

УДК 541(24+64):532.135

ЗАВИСИМОСТЬ НЬЮТОНОВСКОЙ ВЯЗКОСТИ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ЕЕ ИЗМЕНЕНИЯ

© 1994 г. Ю. И. Матвеев, А. А. Аскадский

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 08.10.93 г.

На основании работ Эдвардса-Дои получены аналитические зависимости наибольшей ньютоновской вязкости η_0 от ММ полимера в широком диапазоне ММ от M_e до M_c , где M_e – ММ цепи, начиная с которой на реологические характеристики цепи начинает влиять рептационное движение; M_c – ММ цепи, начиная с которой температура стеклования перестает зависеть от ММ. Предложенный подход позволяет описать зависимость η_0 от M/M_e в области $1 \leq M/M_e \leq 5$. Предложена аддитивная схема для определения M_e в зависимости от химического строения полимера.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, рептационная модель Дои-Эдвардса позволила существенно продвинуться в реологии концентрированных растворов и расплавов полимеров. Уже в первых работах Дои-Эдвардса [1] для ньютоновской вязкости η_0 был получен закон

$$\eta_0 \sim (M/M_e)^3 \text{ при } M \geq M_e, \quad (1)$$

где M – ММ полимерной цепи, M_e – ММ, начиная с которого физические зацепления между цепями оказывают влияние на молекулярное движение данной цепи.

Эта формула получена с учетом только рептационных движений в цепи. В дальнейшем Дои [2] с учетом флуктуаций контура трубы, в которой происходит рептационное движение, удалось уточнить зависимость (1) для $M/M_e \gg 1$. Найденное им выражение вида

$$\eta_0 \sim (M/M_e)^3 \left[1 - 1.47 \left(\frac{M_e}{M} \right)^{0.5} \right]^3 \quad (2)$$

позволило описать зависимость η_0 от M/M_e при $M/M_e \gg 1$. Однако выражение (2) в области значений $M/M_e < 20$ дает резкое расхождение с экспериментальными данными [2].

Более тщательный учет флуктуаций контура трубы позволил Лину [3, 4] получить выражение

$$\eta_0 \sim \left(\frac{M}{M_e} \right)^3 \left\{ \left[1 - \left(\frac{M_e}{M} \right)^{0.5} \right]^3 + \frac{1}{3} \left(\frac{M_e}{M} \right)^{1.5} \right\}, \quad (3)$$

которое описывает поведение η_0 до $M/M_e \sim 5$ или даже 1, если в каждой из этих областей корректировать значение M_e .

Как видно из работы Лина [3], Дои недостаточно использовал возможности теории. Более того, как это будет показано ниже, если до конца провести суммирование в соответствующих выражениях, полученных в работе [5], то можно в рамках Дои-Эдвардса [6] получить зависимость $\eta_0 = f(M/M_e)$, хорошо описывающую экспериментальные данные во всей области изменения M/M_e , т.е. от единицы до сколь угодно большого значения (в области, предшествующей разрыву цепей при сдвиге).

В работе [10] было показано, что для расчетной оценки температуры стеклования полимеров в области $M_e < M < M_c$ необходимо учитывать не только химическое строение повторяющегося звена полимера, но и его вязкость, зависящую от ММ.

Получение надежных аналитических зависимостей вязкости от ММ особенно важно для белков при определении температуры стеклования расчетным путем (специфика белков такова, что многие из них в отличие от синтетических полимеров имеют ММ в области $M_e < M < M_c$).

В синтетических же полимерах в отличие от белковых макромолекул имеется как правило широкое ММР. Наличие низкомолекулярных фракций приводит к изменению температуры стеклования системы и ее спектров времен релаксации. Таким образом, для белков, как и для синтетических полимеров, существенную роль играют зацепления между цепями (трактовка понятия "зашепление" дана ниже). В силу того, что ММ белковых макромолекул недостаточно велики, зацепления оказывают влияние на температуру стеклования. В этом смысле белки занимают особое положение среди ВМС. Расчеты температур стеклования белков [7] стали возможны после

того, как была создана теория Дои-Эдвардса. Учет степени полимеризации также важен для многих теплостойких полимеров (например, полиарилатов и т.д.), которые из-за низкой степени полимеризации $N < N_c$, где N_c – критическая степень полимеризации, не имеют высокоэластического состояния и при нагревании переходят сразу в вязкотекущее состояние.

