

**МОЖНО ЛИ ПО КРИВОЙ ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВА ПОЛИМЕРА
ОДНОЗНАЧНО УСТАНОВИТЬ ЕГО МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ?**

Малкин А. Я., Тейшев А. Е.

Для различных теоретических моделей, связывающих кривую течения расплава полимера с его ММР, показано, что между этими двумя функциями существует однозначная связь, так что ММР, казалось бы, может быть вычислено, если известна кривая течения. Однако допустимая погрешность при экспериментальном определении кривой течения и ее аппроксимации приводит к тому, что вычисляемое ММР может сколь угодно сильно отличаться от истинного ММР.

В литературе давно и многократно высказывалась точка зрения, согласно которой кривая течения расплава полимера, например в форме зависимости эффективной вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, определяется видом ММР полимера. То, что это действительно так, с наибольшей определенностью было продемонстрировано в работе [1] и многих других работах.

Так, было показано, что монодисперсные полимеры текут как ньютоновские жидкости (т. е. их вязкость постоянна) вплоть до некоторого критического напряжения сдвига τ_s , после чего теряют текучесть, в то время как полидисперсные полимеры, в том числе и модельные смеси монодисперсных образцов, проявляют хорошо известный эффект «аномалии вязкости», или неニュтоновского течения, т. е. их вязкость зависит от скорости сдвига, уменьшаясь с ростом $\dot{\gamma}$ в десятки и сотни раз в области напряжений сдвига $\tau < \tau_s$.

В работе [1] на основании этого экспериментального факта был предложен механизм неニュтоновского течения и построена модель, позволившая с успехом вычислить зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ по известному ММР полимера, т. е. $\eta(\dot{\gamma})$ трактовался как функционал ММР $f(M)$

$$\eta(\dot{\gamma}) = F\{f(M)\} \quad (1)$$

Аналитическая форма функционала, следующего из физической модели, предлагаемой в работе [1], будет установлена ниже.

Аналогичный по смыслу подход к определению функции $\eta(\dot{\gamma})$ по ММР полимера развивался в работе [2]. В работах [3, 4] (а также в других работах, число которых довольно велико) предлагаются различные модели неニュтоновского течения, которые приводили к тем или иным формам функционала в формуле (1). Некоторые из них будут рассмотрены ниже.

Таким образом, основываясь на тех или иных физических моделях, во многих работах в целом успешно решалась прямая задача — расчет $\eta(\dot{\gamma})$ по известному ММР. Естественно, что принципиальный интерес представляет и обратная задача — определение ММР по известной зависимости $\eta(\dot{\gamma})$, однако ее общее решение, т. е. ответ на вопрос, поставленный в заголовке настоящей статьи, отсутствует. Цель данной работы — поиски такого ответа в рамках физической модели, сформулированной в работе [1], причем отдельно устанавливается зависимость этого ответа от формы функционала $F\{f(M)\}$. Работа выполняется методом математического эксперимента.

Установим сначала вид функционала $F\{f(M)\}$. Согласно физической модели, несколько упрощая, зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ для монодисперсного полимера можно представить следующим образом:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \begin{cases} \eta_0 & \text{при } \dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_s \text{ или } \dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_*, \\ \tau_s/\dot{\gamma} & \text{при } \dot{\gamma} > \dot{\gamma}_s \text{ или } \dot{\gamma} > \dot{\gamma}_*, \end{cases}$$

где η_0 — наибольшая ньютоновская вязкость; $\dot{\gamma}_s = \tau_s/\eta_0$ — критическая скорость сдвига, выражаемая через критическое напряжение «среза» τ_s .

В дальнейшем будем исходить из следующей (вполне обычной) формы связи между η_0 и ММ полимера:

$$\eta_0(M) = kM^\alpha, \quad (2)$$

где k и α — константы, численные значения которых здесь несущественны.

