

**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПО КРИВЫМ ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВА ПОЛИМЕРА**

Малкин А. Я., Тейшев А. Е.

Исходя из ранее разработанной теоретической модели, связывающей кривую течения расплава полимера с его ММР, на примере модельных функций распределения показана возможность определения параметров ММР заданной формы по кривым течения.

Как известно, реологические свойства расплавов полимеров, в частности представленные в форме зависимости эффективной вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ или частотных зависимостей динамических характеристик (динамической вязкости η' и модуля упругости G'), в значительной мере определяются характером ММР [1]. Этот экспериментальный факт послужил основанием для поисков теоретических моделей, связывающих реологические свойства и ММР полимера. Например, для описания известного эффекта аномалии вязкости, характерного для течения полидисперсных полимеров, был предложен ряд физических моделей неильтоновского течения [2–5], позволяющих вычислять зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ по известному ММР. Принципиальный интерес представляет также вопрос о решении обратной задачи, т. е. об определении ММР по экспериментально полученной зависимости $\eta(\dot{\gamma})$.

В работе [6] для различных физических моделей неильтоновского течения было показано, что эта обратная задача принадлежит к классу некорректных, поэтому невозможно установить форму произвольного ММР по кривой течения расплава полимера. Это справедливо и для других реологических характеристик, например для частотных зависимостей компонент динамического модуля $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$. В данном выводе, однако, имеется весьма сильное ограничение, обусловленное тем, что рассматривались заведомо произвольные ММР. Между тем, для большинства случаев, представляющих практический интерес, речь идет о полимерах с одинаковыми или подобными ММР, которые редко имеют ярко выраженный специфический характер и описываются как правило достаточно гладкими функциями. Конечно, специальными способами, например смещением различных фракций, могут быть приготовлены образцы с произвольными ММР, но ниже речь будет идти не о них.

Следовательно, обсуждаемая проблема требует иной формулировки и сводится к более узкой задаче: не определить произвольное ММР по измеряемой кривой течения, а найти параметры, характеризующие известное по форме ММР, исходя из измеренных реологических свойств, таких как зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ или $G'(\omega)$.

В литературе имеются работы, посвященные поискам некоторых конкретных решений задачи в этой постановке, причем, как общее правило, речь идет об установлении эмпирических корреляций между характеристиками ширины ММР и теми или иными реологическими параметрами. Так, в работе [7] находят показатель полидисперсности $n = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ по наклону частотных функций компонент комплексного модуля сдвига G' и G'' в конечной зоне (области низких частот ω). В работе [8] устанавливают эмпирическую корреляцию индекса полидисперсности с коэффициентами η_0 , τ_r и α частотной зависимости динамической вязкости η' , где η_0 – наибольшая ньютонаовская вязкость; τ_r – время релаксации, соответствующее максимуму частотного релаксационного спектра; α – показатель, характеризующий темп снижения η' с ростом частоты. Предложен также метод определения молекулярно-массовых характеристик по функции $G'(\omega)$ в конечной зоне и зоне плато [9]. Однако для реализации этого метода требуется наличие хотя бы одной калибровочной точки для вещества данного химического типа.

Цель настоящей работы – разработка подхода, позволяющего определить характеристики ММР заранее заданной формы (в частности, показатель полидисперсности n) по кривым течения расплава полимера. Другими словами, необходимо показать, что сформулированная выше обратная задача становится корректной, если известна форма ММР. Исследование ниже выполняется методом математического эксперимента, и его результатом является конкретный метод оценки ширины ММР по измеренным реологическим параметрам.

На основании ранее предложенной модели неильтоновского течения [2] в работе [6] было получено общее уравнение, связывающее кривую течения с ММР полимера.

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

где $Y = [\eta'(\dot{\gamma})/\eta_0]^{1/\alpha}$ – безразмерная вязкость; $X = (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^{1/\alpha}$ – безразмерная скорость сдвига, т. е. $Y(X)$ – безразмерная кривая течения; $m = \bar{M}/\bar{M}_w$ – безразмерная ММ; $f(m)$ – функция дифференциального весового ММР; η_0 – наибольшая ньютонаовская вязкость; $\dot{\gamma}_c$ – критическая скорость сдвига, выражющаяся как τ_s/η_0 , где τ_s – напряжение «среза», характерное для данного полимеромологического ряда; \bar{M}_w – средневесовая ММ; α – некоторая константа, обычно близкая к 3,5.

Суть дела состоит в том, что задается некоторая функция $f(m)$ определенной формы. Далее, варьируя параметры, характеризующие конкретный вид этой функции, например показатель полидисперсности n , по уравнению (1) рассчитывают кривые течения $\eta(\gamma)$. Затем строят зависимость $Y_0(n)$ при некотором фиксированном значении X_0 . Полученную зависимость используют как калибровочную, т. е., измерив Y_0 при выбранном значении X_0 , находят по этой калибровочной зависимости n .