Цель настоящей работы заключается в том, чтобы получить аналитическое выражение, позволяющее описать зависимость ньютоновской вязкости во всем диапазоне изменения молекулярных масс $M_e \leq M \leq M_c$.

ТЕОРИЯ

Запишем, согласно работам [2, 5], выражение для релаксационного модуля сдвига

$$G(t) = \frac{4nkTL}{5a} \mu_A(t) \mu_B(t) \mu_C(t). \quad (4)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \mu_A &= 1 + \sum_{p=1}^{N_e} \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_A}\right), \\ \mu_B &= \sum_{p=1}^{N_0} \frac{8}{\pi^2 p^2} \left\{ 1 + [\alpha(E) - 1] \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_B}\right) \right\}, \quad (5) \\ \mu_C &= \sum_{n=1}^{N_0} \frac{8}{\pi^2 n^2} \exp\left(-\frac{tn^2}{\tau_C}\right), \end{aligned}$$

где τ_A , τ_B , τ_C – времена релаксации для движений разных типов, τ_A – время релаксации линейной цепи между соседними зацеплениями, τ_B – максимальное время релаксации всей цепи, τ_C – время репрессии движения цепи.

В соответствии с работой [5] выражение (5) можно записать как

$$\mu_B = 1 + [\alpha(E) - 1] \sum_{p=1}^{N_0} \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_B}\right) \quad (6)$$

($\alpha(E)$ – функция преобразования элемента длины цепи (аффинор), которая зависит от кратности вытяжки). Тогда при переходе от суммирования к интегрированию из условия

$$\sum_{p=1}^{N_0} \frac{8}{\pi^2 p^2} = 1$$

можно записать

$$\sum_{p=1}^{N_0} \frac{8}{\pi^2 p^2} = \int_1^{N_0} \frac{dp}{p^2}. \quad (7)$$

Рассмотрим область таких времен t , когда $\mu_A(t) = 1$. С учетом выражения (6) запишем

$$\mu_B \mu_C = \mu_C + [\alpha(E) - 1] \mu'_B,$$

где

$$\mu'_B = \sum_{p,n} \frac{64}{\pi^4 p^2 n^2} \exp\left(-t\left(\frac{p^2}{\tau_B} + \frac{n^2}{\tau_C}\right)\right). \quad (8)$$

В дальнейшем нас будет интересовать наибольшая ньютоновская, или “нулевая” сдвиговая вязкость η_0 , которая, согласно работе [2], определяется как

$$\eta_0 = \int_0^\infty G(t) dt$$

и в нашем случае равна

$$\eta_0 = \frac{4nkTL_0}{5a} \left[(\alpha(E) - 1) \tau_B \sum_{p,n} \frac{64}{\pi^4 p^2 n^2} \frac{1}{p^2 + n^2 \tau_B} + \tau_C \sum_n \frac{8}{\pi^2 n^4} \right]. \quad (9)$$

Так как, согласно работе [5],

$$\tau_B = 2(N_0/N_e)^2 \tau_A, \quad \tau_C = 6\left(\frac{N_0}{N_e}\right)^3 \tau_A,$$

то

$$\tau_B/\tau_C = \frac{1}{3} N_e/N_0. \quad (10)$$

Вычислим теперь суммы, входящие в выражение (9) с учетом условия (10). В соответствии с переходом (7) запишем

$$\sum_{p=1}^{N_0} \frac{64}{\pi^4 p^2 n^2} \frac{1}{p^2 + \frac{1}{3} \frac{N_e}{N_0} n^2} \rightarrow \int_1^{N_0} \int_1^{N_0} \frac{1}{p^2 n^2} \frac{dp dn}{p^2 + \frac{1}{3} \frac{N_e}{N_0} n^2}.$$

