

УДК 541.64 : 539.3

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ИНТЕНСИВНОГО
ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТЬЮ
ДВИЖЕНИЯ ЗАХВАТА**

Ярин А. Л.

В рамках физических представлений о динамике макромолекул в концентрированных полимерных системах проанализированы и объяснены ранее опубликованные экспериментальные результаты. Проведенные расчеты дали результаты, в целом удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными.

Предварительные оценки времени релаксации, полученные в экспериментах [1], показывают, что оно составляет для всех исследованных растворов величину $\sim 0,1$ с и по крайней мере на один — два порядка меньше времени релаксации, определяемого в стационарных сдвиговых экспериментах ($\sim 1-10$ с) и при медленных деформациях. Действительно, аномалия вязкости начинается при скоростях сдвига порядка обратного времени релаксации и, следовательно, оно составляет $\sim 1-10$ с для исследованных в работах [1, 2] жидкостей. Характерным обстоятельством также является независимость от концентрации полимера определенного в экспериментах работы [1] времени релаксации растворов.

Эти парадоксальные на первый взгляд результаты находят объяснение в рамках молекулярно-физической теории полимерных жидкостей [3, 4]. Согласно теоретическим представлениям, в концентрированных системах, к которым относятся растворы, исследованные в работе [1], макромолекулярная цепь представляет собой последовательность относительно свободных сочлененных субцепей между точками зацеплений с соседними макромолекулами.

Здесь и далее зацеплениями называются перехлесты цепей, подробно рассмотренные в работах [5, 6]. Субцепи между зацеплениями названы относительно свободными потому, что их поперечные перемещения ограничиваются окружающими макромолекулами (чему, в частности, соответствуют представления о трубке, окружающей макромолекулу [5-7]). Макромолекула в целом, равно как и ее субцепи, в основном может совершать продольные перемещения, которым зацепления не препятствуют. В частности, концевые субцепи могут выскальзывать из захлестов — происходит расцепление макромолекулы с частью ее соседей [3-7]. При интенсивных деформациях цепи растягиваются, что ведет к появлению значительных упругих деформаций. В случае достаточно длинных макромолекул (большой ММ), когда количество субцепей в каждой из них велико ($\gg 1$), как показано в работах [3-6], релаксация осуществляется практически в два этапа. На первом происходит релаксация растянутых цепей, которой соответствует характерное время τ_B , на втором — релаксация неравновесной системы точек зацеплений макромолекулы (рептационная диффузия) с характерным временем τ_C . Характерные времена релаксации τ_B и τ_C , а также модуль упругости жидкости G_0 связаны с молекулярными параметрами следующим образом:

$$\tau_B = \frac{\xi_1 N_{01}^2 b_1^2}{3kT\pi^2}, \quad \tau_C = 3N\tau_B$$

(1)

$$G_0 = 3ckTN, \quad N = \frac{N_{01}}{n_1}$$

Здесь N_{01} — количество сегментов Куна в макромолекуле; n_1 — количество сегментов Куна в субцепи, зависящее от концентрации раствора c как $c^{-\alpha}$ ($\alpha \approx 1$) [8, 9]; c — количество макромолекул в единице объема; ξ_1 — коэффициент сопротивления сегмента Куна; b_1 — размер сегмента Куна; k — постоянная Больцмана; T — температура.

В сдвиговых экспериментах аномалия вязкости начинается при скоростях сдвига $\dot{\gamma} \sim \tau_c^{-1}$. Для концентрированных растворов полимеров достаточно большой ММ количество субцепей, на которые разбивается точками зацеплений каждая макромолекула $N \gg 1$ ($\sim 10-100$) [10, 11]. Поэтому время релаксации растянутых цепей $\tau_B \ll \tau_c$ (это следует из формул (1)). В силу этого неравенства рептационная диффузия практически не успевает происходить в течение релаксации растянутых цепей, что оправдывает представления о поэтапной релаксации. Именно время τ_B будет фиксироваться в экспериментах с интенсивными деформациями (со скоростями деформации $\dot{\gamma} \sim \tau_B^{-1}$) и при релаксации напряжений после таких деформаций. Это указывает на то, что в экспериментах, описанных в работе [1], имеет место интенсивное растяжение со скоростями деформации $\sim \tau_B^{-1}$.