Набор модельных функций, используемых в литературе для аналитического представления унимодальных ММР, довольно ограничен [10], причем некоторые из известных функций заведомо не годятся для поставленной задачи. Так, бессмысленно использовать распределение Флори, для которого n всегда равно двум, а также распределения Шульца и Пуассона, поскольку индекс полидисперсности для них мал и практически не зависит от параметров распределения.

Рассмотрим числовую функцию распределения Гаусса

$$f_n(M) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\mu} \exp[-(M-\bar{M}_n)^2/2\mu^2], \quad n = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + \frac{\mu^2}{\bar{M}_n^2},$$

где \bar{M}_n – среднечисленная ММ; μ – параметр, характеризующий ширину распределения, через который выражается n . Введем обозначение $\sigma = \mu/\bar{M}_w$ и перейдем к функции $f_n(m)$

$$f_n(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\left(m - \frac{1}{n}\right)^2/2\sigma^2\right] \quad (2)$$

Казалось бы, меняя n в широком диапазоне, можно получить различные по ширине функции ММР, выражаемые формулой (2). Однако уже при $n = \infty$

$$= 2 \int_0^\infty f_n(m) dm = 0.81, \quad \text{т. е. условие нормировки } \int_0^\infty f_n(m) dm = 1 \quad \text{не выполняется}$$

вследствие требования неотрицательности ММ, причем с увеличением n ось симметрии гауссовой кривой будет еще больше смещаться влево по оси m , и, следовательно, величина интеграла при этом уменьшается. Отсюда следует, что на самом деле с помощью нормального распределения f_n можно описать только узкие ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 2$), поэтому его также нельзя использовать для характеристики сколько-нибудь широких ММР, т. е. оно неудобно для решения рассматриваемой задачи.

Для распределений Веслау и Танга теоретическое значение $\bar{M}_n = 0$ [10] и введение отношения \bar{M}_w/\bar{M}_n для них не имеет смысла.

В результате проведенного анализа для дальнейшего рассмотрения были выбраны распределения Бизли и логарифмическое нормальное распределение, обычно называемое распределением Крамера – Лэнсинга [10], для которых легко варьировать показатель полидисперсности n в довольно широких пределах. Запишем функцию распределения Бизли

$$f_n(M) = \frac{\gamma}{(1+\gamma\beta M)^{1+1/\beta}}, \quad (3)$$

где γ и β – параметры распределения. Эти параметры связаны с ММ и характеристиками полидисперсности следующим образом:

$$\bar{M}_n = 1/\gamma(1-\beta), \quad n = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{2-2\beta}{1-2\beta}. \quad (4)$$

Из уравнений (3), (4), соблюдая условие нормировки $\int_0^\infty f(m) dm = 1$, получим.

массовую функцию ММР

$$f(m) = \frac{M}{\bar{M}_n} f_n(M) = \frac{n(2n-2)m}{(1+(n-2)m)^{3+2/(n-2)}} \quad (5)$$

По уравнению (1) рассчитаем кривые течения $Y(X)$ при различных значениях индекса полидисперсности n (выражаемого через параметр β) для ММР, описываемых формулой (5).

Результаты расчета представлены на рис. 1. Видно, что действительно вид кривых течения $Y(X)$ существенно зависит от величины n .

Чтобы охарактеризовать роль полидисперсности целесообразно построить кривую $Y_0(n)$ при некотором фиксированном значении X_0 , т. е. некоторой скорости сдвига γ . Скорость сдвига необходимо выбрать так, чтобы ее значение легко определялось экспериментально и взаимное расхождение кривых течения в выбранной точке было достаточно велико. Исходя из этих соображений и реального положения кривых на рис. 1, зависимость $Y_0(n)$ строили при $X_0 = 1$, т. е. при $\gamma = \gamma_*$. Напомним,

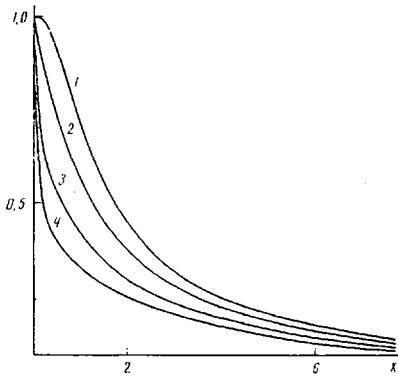


Рис. 1

Рис. 1. Кривые течения, рассчитанные для модельной функции (5) при $n=2,25$ (1), 4 (2), 8 (3) и 11 (4)