Переходя к новым переменным $x = 1/p$ и $y = 1/n$, вычислим интеграл

$$\begin{aligned} \int_1^{N_0} \frac{y^2 dy}{y^2 + \frac{1}{3} \frac{N_e}{N_0} x^2} &= -1 + \left(\frac{1}{3} \frac{N_e}{N_0}\right)^{0.5} x \times \\ &\times \arctg \frac{\left(\frac{1}{3} \frac{N_e}{N_0}\right)^{0.5} x N_0}{\frac{1}{3} \frac{N_e}{N_0} x^2 + N_0}. \end{aligned} \quad (11)$$

Учитывая, что $\frac{1}{3N_0N_e}x^2 \ll 1$, интеграл (11) можно записать следующим образом:

$$\int_{-1}^{1/N_0} \frac{y^2 dy}{y^2 + \frac{1}{3N_0}x^2} \approx -1 + \left(\frac{1}{3N_0}\right)^{0.5} x \operatorname{arctg}\left(\frac{1}{3N_0}\right)^{0.5} x. \quad (12)$$

С учетом выражения (12) вычислим интеграл

$$\int_1^{1/N_0} \int_1^{1/N_0} \frac{x^2 y^2 dx dy}{y^2 + \frac{1}{3N_0}x^2} = \frac{7}{12} + \frac{1}{4} \left[\left(\frac{3N_0}{N_e}\right)^{1.5} - \left(\frac{1}{3N_0}\right)^{0.5} \right] \operatorname{arctg}\left(\frac{1}{3N_0}\right)^{0.5}. \quad (13)$$

Аналогичным образом можно вычислить сумму при τ_C , она соответственно будет равна

$$\sum_n \frac{8}{\pi^2 n^4} \rightarrow \int_1^{N_0} \frac{dn}{n^4} = \frac{1}{3}. \quad (14)$$

Подставляя найденные значения сумм (13) и (14) в выражение (9), получим

$$\eta_0 = \frac{4nkTL_0}{5a} \left[(\alpha(E) - 1) \left(\frac{7}{12} + \frac{1}{4} \left(\frac{3N_0}{N_e}\right)^{1.5} - \left(\frac{1}{3N_0}\right)^{0.5} \right) \operatorname{arctg}\left(\frac{1}{3N_0}\right)^{0.5} \right] \tau_B + \frac{1}{3} \tau_C. \quad (15)$$

Как было показано в работе [5], $\alpha(E)$ можно записать как

$$\alpha(E) = 1 + \frac{1}{3} \sum_\alpha \epsilon_{\alpha\alpha} + O(\epsilon^2),$$

где $\epsilon_{\alpha\alpha}$ – компоненты тензора деформации цепи.

Если полимер рассматривать как несжимаемый ($\sum_\alpha \epsilon_{\alpha\alpha} = 0$), то релаксационный процесс τ_B проявляется только в нелинейной области.

При учете объемной сжимаемости (что фактически и было сделано Лином) в виде $\frac{1}{3} \sum_\alpha \epsilon_{\alpha\alpha} = \frac{\delta L}{L_0} B$ (B – некоторая константа, которую можно найти из условия равенства вязкости, определяемой выражением (15), и Раузовской вязкости при $M = M_e$); флюктуации контура цепи будут вносить вклад в линейную вязкость. Но учет флюктуаций длины контура цепи приводит, согласно работе [2], к изменению коэффициента при τ_C , который

учтем с помощью константы C . Тогда выражение (15) можно записать как

$$\eta_0 = \frac{4nkTL_0}{15a} \tau_C \left[\frac{\delta L}{L_0} B \frac{7}{12} + \frac{1}{4} \left(\frac{3N_0}{N_e}\right)^{1.5} - \left(\frac{1}{3N_0}\right)^{0.5} \operatorname{arctg}\left(\frac{1}{3N_0}\right)^{0.5} \right] \frac{N_e}{N_0} + C. \quad (16)$$

В работе [2] рассматриваются флюктуации контурной длины $\tilde{L}(t)$, согласно которой величины флюктуаций $\delta L = \langle (\tilde{L}(t) - L)^2 \rangle^{1/2}$ и определяется из соотношения

$$\delta L \approx L(M_e/M)^{1/2}.$$

В той же работе отмечено, что средняя контурная длина цепи определяется так:

$$\langle \tilde{L}(t) \rangle = L.$$

Аналогичный смысл $L(t)$ имеет в работе [3]. Согласно этой работе, контурная длина цепи определяется теми же соотношениями.