В силу соотношений (1) время релаксации τ_B не зависит от n_1 и, следовательно, от концентрации раствора. Это является следствием того, что релаксация растяжений цепей происходит в каждой макромолекуле независимо от ее зацеплений с соседними макромолекулами (проскальзывание через зацепления), и ее характерное время τ_B является фактически раузовским временем релаксации (с точностью до множителя λ^{-2}). Предсказываемая и объясняемая молекулярной теорией независимость времени релаксации τ_B от концентрации раствора качественно согласуется с экспериментальными данными работы [1] и служит важным свидетельством в пользу того, что в данном случае имеет место именно интенсивное деформирование, сопровождающееся растяжением цепей.

Как будет показано далее, модуль упругости максвелловской модели G , использовавшийся для количественных оценок экспериментальных данных в работе [1], связан с G_0 из формулы (1) соотношением $G = G_0/3$. Для G_0 , согласно формуле (1), имеем зависимость от концентрации полимера в виде $G_0 \sim c^\beta$ ($\beta \approx 2$), что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными [1].

Полиакриламид (ПАА), использованный в работе [1], характеризуется следующими значениями молекулярных параметров: сегмент Куна $b_1 = 3 \cdot 10^{-7}$ см, $N_{01} = 1,29 \cdot 10^4$; коэффициент сопротивления макромолекулы известен лишь в случае разбавленного раствора $\xi_p = \xi_1 N_{01} = 6,4 \cdot 10^{-6}$ г/с. Используя формулу (1), находим, что при $T = 293$ К $\tau_B = 6,2 \cdot 10^{-3}$ с. Для ξ_1 получаем $4,96 \cdot 10^{-10}$ г/с. Количество макромолекул в единице объема равно

$$c = \frac{c \cdot N_A}{M},$$

где c — массовая концентрация полимера, N_A — число Авогадро, M — ММ. Для 6%-ного раствора ПАА с $M = 1,1 \cdot 10^7$ г/моль получаем $c = 0,328 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$. Следовательно, полагая для оценки $N = 10-100$, с использованием формулы (1) находим $G_0 = 400-4000$ Па, $G = G_0/3 = 133-1333$ Па.

Для ПЭО, изученного в работе [1], имеем: $b_1 = 0,72 \cdot 10^{-7}$ см, $N_{01} = 4,95 \cdot 10^4$, $\xi_p = \xi_1 N_{01} = 3 \cdot 10^{-6}$ г/с, при $T = 293$ К $\tau_B = 0,64 \cdot 10^{-3}$ с, $\xi_1 = 0,61 \cdot 10^{-10}$ г/с, для 6%-ного раствора $c = 0,903 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ и при $N = 10-100$ $G_0 = 1095-10950$ Па, а $G = 365-3650$ Па.

Предсказываемые с использованием молекулярных параметров значения G по порядку величины при $N = 10$ совпадают с оценками G на основе экспериментальных данных [1]. Для времени релаксации τ_B , соответствующего θ , введенному в работе [1], получены заниженные значения. Это неудивительно, если учесть, что в расчете использовано значение коэффи-

циента сопротивления сегмента Куна для случая трения о растворитель (в разбавленном растворе) $\xi_1 \sim 10^{-10} - 10^{-9}$ г/с. В случае концентрированных систем величина ξ_1 определяется взаимодействием макромолекул полимера друг с другом, и по оценке работы [11] $\xi_1 \sim 10^{-7}$ г/с. Если соответственно этому увеличить ξ_1 на два порядка при вычислении τ_B с использованием формулы (1), получим для раствора ПАА $\tau_B \approx 0,6$ с, а для ПЭО $\tau_B \approx 0,06$ с, что значительно лучше согласуется с экспериментальными значениями времени релаксации.

Отметим также, что в экспериментах [1] время растяжения t_0 было порядка τ_B (время хода активного захвата составляло $\sim 0,1 - 0,2$ с).

