

УДК 541.64:532 (77+135)

НЕЛИНЕЙНАЯ РЕООПТИКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

Волков В. С., Куличихин В. Г., Виноградов Г. В.

Представлена молекулярно-кинетическая теория ДЛП в процессе установившегося и неустановившегося течения концентрированных растворов и расплавов линейных полимеров при произвольной геометрии потока. Исходя из нелинейных уравнений динамики макромолекул с релаксирующим трением, получено реооптическое уравнение состояния с неафинной конвективной производной. Рассмотрена нелинейная оптическая релаксация при одноосном растяжении полимеров.

Все жидкости, в том числе полимерные, обнаруживают ДЛП в потоке. В неоднородном поле скоростей они становятся оптически анизотропными, приобретая свойства двухосного кристалла [1]. Особый интерес представляет изучение ДЛП при течении концентрированных растворов и расплавов полимеров [2, 3]. Сопоставление реологических и динамооптических параметров дает возможность судить об ориентации структурных элементов и характере взаимодействия макромолекул. При этом главными задачами являются получение новой информации о структуре и свойствах полимеров и установление связи между их оптическими и релаксационными характеристиками.

Описание реооптических свойств вязкоупругих жидкостей сводится к установлению определяющих соотношений между тензором преломления и тензорами напряжений и скоростей деформации, которые в общем случае являются нелинейными функционалами. При изучении динамооптических явлений возможны два подхода: феноменологический (макроскопический) и молекулярно-кинетический (микроскопический). В большинстве ситуаций они дополняют друг друга. Феноменологический подход [4] описывает явление в наиболее общем виде и устанавливает основные закономерности, не раскрывая его механизма. Микроскопический подход исходит из модельных представлений о строении вещества и требует знания характера движения на молекулярном уровне. Молекулярно-кинетические методы позволяют найти времена релаксации и через них вычислить различные реооптические характеристики исследуемых систем. Если для разбавленных растворов полимеров молекулярная теория динамического ДЛП хорошо разработана [5], то для концентрированных полимерных систем в этой области имеются лишь качественные соображения.

В настоящей работе получено реооптическое уравнение состояния концентрированных растворов и расплавов полимеров, исходя из нелинейных уравнений динамики макромолекул с релаксирующим трением [6, 7]. В качестве примера применимости подхода рассмотрена нелинейная оптическая релаксация в полимерах при одноосном растяжении.

Динамика макромолекул с релаксирующим трением. Динамическое ДЛП, наблюдаемое при течении полимеров, тесно связано с неравновесной броуновской динамикой их макромолекул. Согласно теории релаксирующего взаимодействия [6, 7], крупномасштабные движения отдельных макромолекул в концентрированных растворах и расплавах полимеров описываются нелинейными стохастическими уравнениями вида

$$\frac{dr_i^\alpha}{dt} = u_i^\alpha, \quad \alpha = [0, N] \quad (1)$$

$$m \frac{du_i^\alpha}{dt} = F_i^{1\alpha} + F_i^{2\alpha} + K_i^\alpha + \Phi_i^\alpha$$

$$\tau \frac{D}{Dt} F_i^{1\alpha} + F_i^{1\alpha} = -\zeta B (u_i^\alpha - v_{il} r_l^\alpha) \quad (2)$$

$$\tau \frac{D}{Dt} F_i^{2\alpha} + F_i^{2\alpha} = -\zeta E (u_i^\alpha - \omega_{il} r_l^\alpha)$$

В рассматриваемой теории макромолекула моделируется линейной цепочкой $N+1$ упругосвязанных броуновских частиц. r^α и u^α – соответственно радиус-вектор и скорость α -й частицы, а m – ее масса, v_{il} – градиент скорости, ω_{il} – тензор вихря.

Релаксационный характер взаимодействия макромолекулы с вязкоупругим окружением описывается уравнениями (2). Силы $F_i^{1\alpha}$ и $F_i^{2\alpha}$ характеризуют вязкоупругие сопротивления, которые встречает макромолекула со стороны соседей при поступательном движении и макроскопическом изменении своей формы (деформации) соответственно. Введение релаксирующего взаимодействия $F^{2\alpha}$, учитывающего в рамках приближения среднего поля кооперативные эффекты движения ансамбля макромолекул полимера, приводит к принципиально новым предсказаниям относительно их релаксационных свойств. В полимерах большой ММ теоретически были обнаружены [6] супермедленные релаксационные процессы с характерным временем релаксации $\tau_i \sim M^{4/4}$. Имеются также экспериментальные данные, указывающие на их существование.