Еще одно важное положение работы [3] заключается в том, что при времени t , равном времени корреляции флюктуаций $\delta L(t)$ и обозначенном как τ_B , часть трубки, которая еще находится в напряженном состоянии, уменьшается до длины L_0 . Далее в работе [3] выражение для $G(t)$ записывается в виде

$$G(t) = \frac{TL}{5a} (B\mu_B(t/\tau_B) + C\mu_C(t/\tau_C)),$$

$$\text{где } B = \frac{\delta L}{L} = \left(\frac{M_e}{M}\right)^{0.5}.$$

Так как, согласно работам [2] и [3],

$$\frac{\delta L}{L_0} = \left(\frac{M_e}{M}\right)^{0.5}, \quad C \sim [1 - 1.47(M_e/M)^{0.5}]^3$$

и учитывая, что $N_e/N_0 = M_e/M$, выражение (16) окончательно можно записать в следующем виде:

$$\eta_0 = \frac{\rho RT\pi^2}{15} KM_e \left(\frac{M}{M_e}\right)^3 \left[1.28 f_L \left(\frac{M}{M_e}\right) + f_P \left(\frac{M}{M_e}\right) + f_D \left(\frac{M}{M_e}\right) \right], \quad (17)$$

где f_L – функция Лина, $f_L(M/M_e) = 1/3(M_e/M)^{1.5}$, f_D – функция Дои, $f_D(M/M_e) = [1 - 1.47(M_e/M)^{0.5}]^3$, f_P – дополнительная функция, полученная в данной работе $f_P(M/M_e) = 1.08 \left(1 - \frac{M_e}{9M}\right) \operatorname{arctg}\left(\frac{1}{3} \frac{M_e}{M}\right)^{0.5}$, ρ – плотность.

Численный коэффициент при $f_L(M/M_e)$ найден из условия, чтобы при $M/M_e = 1$ η_0 из выражения

(17) совпадало со значением η_0^R по формуле Рауза, т.е.

$$\eta_0^R = \frac{\rho R T \pi^2}{36} K M.$$

Соотношение (17) справедливо при $M/M_e \geq 1$. В случае $M/M_e < 1$ в уравнении (17) следует принять $M/M_e = 1$, чтобы перейти к выражению Рауза.

Рассмотрим две функции $\phi(M/M_e)$, учитывающие влияние ММ (степени полимеризации) на ньютоновскую вязкость η_0 :

$$\begin{aligned} \phi_P(M/M_e) = & [1.28 f_L(M/M_e) + f_P(M/M_e) + \\ & + f_D(M/M_e)] (M/M_e)^3 \end{aligned} \quad (18)$$

и

$$\phi_L(M/M_e) = [f_L(M/M_e) + [1 - (M_e/M)^{0.5}]^3] (M/M_e)^3,$$

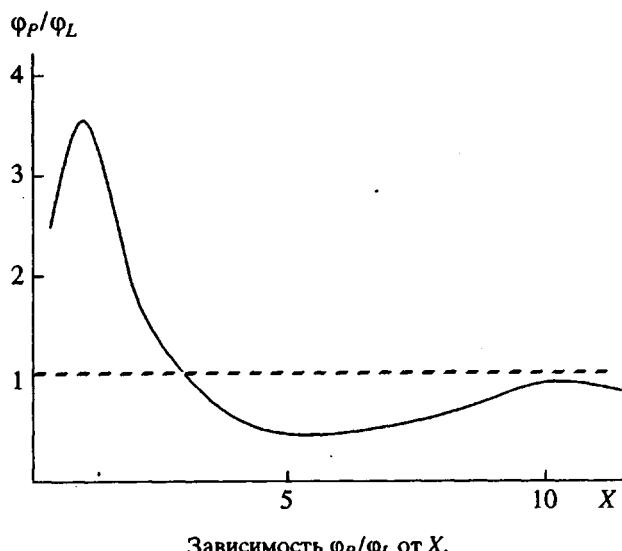
где $\phi_P(M/M_e)$ – функция, полученная в данной работе, $\phi_L(M/M_e)$ – функция, полученная в работах [3, 4].