Качественный анализ и сделанные оценки, приведенные выше, позволяют заключить, что в экспериментах работы [1] скорости растяжения $\dot{\gamma} \sim \tau_B^{-1}$, а время наблюдения $t_0 \sim \tau_B$. Этому случаю отвечают следующие реологические определяющие соотношения [3, 4]:

$$\frac{d\tau}{dt} = \nabla \mathbf{v} \cdot \tau + \tau \cdot \nabla \mathbf{v}^T + \frac{2}{3} G_0 \mathbf{D} - \frac{1}{\tau_B} \{ \tau - G_0 [\mathbf{G}(0, t) - \mathbf{I} / 3] \}$$

$$Q(0, t) = \int \frac{d^2 \mathbf{u}_0}{4\pi} \frac{[\mathbf{F}_0(t) \cdot \mathbf{u}_0] [\mathbf{F}_0(t) \cdot \mathbf{u}_0]}{| \mathbf{F}_0(t) \cdot \mathbf{u}_0 |^2} \quad (2)$$

Здесь τ — девиатор тензора напряжений; $\nabla \mathbf{v}$ — тензор-градиент скорости; \mathbf{D} — тензор скоростей деформаций; $\mathbf{F}_0(t)$ — тензор-градиент деформации от момента начала течения $t=0$ до актуального момента времени t ; \mathbf{I} — тензорная единица; \mathbf{u}_0 — случайным образом ориентированный в пространстве орт.

Для релаксации напряжений после деформации с $\dot{\gamma} \sim \tau_B^{-1}$, наблюдаемой в течение времени $t_{01} \geq \tau_B$ (допустимо даже $t_{01} \geq \tau_C \gg \tau_B$), в работах [3, 4] получено следующее выражение:

$$\tau(t) = \tau_2(t_1) \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau_C}\right) + [\tau(t_1) - \tau_2(t_1)] \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau_B}\right) \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau_C}\right), \quad (3)$$

где t_1 — момент прекращения деформации; $t \geq t_1$; τ_2 — напряжения, обусловленные неравновесностью системы точек зацеплений макромолекулы.

Соотношение (3) позволяет проследить в течение времени $t_{01} \sim \tau_C$ релаксацию напряжений после интенсивной деформации, точно «разрешив» и начальную стадию этого процесса при $t-t_1 \sim \tau_B$, когда имеет место быстрая релаксация растянутых цепей; при $t-t_1 \sim \tau_C \gg \tau_B$ релаксирует к равновесной конфигурации система точек зацеплений.

Общее выражение для тензора τ_2 имеет вид [3, 4]

$$\tau_2(t) = \frac{G_0}{\tau_C} \int_{-\infty}^t d\tau \exp\left(-\frac{t-\tau}{\tau_C}\right) \int \frac{d^2 \mathbf{u}_0}{4\pi} \left\{ \frac{[\mathbf{F}_\tau(t) \cdot \mathbf{u}_0] [\mathbf{F}_\tau(t) \cdot \mathbf{u}_0]}{| \mathbf{F}_\tau(t) \cdot \mathbf{u}_0 |^2} - \frac{\mathbf{I}}{3} \right\} \quad (4)$$

В случае кратковременной деформации с $t_0 \sim \tau_B$, как в экспериментах работы [1], соотношение (4) сводится к выражению

$$\tau_2(t) = G_0 \left[Q(0, t) - \frac{\mathbf{I}}{3} \right], \quad (5)$$

что учитывается в формуле (2).

В дальнейших расчетах соотношение (3) использовалось совместно с формулой (5) при $t=t_1$.

Сдвиговые эксперименты с жидкостями, использованными в работе [1], были проведены в работе [2] в диапазоне скоростей сдвига $10^{-1} \text{ с}^{-1} \ll \dot{\gamma} \ll 10^2 \text{ с}^{-1}$. Этот диапазон отвечает в основном скоростям сдвига $\dot{\gamma} \sim \tau_B^{-1}$; лишь значения вблизи его нижней границы попадают в область перекрытия $\dot{\gamma} \sim \tau_C^{-1}$ и $\dot{\gamma} \sim \tau_B^{-1}$. Поэтому для описания сдвиговых экспериментов, выполненных в работе [2], необходимо использовать следующее опреде-

ляющее соотношение [3, 4]:

$$\frac{d\tau}{dt} = \nabla \mathbf{v} \cdot \tau + \tau \cdot \nabla \mathbf{v}^T + \frac{2}{3} G_0 \mathbf{D} - \frac{1}{\tau_B} (\tau - \tau_2) - \frac{\tau}{\tau_C}, \quad (6)$$

где τ_2 удовлетворяет соотношению (4).