Масштаб движений макромолекулы задается мономерным коэффициентом сопротивления ζ . Параметры $B = \zeta_1/\zeta$ и $E = \zeta_2/\zeta$ характеризуют увеличение трения, обусловленное коррелированностью движения макромолекул полимера. τ – характерное время релаксации окружения пробной макромолекулы. Величины $B \sim M^{2/4}$, $E \sim M^{2/4}$ и $\tau \sim M^{3/4}$, естественно, зависят от ММ полимера и строения (жесткости) макромолекул.

$DF_i^{\alpha\alpha}/Dt = dF_i^{\alpha\alpha}/dt - \omega_{il} F_l^{\alpha\alpha}$ – векторная яуманновская производная, обеспечивающая инвариантность сил относительно системы отсчета. На частицы модельной цепочки действуют также внутримолекулярные энтропийные силы $K_i^\alpha = -\dot{\Theta} A_{\alpha\gamma} r_l^\gamma$ с силовой матрицей Рауза A и гауссовы случайные силы Φ_i^α , обусловленные тепловым движением в окружающей среде.

Введение в уравнения динамики макромолекулы релаксирующего сопротивления приводит к принципиальным трудностям, связанным с тем, что движение макромолекулы становится немарковским случайным процессом и известный аппарат уравнений типа Фоккера – Планка оказывается неприменимым. Статистическое описание немарковского случайногопроцесса удается осуществить путем расширения понятия «состояние системы» [6, 7]. С помощью этого приема можно свести немарковский случайный процесс к марковскому. В отличие от классической теории броуновского движения, функция распределения последнего зависит от ускорений \ddot{r}_i^α броуновских частиц [8]. В результате для статистических характеристик движения макромолекул в безынерционном приближении получаем уравнение [6, 7]

$$\tau_\alpha \frac{D}{Dt} x_{ik}^\alpha - \tau_\alpha * (\gamma_{il} x_{lk}^\alpha + \gamma_{kl} x_{li}^\alpha) = - \left(x_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) \quad (3)$$

Здесь

$$x_{ik}^\alpha = \langle \rho_i^\alpha(t) \rho_k^\alpha(t) \rangle / \langle \rho^\alpha \rho^\alpha \rangle_0, \quad \langle \rho^\alpha \rho^\alpha \rangle_0 = 3T/\Theta \lambda_\alpha$$

– безразмерные моменты нормальных координат второго порядка, а

$$\frac{D}{Dt} x_{ik}^\alpha = \frac{d}{dt} x_{ik}^\alpha - \omega_{il} x_{lk}^\alpha - \omega_{kl} x_{li}^\alpha$$

— тензорная яуманновская производная. Времена релаксации имеют вид

$$\tau_\alpha = \tau/2 + (E+B) \tau_\alpha^R, \quad \tau_\alpha^* = B \tau_\alpha^R, \quad (4)$$

где $\tau_\alpha^R = \zeta/2\lambda_\alpha$ — времена релаксации в известной модели Каргина — Слонимского — Рауза.

Реооптическое уравнение состояния. Оптические свойства немагнитной полимерной жидкости, рассматриваемой при движении как идеальный анизотропный диэлектрик, полностью описываются диэлектрическим тензором. При изучении динамооптических явлений оказывается более предпочтительным тензор преломления [4]. Его собственные векторы определяют главные оси преломления, а собственные значения совпадают с главными показателями преломления. Наведенная оптическая анизотропия особенно интересна в случае концентрированных растворов и расплавов полимеров высокой ММ. Тензор преломления непосредственно связан с анизотропной поляризуемостью макромолекул. Определим его в рамках модели субцепей [10]. Тензор поляризуемости α -й субцепи имеет вид

$$v_{ik}^\alpha = v_\perp^\alpha \delta_{ik} + (v_\parallel^\alpha - v_\perp^\alpha) e_i^\alpha e_k^\alpha,$$