На рисунке представлены результаты расчетов отношения $\phi_P(M/M_e)/\phi_L(M/M_e)$ в зависимости от $X = M/M_c$ в области изменения $X: 1 \leq X \leq 40$. Наблюдаются некоторое расхождение между результатами, предложенными в настоящей работе, и результатами Лина в области больших значений $X \sim 10$. Но если сравнить результаты, полученные по формуле Лина для ϕ_L и формуле Дои для ϕ_D , то это расхождение оказывается еще большим. При $X \sim 10$ $\phi_D/\phi_L = 0.676$, а $\phi_P/\phi_L = 0.935$, т.е. формула Лина завышает ϕ в области больших значений X . Формула (18) позволяет скорректировать данные, полученные по формуле Лина в области больших значений X , и приблизить их к экспериментальным данным.

На основании выражения (17) можно уточнить расчетную схему для определения температуры перехода в вязкотекучее состояние T_f , предложенную в работе [8]. Воспользовавшись теми же соображениями, что и в работе [8], выражение для T_g/T_f запишем так:

$$\begin{aligned} \frac{T_g}{T_f} = & 1 + \frac{1}{C} \ln B' \left\{ X^{1.5} \left\{ [(AX)^{0.5} - 1.47]^3 + \right. \right. \\ & + 0.427 + 1.08 (AX)^{1.5} \left(1 - \frac{1}{9AX} \right) \times \\ & \left. \left. \times \operatorname{arctg} \left(\frac{1}{3AX} \right)^{0.5} \right\}^{-1} \right\}, \end{aligned} \quad (19)$$

где $A = M_c/M_e$, $X = M/M_c$, $C = 26$ [8], $B' = (A^{0.5} - 1.47)^3 + 0.427 + 1.08A^{1.5}(1 - 1/9A)\operatorname{arctg}(3A)^{-0.5}$. При $A = 2.4$ [8], $B' = 1.805$. Если определить T_g/T_f при $1/A = X = 2.4^{-1}$, то $T_g/T_f = 1.08$ и температура стеклования T_g^* полимера, у которого $M < M_c$, $T_g^* =$



Зависимость ϕ_P/ϕ_L от X .

$= T_g/1.08 = 419$ К. Если, например, $T_g = 180^\circ\text{C}$, то $T_g^* = 146^\circ\text{C}$. Максимальный сдвиг T_g при $N = N_e$ будет $\Delta T_g = 34^\circ\text{C}$. Расчеты с помощью функции Лина дают $T_g/T_f = 1.066$, $T_g^* = 152^\circ\text{C}$ и $\Delta T_g = 28^\circ\text{C}$.

Найденные выражения для $\eta_0 = f(N/N_c)$ позволяют существенно уточнить искомую зависимость η_0 в области $N_e \leq N \leq N_c$. Однако при использовании их для определения T_g^* в области $N_e \leq N \leq N_c$ они незначительно уточняют T_g^* по сравнению с выражением Лина [3, 4], как это делалось в работе [8]. Поэтому в дальнейшем при определении T_g^* или T_f при $N > N_c$ можно воспользоваться более простым выражением Лина.

Исходя из рассмотренного подхода, неупорядоченные полимерные системы по характеру перехода из стеклообразного в вязкотекучее состояние можно разбить на три класса.

1. Вещества полимерного типа (полимеры в классическом понимании), у которых T_g не зависит от степени полимеризации.

2. Полимерные системы типа Эдвардса–Дои, в которых существенную роль начинает играть релаксационное движение и у которых T_g зависит от степени полимеризации N , причем $N_e \leq N \leq N_c$.

3. Вещества типа Рауза – олигомерные системы, у которых степень полимеризации $N < N_e$.