Соотношение (6) отвечает случаю, когда $\dot{\gamma} \sim \tau_B^{-1}$, а время наблюдения t_0 любое (соотношение (2) — его частный случай при $t_0 \sim \tau_B$). Поэтому соотношение (6) пригодно для описания интенсивных сдвиговых течений вплоть до выхода на стационарный режим. Соотношение (6) можно использовать и на нижней границе диапазона экспериментальных значений скоростей сдвига в работе [2].

При интенсивном одноосном растяжении компоненты тензора τ_2 малы в сравнении с компонентами тензора τ . Соответственно при кратковременном интенсивном растяжении реологические определяющие соотношения (2) или (6) будут давать результаты, близкие к результатам, получаемым с использованием максвелловской модели

$$\frac{d\tau}{dt} = \nabla \mathbf{v} \cdot \tau + \tau \cdot \nabla \mathbf{v}^T + \frac{2}{3} G_0 \mathbf{D} - \frac{\tau}{\tau_B} \quad (7)$$

Тем самым устанавливается связь модуля упругости G , введенного в работе [1], с реологическими параметрами определяющего соотношения настоящей работы

$$G = \frac{G_0}{3}, \quad \theta = \tau_B \quad (8)$$

Если сопоставлять соотношения (4), (6) с максвелловской моделью работы [1] при сдвиге, то необходимо использовать выражения для вязкости при нулевой скорости сдвига $\mu_0 = G_0 \tau_C / 5$ и $\mu_0 = G \theta$ соответственно. Отсюда при $\theta = \tau_C$ получаем $G = G_0 / 5$. Естественно, максвелловская модель неспособна описать сдвиг и растяжение с одним и тем же набором реологических параметров. Кроме того, использование максвелловской модели для описания сдвигового течения вообще некорректно, так как компоненты τ_2 соизмеримы с компонентами τ при сдвиге.

Перейдем к теоретическому рассмотрению одноосного растяжения с постоянной скоростью движения захвата, когда длина l цилиндрического образца, растягиваемого вдоль его оси, возрастает по закону

$$\frac{dl}{dt''} = v_0 = \text{const}, \quad t'' > 0$$

$$t'' = 0, \quad l = l_0$$

Матрица тензора $\nabla \mathbf{v}$ имеет вид

$$\nabla \mathbf{v} = \begin{pmatrix} -\frac{\dot{\gamma}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\dot{\gamma}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\gamma} \end{pmatrix},$$

а скорость деформации $\dot{\gamma} = (dl/dt'')/l$ равна

$$\dot{\gamma} = \begin{cases} 0, & t'' < 0 \\ \frac{v_0}{l_0 + v_0 t''} & t'' > 0, \end{cases}$$

где v_0 — скорость движения захвата, l и l_0 — текущая и начальная длины образца, t'' — время.

Расчеты процесса растяжения велись с использованием соотношения (2). В зависимости для напряжения $\sigma_{zz}(t) = \tau_{zz}(t) - \tau_{xx}(t)$ (ось Ox нормальна продольной оси Oz и лежит в плоскости сечения образца), естественно, имеется максимум, поскольку $\dot{\gamma}$ убывает со временем. Положение этого максимума со временем определяется всего одним параметром — τ_b . После того как положение максимума зафиксировано, соответствующая ему величина продольного напряжения σ_{zz} изменяется пропорционально G_0 . С помощью такой процедуры время релаксации τ_b определялось в расчетах путем совмещения положения точки максимума на расчетной и экспериментальной кривых $\sigma_{zz}(\lambda)$ ($\lambda = l/l_0$) при концентрации полимера в растворе, равной 6% (для ПАА-АМФ, исследованного в работе [1], при концентрации 7%). Для остальных растворов того же полимера (с концентрациями 2 и 4%) время релаксации τ_b в силу формулы (1) сохранялось неизменным.

Величина G_0 определялась совмещением расчетной и экспериментальной величин σ_{zz} в точке максимума для раствора каждого из полимеров с концентрацией 6% (для ПАА-АМФ 7%). Для растворов каждого из полимеров с концентрациями 2 и 4% значение G_0 пересчитывали с использованием данных для 6%-ного раствора по зависимости $G_0 \sim c^2$. Определенные таким образом параметры растворов представлены в таблице в работе [1]. Полученные значения параметров по порядку величины согласуются с оценками, основанными на молекулярных характеристиках (при $N=10$), приведенными выше, и близки к величинам G и θ , определенным в работе [1], исходя из максвелловской модели.