Запишем еще одну формулу, полезную для дальнейшего изложения

$$\dot{\gamma}_s = \frac{\tau_s}{\eta_0(M)} = \frac{\tau_s}{kM^\alpha}$$

Формула (2) в полной мере относится к монодисперсным полимерам. Для полидисперсных полимеров под M следует понимать некоторое усредненное значение ММ. Обычно считают, что для полидисперсного полимера под M в формуле (2) следует иметь в виду \bar{M}_w [5], хотя не исключено, что в действительности η_0 полидисперсного полимера определяется через ММР более сложным путем. В конечном итоге это вопрос экспериментальной оценки, и во многих случаях использование в качестве меры ММР величины \bar{M}_w в формуле (2) оказывается достаточно точным приближением [5]. Тогда для бинарной смеси, где ω_1 и ω_2 — весовые доли компонент с ММ

соответственно M_1 и M_2 (для определенности $M_1 > M_2$), наибольшая ньютоновская вязкость смеси $\eta_{0 \text{ см}}$ в указанном предположении о том, что для полидисперсного полимера величина M в формуле (2) должна заменяться \bar{M}_w выражается следующим образом:

$$\eta_{0 \text{ см}} = k \bar{M}_w^\alpha = k (\omega_1 M_1 + \omega_2 M_2)^\alpha,$$

или

$$\eta_{0 \text{ см}} = (\omega_1 \eta_{01}^{1/\alpha} + \omega_2 \eta_{02}^{1/\alpha})^\alpha,$$

где $\eta_{01} = k M_1^\alpha$ и $\eta_{02} = k M_2^\alpha$ – значения наибольшей ньютоновской вязкости компонент.

Согласно работе [1], модель неニュтоновского течения бинарной смеси выражается следующим образом:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \begin{cases} k(\omega_1 M_1 + \omega_2 M_2)^\alpha & \text{при } \dot{\gamma} \leq \tau_s/k M_1^\alpha \\ [\omega_1(\tau_s/\dot{\gamma})^{1/\alpha} + \omega_2 k^{1/\alpha} M_2]^\alpha & \text{при } \tau_s/k M_1^\alpha \leq \dot{\gamma} \leq \tau_s/k M_2^\alpha \\ \tau_s/\dot{\gamma} & \text{при } \dot{\gamma} \geq \tau_s/k M_2^\alpha \end{cases} \quad (3)$$

Этот подход легко обобщается на непрерывное ММР с помощью формулы

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left[\int_0^{M(\dot{\gamma})} (k M^\alpha)^{1/\alpha} f(M) dM + \left(\frac{\tau_s}{\dot{\gamma}} \right)^{1/\alpha} \int_{M(\dot{\gamma})}^{\infty} f(M) dM \right]^{\alpha} \quad (4)$$

Здесь первое слагаемое в скобках отражает вклад в вязкость тех составляющих ММР, которые сохраняют текучесть при данной скорости сдвига, а второе – вклад высокомолекулярной части ММР, при данной скорости сдвига потерявшей текучесть. Очевидно, что $f(M) dM$ – это весовая доля компонентов ММР, у которых ММ лежит в интервале $M – (M+dM)$. Границочное значение ММ (предел обоих интервалов в формуле (4)) зависит от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и может быть выражено следующим образом:

$$M(\dot{\gamma}) = (\tau_s/k \dot{\gamma})^{1/\alpha}$$

Таким образом, выражение (4) конкретизирует функционал (1) для модели, предложенной в работе [1].

Для упрощения дальнейшего рассмотрения удобно перейти к безразмерной форме уравнения (4). Для этого введем следующие безразмерные переменные: безразмерную вязкость $Y = [\eta(\dot{\gamma})/\eta_0]^{1/\alpha}$, безразмерную скорость сдвига $X = (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_s)^{1/\alpha} = \bar{M}_w(k\dot{\gamma}/\tau_s)^{1/\alpha}$, безразмерную ММ $m = M/\bar{M}_w$.

В этих переменных уравнение (4) принимает вид

$$Y = \int_0^{1/X} m f(m) dm + \frac{1}{X} \int_{1/X}^{\infty} f(m) dm \quad (5)$$

Как уже говорилось, прямая задача, т. е. расчет $Y(X)$ по $f(m)$, имеет решение. Рассмотрим теперь обратную задачу в переменных $X-Y$.