где e_i^α — косинус угла между α -й субцепью и i -й осью лабораторной системы координат. Согласно работе [9], продольная v_\parallel^α и поперечная v_\perp^α поляризуемость α -й субцепи определяются формулами

$$v_\parallel^\alpha = z \frac{\alpha_\parallel + 2\alpha_\perp}{3} + \frac{2}{5} (\alpha_\parallel - \alpha_\perp) \frac{h_\alpha^2}{zb^2}$$

$$v_\perp^\alpha = z \frac{\alpha_\parallel + 2\alpha_\perp}{3} - \frac{1}{5} (\alpha_\parallel - \alpha_\perp) \frac{h_\alpha^2}{zb^2}$$

Здесь α_\parallel и α_\perp — продольная и поперечная поляризуемость сегментов субцепи, z — их количество, b — длина. h^α — вектор, соединяющий концы α -й субцепи. Ограничимся случаем, когда можно пренебречь оптическим взаимодействием между субцепями, т. е. анизотропией формы. В этом случае макромолекула обладает только собственной анизотропией и ее поляризуемость равна сумме поляризуемостей отдельных субцепей. Среднее значение поляризуемости макромолекулы тогда выражается тензором

$$p_{ik} = Nz\bar{\alpha}\delta_{ik} + \frac{3}{5} (\alpha_\parallel - \alpha_\perp) \sum_{\alpha=1}^N \left(\langle e_i^\alpha e_k^\alpha \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right)$$

Здесь $\bar{\alpha} = (\alpha_\parallel + 2\alpha_\perp)/3$ — средняя поляризуемость сегментов субцепи. Тензор поляризуемости всей системы в нормальных координатах [11] имеет вид

$$P_{ik} = P_0 \delta_{ik} + \frac{3}{5} (\alpha_\parallel - \alpha_\perp) n \sum_{\alpha=1}^N \left(x_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right),$$

где n — количество макромолекул в единице объема, а P_0 — поляризуемость неподвижной системы. Вводя парциальные тензоры поляризуемости $P_{ik}^\alpha = 3(x_{ik}^\alpha - \delta_{ik}/3)$ и используя уравнение для статистических характеристик движения макромолекулы (3), получаем реооптическое уравнение

$$P_{ik} = P_0 \delta_{ik} + \frac{1}{5} (\alpha_\parallel - \alpha_\perp) n \sum_{\alpha=1}^N P_{ik}^\alpha \quad (5)$$

$$\tau_\alpha \frac{D}{Dt} P_{ik}^\alpha - \tau_\alpha^* (\gamma_{il} P_{ik}^\alpha + \gamma_{kl} P_{li}^\alpha) + P_{ik}^\alpha = 2\tau_\alpha^* \gamma_{ik}$$

Оно позволяет вычислить тензор поляризуемости концентрированных растворов и расплавов полимеров в произвольном поле скоростей.

Поляризуемость различна в различных направлениях. В наиболее общем случае имеем три главных поляризуемости, которые связаны с тремя главными показателями преломления соотношениями Лоренц – Лоренца. При этом существует простая связь между тензором преломления и поляризуемости

$$\frac{n_{ik} - n_0 \delta_{ik}}{P_{ik} - P_0 \delta_{ik}} = \frac{2\pi (\bar{n}^2 + 2)^2}{9\bar{n}}$$

Реооптическое уравнение концентрированных растворов и расплавов полимеров в терминах тензора преломления в области медленных релаксационных процессов имеет вид

$$n_{ik} = n_0 \delta_{ik} + nC \sum_{\alpha=1}^N n_{ik}^{\alpha}$$

$$\tau_{\alpha} \frac{D}{Dt} n_{ik}^{\alpha} - \tau_{\alpha}^* (\gamma_{il} n_{ik}^{\alpha} + \gamma_{kl} n_{li}^{\alpha}) + n_{ik}^{\alpha} = 2\tau_{\alpha}^* \gamma_{ik}, \quad (6)$$

где оптическая постоянная

$$C = \frac{2\pi}{45} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}).$$

В пределе малых скоростей деформации γ_{ik} из формулы (6) получаем определяющее уравнение линейной фотовязкоупругости

$$n_{ik} = n_0 \delta_{ik} + 2 \int_{-\infty}^t G_N(t-s) \gamma_{ik}(s) ds$$

с модулем оптической релаксации

$$G_N(t) = nC \sum_{\alpha=1}^N \frac{\tau_{\alpha}^*}{\tau_{\alpha}} e^{-t/\tau_{\alpha}} \quad (7)$$