Расчет процесса растяжения велся на основе соотношения (2). Результаты расчетов представлены совместно с экспериментальными данными на рис. 1 и 2 в работе [1]; в настоящей работе ниже даются ссылки на эти рисунки. Расчетные зависимости продольных напряжений σ_{zz} от степени удлинения представлены на рис. 1 в работе [1] штриховыми линиями и в целом удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, показанными сплошными линиями, в том числе и для растворов с концентрациями 2 и 4%, параметры которых определялись пересчетом.

В моменты, указанные на рис. 1 в работе [1] вертикальными черточками, растяжение в повторных экспериментах прекращалось и начиналась релаксация напряжений. От этих моментов отсчитывается время на рис. 2 в работе [1], где показаны теоретические (штриховые линии) и экспериментальные (сплошные линии) данные по релаксации напряжений. Расчет релаксации вели на основе соотношений (3) и (5). Точного совпадения экспериментального и теоретического значений σ_{zz} в моменты прекращения растяжения не получено, так как величина относительного удлинения λ , при котором прекращалась деформация, известна из эксперимента лишь со значительной погрешностью. Сравнение начальных наклонов теоретических и экспериментальных зависимостей $\lg \sigma_{zz} = f(t)$ на рис. 2 в работе [1] дает в целом удовлетворительный результат, что свидетельствует об адекватности теоретического описания механизма быстрой релаксации растянутых цепей.

Данные рис. 2 работы [1] отвечают времени наблюдения $t_{01} \sim \tau_b$, поэтому результаты расчетов представлены практически прямыми линиями; рептация диффузия и, следовательно, значение параметра N несущественны. Экспериментальные данные отклоняются от прямой приблизительно при $t \sim \tau_b$, когда напряжения заметно отрелаксировали и точность измерений существенно снижается.

Расчет стационарных значений сдвиговой вязкости с использованием реологических определяющих соотношений (4) и (6) требует знания количества субцепей макромолекулы N . Для растворов с концентрациями 6–7% было использовано значение $N=10$, соответствующее приведенным ранее оценкам. Для растворов с концентрациями 2 и 4% величину N вычисляли с помощью зависимости $N \sim c$. Значения N , а также τ_b приведены в таблице работы [1]. Расчет занижает значение сдвиговой вязкости и предсказывает несколько более позднее начало аномального

падения вязкости с ростом $\dot{\gamma}$ [2]. Причиной этого, по-видимому, является некоторая неопределенность значений G_0 и τ_v , установленных в экспериментах с растяжением, и влияние полидисперсности исследованных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ентов В. М., Кордонский В. И., Прохоров И. В., Рожков А. Н., Торопов А. И., Шульман З. П., Ярин А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2486.
2. Ентов В. М., Кордонский В. И., Прохоров И. В., Рожков А. Н., Торопов А. И., Шульман З. П., Ярин А. Л. Препринт ИТМО АН БССР № 7. 1987. 46 с.
3. Ярин А. Л. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 4. С. 854.
4. Ярин А. Л. Препринт ИПМ АН СССР № 288. 1987. 66 с.
5. Doi M., Edwards S. F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 10. P. 1802.
6. Doi M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. № 5. P. 1005.
7. De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1974. V. 55. № 2. P. 572.
8. Evans K. E., Donald A. M. // Polymer. 1985. V. 26. № 1. P. 101.
9. Montfort J. P., Marin G., Monge Ph. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 2. P. 393.
10. Attane P., Pierrard J. M., Turrel G. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1985. V. 18. № 3. P. 295.
11. Roovers J. // Polymer J. 1986. V. 18. № 2. P. 153.

Институт проблем механики
АН СССР

Поступила в редакцию
15.VI.1987

THEORETICAL ANALYSIS OF STRONG UNIAXIAL STRETCHING OF CONCENTRATED POLYMER SYSTEMS WITH THE CONSTANT VELOCITY OF CLAMP MOTION

Yarin A. L.

Summary

Experimental results published earlier are analysed and explained in the framework of physical concepts of macromolecules dynamics in concentrated polymer systems. The calculation results coincide satisfactorily with experimental data.