Воспользовавшись правилом Лейбница дифференцирования по параметру из уравнения (5) получим

$$\frac{dY}{dX} = - \frac{1}{X^2} \int_{1/X}^{\infty} f(m) dm \quad (6)$$

$$\frac{d^2Y}{dX^2} = \frac{2}{X^3} \int_{1/X}^{\infty} f(m) dm - \frac{1}{X^4} f\left(\frac{1}{X}\right) \quad (7)$$

Исключая из уравнений (6) и (7) интеграл и выражая из полученного уравнения $f(1/X)$, имеем

$$f(1/X)|_{1/X=m} = - \left(X^4 \frac{d^2Y}{dX^2} + 2X^3 \frac{dY}{dX} \right) \quad (8)$$

Последняя формула дает решение поставленной (обратной) задачи, причем, как это предполагалось в ряде работ, ММР действительно связано с кривизной кривой течения (первой и второй производными функции $Y(X)$).

Казалось бы, ответ на основной вопрос, решаемый в данной работе, получен, причем вполне позитивный. Нетрудно подтвердить корректность полученного результата (и это было сделано нами), задаваясь некоторой произвольной функцией $f(m)$, и, вычислив по формуле (5) зависимость $Y(X)$, затем вернуться к функции $f(m)$ через формулу (8).

Однако при первой же умозрительной проверке излагаемого подхода он оказывается несостоятельным. Например, если построить кривую течения смеси двух

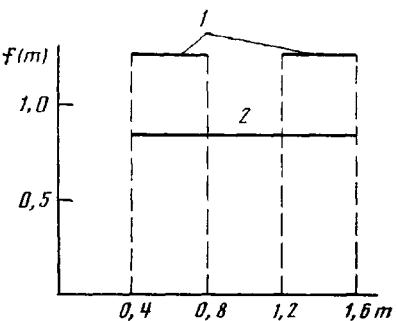


Рис. 1

Рис. 1. Модельные MMP-1 (1), MMP-2 (2)

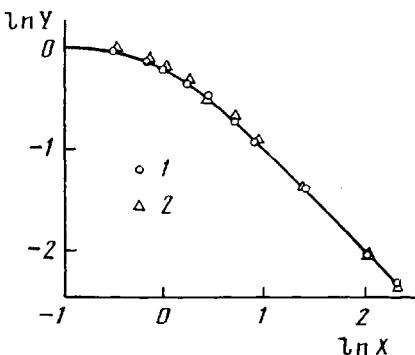


Рис. 2

Рис. 2. Кривые течения, рассчитанные по модели, предполагаемой формулой (5), для MMP-1 (1) и MMP-2 (2)

фракций, то из формулы (3) следует, что она должна иметь изломы, т. е. скачки производной, что отражает вклад в вязкость $\eta(\dot{\gamma})$ дискретных фракций. Но если строить кривую течения смеси экспериментально, то она, конечно же, всегда аппроксимируется гладкой кривой без изломов и скачков производной, т. е., согласно формуле (8), получим непрерывное MMP. Другими словами, здесь имеет место типичная некорректиная (обратная) задача, часто встречающаяся при определении свойств полимерных материалов, выражаемых функциями, из экспериментальных данных, измеряемых с некоторой (пусть даже небольшой) погрешностью. Аналогичная задача возникает, например, при расчете релаксационного спектра вязкоупругих полимерных материалов [6], а также во многих других случаях расчета MMP по экспериментальным данным.

Конечно, заранее неясна ошибка аппроксимации экспериментальных точек гладкой кривой (в частности, для бинарной смеси). Поэтому поставим математический эксперимент. Зададимся некоторой функцией $f(m)$. Далее по ней вычислим зависимость $Y(X)$ и будем считать ее «экспериментальной». Аппроксимируем ее с необходимой точностью различными аналитическими выражениями и по ним с помощью уравнения (8) вычислим $f(m)$.

В качестве исходного материала возьмем смесь двух образцов, для каждого из которых MMP выражается прямоугольником (рис. 1, график 1). Аналитически это MMP выражается формулой

$$f(m) = \begin{cases} 1,25 & \text{при } m \in [0,4; 0,8] \cup [1,2; 1,6] \\ 0 & \text{при } m \notin [0,4; 0,8] \cup [1,2; 1,6] \end{cases} \quad (9)$$

Нетрудно видеть, что в соответствии с нормировкой

$$\int_0^{\infty} m f(m) dm = 1 \quad \text{и} \quad \int_0^{\infty} f(m) dm = 1$$

На рис. 2 представлены результаты расчета функции $Y(X)$, выполненные по формуле (5) с $f(m)$, описываемым выражением (9).