Отметим, что для модели Каргина – Слонимского – Рауза [10], в которой вместо макромолекул окружения вводится вязкая среда, $\tau_{\alpha} = \tau_{\alpha}^* = \tau_{\alpha}^R$. В данном случае из уравнений (4) и (6) имеем реооптическое уравнение состояния

$$n_{ik} = n_0 \delta_{ik} + nC \sum_{\alpha=1}^N n_{ik}^{\alpha}, \quad \tau_{\alpha}^R \frac{\Delta n_{ik}^{\alpha}}{\Delta t} + n_{ik}^{\alpha} = 2\tau_{\alpha}^R \gamma_{ik}$$

с афинной конвективной производной $\Delta n_{ik}^{\alpha}/\Delta t = dn_{ik}^{\alpha}/dt - v_{il} n_{ik}^{\alpha} - v_{kl} n_{li}^{\alpha}$. Это уравнение эквивалентно интегральному реооптическому уравнению состояния, полученному Лоджем в рамках сеточной теории ДЛП [12]. Оптические аналоги вискозиметрических функций концентрированных растворов и расплавов полимеров, согласно уравнению Лоджа, не зависят от скорости сдвига, что противоречит экспериментальным данным [2, 3]. Введение вместо макромолекул окружения вязкоупругой (релаксирующей) среды устраняет этот недостаток и приводит к нелинейному реооптическому уравнению с неафинной тензорной производной.

Сопоставление реооптического уравнения состояния (6) и ранее полученного реологического уравнения состояния [6, 7] указывает на ограниченный характер динамооптического закона Максвелла, устанавливающего линейную связь между приложенным напряжением и ДЛП для концентрированных растворов и расплавов полимеров. Согласно представленной теории, линейное соотношение имеет место лишь в длиновременной области, связанной с самыми медленными релаксационными процессами. На ограниченный характер линейного закона Максвелла для полимерных жидкостей также указывают имеющиеся в литературе экспериментальные данные [13].

Нелинейная оптическая релаксация при одноосном растяжении. Рассмотрим случай одноосного растяжения, когда деформация изменяется со временем ступенчато

$$\varepsilon(t) = \lambda H(t),$$

где λ – степень растяжения, а $H(t)$ – единичная ступенчатая функция. В этом случае ненулевые компоненты тензора градиента скорости имеют вид

$$v_{11}(t) = \dot{\varepsilon}(t) = \lambda \delta(t), \quad v_{22}(t) = v_{33}(t) = -v_{11}(t)/2$$

Здесь $\delta(t)$ – дельта-функция Дирака. Реооптическое уравнение соотношения (6) в условиях одноступенчатой релаксации приводит к следующей зависимости ДЛП $\Delta n = n_{11} - n_{22}$ от степени растяжения:

$$\Delta n(t, \lambda) = nC \sum_{\alpha=1}^N e^{-t/\tau_{\alpha}} (\lambda^{2a_{\alpha}} - \lambda^{-a_{\alpha}}), \quad (8)$$

где введено обозначение

$$a_{\alpha} = \frac{\tau_{\alpha}^*}{\tau_{\alpha}} = \frac{1}{1 + \Psi + \chi \alpha^2}$$

Параметры $\Psi = E/B$ и $\chi = \tau/2B\tau_i^R$ характеризуют вязкоупругое взаимодействие макромолекул с окружающей средой.

В пределе очень малых деформаций $\varepsilon = \lambda - 1$, соответствующих области линейной фотовязкоупругости, из формулы (8) имеем

$$\Delta n = E_N(t)(\lambda - 1)$$

Таким образом, ДЛП здесь прямо связано с модулем оптической релаксации $E_N(t) = 3G_N(t)$. Согласно ранее полученному реологическому уравнению состояния [6, 7], модуль механической релаксации $E(t)$ при растяжении в области линейной вязкоупругости имеет вид

$$\frac{E(t)}{3nT} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\tau_{\alpha}^*}{\tau_{\alpha}} \left[\left(1 - \frac{\tau_{\alpha}^E}{\tau} \frac{\tau_{\alpha}^B}{\tau_{\alpha} - \tau_{\alpha}^B} \right) e^{-t/\tau_{\alpha}} + \frac{\tau_{\alpha}^E}{\tau} \frac{\tau_{\alpha}}{\tau_{\alpha} - \tau_{\alpha}^B} e^{-t/\tau_{\alpha}^B} \right], \quad (9)$$

