponential law, while for $t_1 \leq t \leq t_2$ – the power one.