На практике скорость сдвига при измерении вязкости изменяется до шести – семи десятичных порядков, а вязкость при этом – до трех порядков [5]. Тогда, если принять во внимание, что обычно $\alpha=3,5$, то X будет меняться в диапазоне примерно двух, а Y – одного десятичного порядка.

Аппроксимируем точки (которые моделируют «экспериментальные данные») на рис. 2 тремя аналитическими выражениями

$$Y = 1/(dX^{2\beta} + pX^{\beta} + 1) \quad (10)$$

$$Y = 1/(1 + aX + bX^2 + cX^3) \quad (11)$$

$$Y = \exp(nX + lX^2 + mX^3) \quad (12)$$

В указанном диапазоне изменения аргумента X константы этих формул, найденные методом наименьших квадратов для десяти точек на рис. 2, таковы: $\beta=0,42$, $d=1,977$, $p=-1,813$, $c=0,00968$, $b=0,1704$, $a=0,159$, $m=0,00151$, $l=-0,0061$, $n=-0,318$. То, что коэффициент m положителен, не должно смущать, поскольку член mX^3 в формуле (12) вносит значительно меньший вклад в величину показателя степени, чем отрицательное слагаемое (lX^2+nX). При указанных значениях констант среднеквадратичная ошибка для формулы (10) составляет 3,4%, для формулы (11) 4,0% и

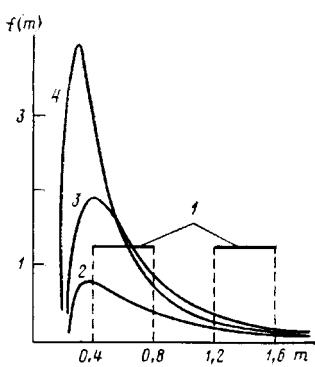


Рис. 3

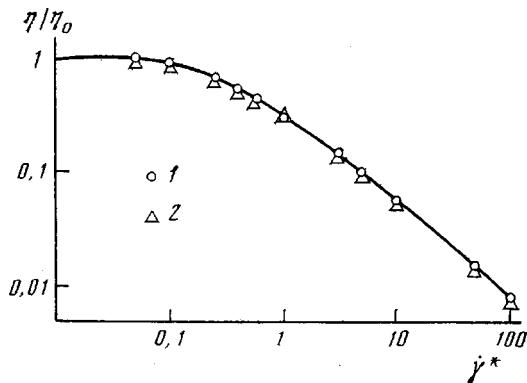


Рис. 4

Рис. 3. Сравнение исходного ММР, принимаемого за «экспериментальное» (1), и ММР, рассчитанных по формулам (10) (2), (11) (3) и (12) (4)

Рис. 4. Кривые течения, рассчитанные по модели, представляемой формулой (13) для ММР-1 (1) и ММР-2 (2)

для формулы (12) 6,2%, что вполне реально, с точки зрения разумной точности измерений, во всяком случае для формул (10) и (11).

Рассчитаем теперь ММР по формуле (8), используя в качестве исходных выражения (10), (11) и (12), представляющие «экспериментальную» кривую течения. Результаты представлены на рис. 3, из которого видно, что, во-первых, вид расчетной функции $f(m)$ весьма чувствителен к способу аппроксимации одних и тех же «экспериментальных» точек, а во-вторых, что рассчитанное по кривой течения ММР ни в одном случае не имеет ничего общего с исходным, т. е. действительным ММР. Кроме того, из-за неизбежной ошибки аппроксимации и связанной с ней погрешности определения первой и второй производных к «экспериментальной» кривой течения $Y(X)$ не соблюдается условие нормировки, и расчет дает

$$\int_0^{\infty} f(m) dm = \begin{cases} 0,51 & \text{по формуле (10)} \\ 1,08 & \text{по формуле (11)} \\ 1,53 & \text{по формуле (12)} \end{cases}$$

Таким образом, некорректность данной задачи проявилась здесь в полной мере. В рамках задачи настоящей работы интересно проследить, как изменяется кривая течения при очень сильном изменении ММР, но если при этом оно остается «широким». Для сравнения возьмем два различных модельных ММР, представленных на рис. 1: (1) – бимодальное, образованное двумя разделенными прямоугольниками, (2) – собственно прямоугольное. Аналитическая форма ММР-1 дается формулой (9), а ММР-2 выглядит следующим образом:

$$f(M) = \begin{cases} 0, & \text{при } m \notin [0,4; 1,6] \\ 0,833 & \text{при } m \in [0,4; 1,6] \end{cases}$$