а времена релаксации τ_{α}^E и τ_{α}^B определяются следующим образом:

$$\tau_{\alpha}^E = E \tau_{\alpha}^R, \quad \tau_{\alpha}^{B-1} = \tau^{-1} + (2\tau_{\alpha})^{-1}$$

В самосогласованном варианте теории, т. е. при значениях параметров $\Psi \geq 20$ и $\chi \sim 10^{-2} - 10^{-1}$, характерных для полимеров большой ММ,

$$\tau_{\alpha}^B = \tau, \quad \tau_{\alpha} = \Psi B \tau_{\alpha}^R$$

Результаты расчетов модуля механической и оптической релаксации представлены на рис. 1. Модуль релаксации $E(t)$ характеризует поведение рассматриваемых полимерных систем при длительных механических воздействиях, и его оценка имеет большое практическое значение. Он также служит чувствительным индикатором форм молекулярной подвижности, связанных с большими временами релаксации. Очень резкий выход на плато $E(t)$, наличие которого характерно для полимеров с узким ММР и высокой ММ, определяется практически одним временем релаксации $\tau = 2B\chi\tau_i^R \sim M^{3/4}$. Супермедленные релаксационные процессы $\tau_{\alpha} = \tau_i/\alpha^2$, $\tau_i \sim M^{1/4}$ проявляются в виде нового релаксационного перехода в области резкого падения модуля релаксации.

Модуль оптической релаксации $E_N(t)$ оказывается более чувствительным к супермедленным релаксационным процессам $\tau_{\alpha} \sim M^{1/4}$, доминирующими как в области больших, так и средних времен. Медленные релаксационные процессы $\tau \sim M^{3/4}$ в этих областях оптической релаксации не проявляются. Из формул (7) и (9) следует, что отношение ДЛП к напряжению при одноосном растяжении в области линейной вязкоупругости не зависит от времени в процессе релаксации только в ко-

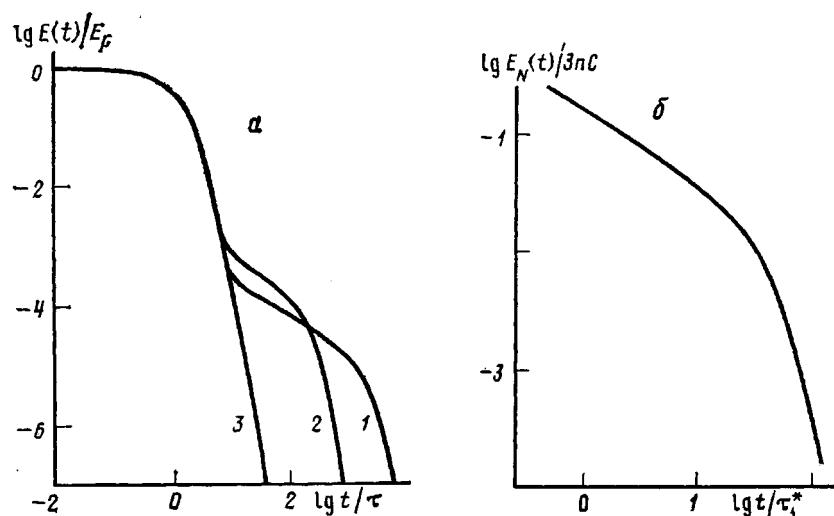


Рис. 1

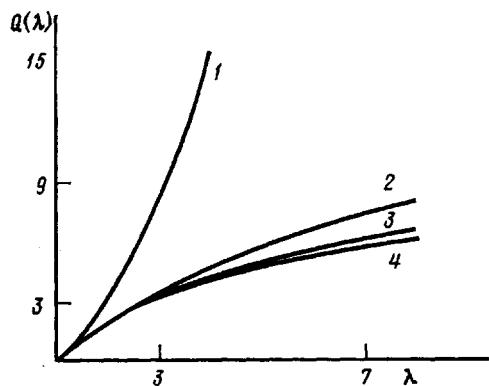


Рис. 2

нечной длинновременной зоне, связанной с супермедленными релаксационными процессами.