В случае веществ типа Рауза ньютоновская вязкость расплава может быть записана следующим образом:

$$\eta_0^R = \frac{\rho R T \pi^2}{36} K M = \frac{\rho N_A \zeta_a a^2}{36 M_a} N.$$

В соответствии с принципом определения характерных температур, который был использован нами в работе [7], температуру стеклования Рауза определим из условия равенства вязкостей при изменении температуры

$$\frac{\rho_R \zeta_a(T_R) N_R}{\rho_E \zeta_E(T_E) N_e} = 1, \quad (20)$$

где ρ_R и ρ_E – плотности расплава полимера, входящие в формулы Рауза и Лина соответственно; ζ_a и ζ_E – коэффициенты трения цепей.

Полагая, что $\rho_R = \rho_E$, соотношение (20) можно записать

$$\frac{\zeta(T_R)}{\zeta(T_E)} = \frac{N_e}{N_R}. \quad (21)$$

Принимая во внимание, что $\zeta(T) \sim \exp(\Delta E^*/RT)$ и учитывая, согласно работе [8], что $\Delta E^* = CT_s$, выражение (21) можно записать в виде

$$\frac{T_E}{T_R} = 1 + \frac{1}{C} \ln \frac{N_e}{N_R}. \quad (22)$$

Здесь $C = C \frac{T_s}{T_E}$, $\frac{T_s}{T_E} = 1.08$ и $C = 28$, $N < N_c$.

Пусть у полимера $N_c = 360$, $N_e = 150$, а $N_R = 75$. Тогда

$$T_R = \frac{T_E}{1.025} = \frac{T_s}{1.067}.$$

Пусть $T_s = 453$, тогда $T_R = 409$ К = 136°C, $T_s = 180$ °C, $T_E = 146$ °C.

Величину B' (а также A) можно определить как точку пересечения касательной, соответствующей закону Рауза, и касательной, соответствующей закону Эдвардса–Дои, для низкомолекулярных фракций данного полимера.

Выше было показано, что при определении T_s в интервале $N < N_c$ существенную роль играет параметр $A = N_c/N_e$. Ранее в работе [8] была предложена аддитивная схема для определения N_c исходя из химического строения повторяющегося звена полимерной цепи. В настоящей работе выведем аддитивную схему для определения N_c .

Попытки определить N_c предпринимались уже давно – с тех пор, как появилась рептационная модель. В ряде работ [9, 10] оценивали N_c , исходя из топологических соображений, рассматривая узлы, как следствие перехлестов цепей. Полученные аналитические выражения сложны для анализа и не решают конечной задачи – установления соотношения между N_c и химическим строением цепи. Более того, в исследованиях [11, 12] уже давно было показано, что топологические узлы не могут вносить существенного вклада в термодинамические свойства полимеров из-за

их малой вероятности возникновения. Последние экспериментальные данные [7] показывают, что N_c существенно зависит от температуры.

Основываясь на результатах работ [7, 11, 12], предложим следующую схему определения N_c . Во-первых, все узлы в полимере носят физический характер и возникают вследствие захвата звена одной цепи потенциальной ямой другой цепи при тепловом движении относительно друг друга. Таким образом, в полимере появляется сетка с физическими узлами. Во-вторых, между узлами цепи возникает напряжение $\sigma = E_{el}\epsilon$, т.е. любая фиксация участков цепи приводит к появлению напряжения между точками фиксации вследствие теплового движения (этот факт известен в теории высокомолекулярного состояния). И, в-третьих, рептационное движение внутри трубы диаметром d возникает тогда, когда под действием приложенного напряжения σ узел-осциллятор, образованный захваченным звеном соседней цепи, теряет устойчивость.

Сформулированные выше положения можно записать следующим образом:

$$E_{el}\epsilon_{max} \frac{\pi d^2}{4} = f_{max}, \quad (23)$$

где E_{el} – модуль упругости сетки, $E_{el} = 3\rho RT/M_c$, M_c – ММ участка цепи между физическими узлами, $M_c = \mu N_c$, μ – ММ повторяющегося звена, d – диаметр трубы, внутри которой происходит рептационное движение, f_{max} – максимальная сила, при которой осциллятор-узел теряет устойчивость и начинается рептационное движение цепи.