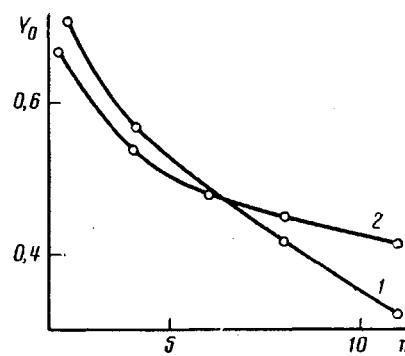


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости безразмерной вязкости от показателя полидисперсности при $\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_s$, рассчитанные для модельных функций (5) (1) и (8) (2)

что $\dot{\gamma}_s$ – это не скорость сдвига в точке «срыва», а та скорость сдвига, при которой срыв наступал бы, если бы жидкость с данной наибольшей ньютоновской вязкостью не проявляла неニュтоновских свойств, т. е. $\dot{\gamma}_s=\tau_s/\eta_0$.

Вычисленная зависимость $Y_0(n)$ представлена на рис. 2. Как видно, расхождение значений Y_0 при варьировании полидисперсности полимера довольно значительно, так что по измеренным величинам Y_0 вполне реально оценивать степень полидисперсности полимера.

Интересно выяснить, как будет выглядеть кривая $Y_0(n)$, если ММР выражается другой модельной функцией, например функцией логарифмического нормального распределения [11]

$$f(M) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \beta M} \exp[-(\ln M - \bar{\mu})^2 / \beta^2], \quad (6)$$

где $\bar{\mu} = \overline{\ln M}$ и β – параметры распределения. Для распределения Кремера – Ленсинга известны соотношения

$$\bar{\mu} = \frac{1}{2} \ln (\bar{M}_w \bar{M}_n), \quad n = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \exp(\beta^2/2) \quad (7)$$

Преобразуя уравнение (6) с учетом выражений (7), получим конечную формулу для $f(m)$

$$f(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln n} \exp[-\ln^2 n m / 2 \ln n] \quad (8)$$

По описанному выше алгоритму для ММР, выражаемых уравнением (8), построим зависимость $Y_0(n)$ при $X_0=1$. Расчетные кривые течения не приведены, так как они имеют такой же характер, как и графики, построенные для функции (5) на рис. 1.

Из рис. 2 видно, что зависимости $Y_0(n)$ для ММР, выражаемых разными формулами (5) и (8), оказываются различными. Тем не менее в диапазоне значений n , представляющих реальный интерес, а именно при $n \leq 8$, даже для разных по характеру ММР по значениям Y_0 получаются довольно близкие характеристики полидисперсности, т. е. фактически оценивать n можно, не ограничиваясь той или иной конкретной формой унимодального ММР. Все это означает, что по кривым течения расплава полимера на самом деле можно оценить показатель полидисперсности. Иначе говоря, некорректная в общей постановке обратная задача определения характеристик ММР по кривым течения $\eta(\dot{\gamma})$ становится корректной при наличии априорной информации о форме ММР или хотя бы в предположении о том, что действительное ММР имеет унимодальный характер.

Для практической оценки величины n необходимо измерить кривую течения $\eta(\dot{\gamma})$, определить наибольшую ньютоновскую вязкость η_0 и напряжение срыва τ_s , чтобы рассчитать $\dot{\gamma}_s = \tau_s / \eta_0$. Затем, приняв $\alpha=3,5$, надо вычислить значение безразмерной вязкости при $\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_s$: $Y_0 = [\eta(\dot{\gamma}_s) / \eta_0]^{1/\alpha}$. После этого по кривым, представленным на рис. 2, можно оценить величину n .

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. // Реология полимеров. М., 1977. 440 с.
2. 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. P. 445.
3. Bersted B. H., Slee J. D. // J. Appl. Polymer Sci. 1977. V. 21. № 10. P. 2631.
4. 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.
5. Миддлман С. // Течение полимеров/Пер. с англ. под ред. Малкина А. Я. М., 1971. 259 с.
6. Малкин А. Я., Тейшев А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 1001.
7. Courraze G., Grossiord J. L., Puisieux F. // Rheol. acta. 1986. V. 25. № 5. P. 494.
8. Бриедис И. П., Файтelson Л. А. // Механика полимеров. 1975. № 3. С. 523.
9. Wu S. // J. Polymer Engng Sci. 1985. V. 25. № 2. P. 122.
10. Берлин А. А., Вольфсон С. А. // Кинетический метод в синтезе полимеров. М., 1973. С. 114.
11. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. // Хроматография полимеров. М., 1978. С. 195.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
12.VI.1987

METHOD OF DETERMINATION OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION FROM CURVES OF POLYMER MELT FLOW

Malkin A. Ya., Teishev A. Ye.

Summary

Basing on the theoretical model worked out earlier and relating the flow curve of polymer melt with its MMD the possibility to determine the parameters of MMD of definite form from flow curves is shown for model distribution functions.