Закон нелинейной релаксации двулучепреломления (8) в самосогласованном случае имеет вид

$$\Delta n = G_N(t)Q(\lambda)$$

Нелинейная мера деформации $Q(\lambda)$ определяется следующим образом:

$$Q(\lambda) = \Psi(\lambda^{2/\Psi} - \lambda^{-1/\Psi})$$

ДЛП проявляет признаки насыщения с увеличением степени растяжения. Этот вывод соответствует экспериментальным наблюдениям.

Отметим, что универсальный параметр Ψ не зависит от ММ полимера и характеризует только его природу. Следовательно, согласно изложенной теории для разных полимеров, ДЛП может зависеть от деформации различным образом. На рис. 2 представлена нелинейная мера деформации при различных значениях параметра Ψ . Частичный случай $\Psi=1$ соответствует результату, полученному Ридом [14] на основе модели Каргина — Слонимского — Рауза. К такому же результату приводит феноменологическая модель Максвелла с верхней конвективной производной [15]. В другом крайнем случае $\Psi \gg 1$ имеем меру деформации коротационной модели Максвелла $Q(\lambda) = 3 \ln \lambda$. Подобие кривых релаксации ДЛП при различных удлинениях экспериментально наблюдается лишь в ограниченном интервале времен, связанном с конечной зоной. В области средних времен факторизация ДЛП невозможна [16,

Рис. 1. Приведенный модуль механической (а) и оптической релаксации (б). Зависимости $E(t)$ построены при значениях параметров $\Psi = -20$ и $\chi = 0,01$ (1) и 0,1 (2), а также $\Psi \gg 1$ (3). E_p — значение модуля на плато

Рис. 3. Нелинейные меры деформации при одноосном растяжении согласно сеточной теории Лоджа (1), теории релаксирующего взаимодействия с $\Psi = 5$ (2) или 20 (3); 4 — коротационная мера

17]. Это обусловлено тем, что при больших удлинениях и средних временах становится существенным также вклад в ДЛП быстрых релаксационных процессов, характеризуемых временами релаксации Каргина — Слонимского — Рауза.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ландau Л. Д., Либшиц Е. М.* Электродинамика сплошных сред. 2-е изд. М., 1982. С. 469.
2. *Wales J. L. S.* The Application of Flow Birefringence to Rheological Studies of Polymer Melts. Delf, 1976.
3. *Janeschitz-Kriegel H.* Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence. N. Y., 1983.
4. *Coleman B. D., Dill E. H., Toupin R. A.* // Arch. Rational Mech. Anal. 1970. V. 39. № 5. P. 358.
5. *Гоглиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е.* Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986. С. 191.
6. *Волков В. С.* Международная конференция по каучуку и резине. Препринт А67. М., 1984.
7. *Volkov V. S., Vinogradov G. V.* // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1985. V. 18. № 2. P. 163.
8. *Volkov V. S., Vinogradov G. V.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1986. V. 24. № 9. P. 2073.
9. *Kuhn W., Grün F.* // Kolloid Z. 1942. V. 101. № 2. P. 248.
10. *Каргин В. А., Слонимский Г. Л.* // Докл. АН СССР. 1948. Т. 62. № 2. С. 239.
11. *Zimm B. H.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. № 2. P. 269.
12. *Lodge A. S.* // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. № 1. P. 120.
13. *Talbott W. H., Goddard J. D.* // Rheol. Acta. 1979. V. 18. № 4. P. 505.
14. *Read B. E.* // Polymer. 1962. V. 3. № 1. P. 143.
15. *Larson R. G.* // J. Rheology. 1983. V. 27. № 5. P. 475.
16. *Noordemeer J., Ferry J. D.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 3. P. 509.
17. *Zang Y. H., Muller R., Froelich D.* // Polymer. 1986. V. 27. № 1. P. 61.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
6.IV.1987

NONLINEAR RHEOOPTICS OF CONCENTRATED POLYMER SOLUTIONS AND MELTS

Volkov V. S., Kulichikhin V. G., Vinogradov G. V.

Summary

Molecular-kinetic theory of birefringence in the course of steady and unsteady flow of concentrated solutions and melts of linear polymers has been developed for arbitrary geometry of a flow. From nonlinear equations of dynamics of macromolecules with relaxing friction the rheooptic equation of the state with nonaffinic convective derivative has been derived. The nonlinear optical relaxation under uniaxial stretching of polymers is discussed.