В работе [13] была решена задача о потере устойчивости осциллятора при действии больших сил и, согласно данной работе,

$$f_{max} = ak_B T \left(1 - \sqrt{1 - \frac{3}{4e} \frac{T_m}{T}} \right), \quad (24)$$

$$\epsilon_{max} = \text{const}_1 / ar_0. \quad (25)$$

Подставляя выражения (24), (25) в формулу (23), получим

$$N_c = d^2 / (C_\infty b^2), \quad (26)$$

где

$$C_\infty = \left(1 - \sqrt{1 - \frac{3}{4e} \frac{T_m}{T}} \right) / \text{const}_2. \quad (27)$$

Выражение (26) аналогично тому, что было получено в работе [7]. Более того, оно позволяет конкретизировать смысл параметра C_∞ . Найденная зависимость C_∞ от T полностью передает экспериментально установленные зависимости N_c от температуры [7]. Воспользовавшись правилом

Бимена $T_g/T_m = 2/3$, выражение (27) можно записать как

$$C_\infty = \left(1 - \sqrt{1 - \frac{9}{8e} \frac{T_g}{T}}\right) / \text{const}_2. \quad (28)$$

На самом деле T_g/T_m может меняться в широких пределах в зависимости от химического строения повторяющегося звена и этот факт может быть учтен с помощью соответствующей аддитивной схемы [7].

Воспользовавшись формулами (26), (28), а также выражением для N_c , найденным в работе [8], N_c/N_e можно записать

$$\frac{N_c}{N_e} = \text{const} T_g \frac{l_0^3}{d^2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{9}{8e} \frac{T_g}{T}}\right). \quad (29)$$

Величина const постоянная для всех полимеров, $l_0^3 = (\sum \Delta V_i)_{\text{повт. зв.}}$, d^2 – площадь поперечного сечения повторяющегося звена.

В результате данной и предыдущей [8] работ имеется возможность описать все три состояния полимера, температуры перехода из одного состояния в другое, а также область $N < N_c$ описать через характерные температуры. Это позволяет с новых позиций подойти к трактовке результатов акустической спектроскопии для полидисперсных полимеров, влиянию коротких цепей ($N < N_c$) при $T < T_\alpha$ (температуры α -перехода), например β -перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Doi M., Edwards S.F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1978. V. 74. № 10. P. 1818.
2. Doi M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 5. P. 667.
3. Lin Y.-H. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2846.
4. Lin Y.-H. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 1. P. 159.
5. Doi M.J. // Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 5. P. 1005.
6. Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics, Oxford Univ. Press, 1986.
7. Richter D., Farago B., Butera R., Fetter L.J., Huang J.S., Ewen B. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 4. P. 795.
8. Wu S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 4. P. 723.
9. Iwata K., Edwards S.F. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 8. P. 4567.
10. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 63.
11. Вологодский А.В., Лукашин А.В., Франк-Каменецкий М.Д., Анишевич В.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1974. Т. 66. № 6. С. 2153; Frank-Kamenetskii M.D., Lukashin A.V., Vologodskii A.V. // Nture. 1975. V. 258. № 3. P. 398; Франк-Каменецкий М.Д., Вологодский А.В. // Успехи физ. наук. 1981. Т. 139. № 4. С. 641.
12. Аскадский А.А., Китайгородский А.И., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 10. С. 2293.
13. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.

The Dependence of Newtonian Viscosity on Molecular Mass of Polymer at Its Wide Variation

Yu. I. Matveev and A. A. Askadskii

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract –The analytical dependences of the highest Newtonian viscosity η_0 on molecular mass of polymer, which are valid in a wide range of molecular mass variation from M_e to M_g , are obtained on the basis of Doi–Edwards works (M_e is the molecular mass of the chain from which reptation affects rheological characteristics of the chain; M_g is the molecular mass at which the glass transition temperature becomes molecular mass independent). The approach proposed allowed to describe η_0 dependence on molecular mass in the range of $1 < M/M_e < 5$. An additive scheme is proposed for determination of M_e as a function of the chemical nature of a polymer.