При этом попытаемся ответить параллельно еще на один вопрос, а именно, чувствительны ли получаемые результаты к способу суммирования вкладов фракций ММР в кривую течения, т. е. о значении выбора функционала (1). Воспользуемся как обсуждаемой здесь моделью (5), так и теоретической моделью работы [4], в которой функция $\eta(\dot{\gamma})$ в зависимости от ММР выражается

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{1}{M_w M_n} \int_0^{\infty} M^2 F[\dot{\gamma}\lambda(M)] f(M) dM, \quad (13)$$

где $F(\dot{\gamma}\lambda(M))$ – функция, описывающая влияние скорости сдвига на вязкость монодисперсного полимера; в нее входит параметр λ , который сам зависит от ММР.

В отличие от аналитического решения обратной задачи, допускаемого при использовании модели (5) и представляемого уравнением (8), применение модели (13) не позволяет выразить $f(m)$ через $\eta(\dot{\gamma})$ в аналитической форме. Это приводит к дополнительным сложностям и ошибкам, вытекающим из необходимости машинного решения некорректной обратной задачи.

Результаты расчетов кривой течения для двух резко различных ММР представлены на рис. 2 и 4. Для модели, представляемой формулой (5), они даются в координатах $\dot{\gamma}-X$, а для модели (13) – в «естественных» координатах $\eta/\eta_0 - \dot{\gamma}^*$, где $\dot{\gamma}^* = (12/\pi^2)(\eta_0 M^{0,75}/\rho RT)\dot{\gamma}$, поскольку в таких переменных построена кривая течения в работе [4].

Из рис. 2 и 4 видно, что весьма радикальное изменение формы ММР полидисперсных полимеров не приводит к сколько-нибудь значительному варьированию кривой течения. Так, для модели (5) расхождение точек на рис. 2 не превосходит 3,5%, а для модели (13) 4,1%. Этот результат позволяет сделать два вывода. Во-первых, видимо, кривые течения любых полидисперсных полимеров близки между собой, что в качественной форме подчеркивалось и раньше [7]. И, во-вторых, основной вывод, к которому приходим на основании проведенного математического эксперимента,— о невозможности установления формы произвольного ММР по кривой течения в силу некорректности решаемой при этом обратной задачи — остается справедливым вне зависимости от формы функционала (1).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Malkin A. Ya., Blinova N. K., Vinogradov G. V., Zabugina M. P., Sabsai O. Yu., Shalganova V. C., Kirchevskaya I. Yu., Shatalov V. P.* // *Europ. Polymer J.* 1974. V. 10. № 5. P. 445.
2. *Bersted B. H., Slee J. D.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 1977. V. 21. № 10. P. 2631.
3. *Graessley W. W.* // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. № 8. P. 2696; 1967. V. 47. № 6. p. 1942; *J. Polymer Sci. A-2.* 1968. V. 6. № 11. P. 1887; *Macromolecules.* 1969. V. 2. № 1. P. 49.
4. *Мидман С.* // *Течение полимеров/Под ред. Малкина А. Я. М.*, 1971. 259 с.
5. *Виноградов Г. В., Малкин А. Я.* // *Реология полимеров.* М., 1977. 440 с.
6. *Бартенев Г. М., Валишин А. А., Карасев М. В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1986. Т. 28. № 12. С. 2618.
7. *Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Прозоровская Н. В., Каргин В. А.* // *Докл. АН СССР.* 1964. Т. 154. № 6. С. 890.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
25.II.1987

IS IT POSSIBLE TO DETERMINE THE MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF A POLYMER IN A UNIQUE FASHION FROM THE FLOW CURVE OF ITS MELT?

Malkin A. Ya., Teishev A. Ye.

S u m m a r y

Various theoretical models relate the flow curve of the polymer melt with its MMD in a unique fashion and formally permit to calculate MMD from the flow curve. However the error of experimental determination of the flow curve and its approximation result in unpredicted deviation of the calculated MMD from the true one.