

УДК 541.64:539.199

МОДЕЛЬ ФИЗИЧЕСКОЙ СЕТКИ: РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ¹

© 1997 г. Т. Ф. Иржак, С. Е. Варюхин, Ю. А. Ольхов, С. М. Батуриш, В. И. Иржак

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 09.04.96 г.
Принята в печать 05.12.96 г.

Модель сетки физических связей использована для описания релаксационных свойств линейных и сетчатых полимеров выше температуры стеклования. Предлагаемая модель позволяет использовать температурную и частотную зависимости модуля упругости для оценки молекулярно-массового распределения линейного полимера, а также межузловых расстояний полимерной сетки.

ВВЕДЕНИЕ

Теоретическое описание релаксационных свойств полимеров при температурах выше T_c базируется на представлении о том, что коэффициенты диффузии поступательного движения цепи вдоль и поперек ее контура существенно различны [1]. Такой механизм диффузии обусловлен, как считают, наличием топологических ограничений, т.е. макромолекула как бы находится в трубке, стенками которой служат окружающие ее цепи. Многие аспекты релаксационного поведения полимера описываются именно с этих позиций. Однако в ряде случаев не удается добиться количественного совпадения расчета и эксперимента без введения существенных предположений о механизме релаксации самой трубки [2]. Описать этот процесс значительно сложнее, поскольку в основе его механизма лежит взаимодействие макромолекул между собой, т.е. необходим учет более сложных типов движений в системе.

В последнее время при рассмотрении разнообразных свойств полимерных систем все чаще обращаются к модели физической сетки, которая позволяет наглядно представить достаточно сложные по своему характеру межмолекулярные взаимодействия [3–5]. В то же время этот подход, хотя и феноменологический по своей сути, дает возможность количественно описать широкий круг явлений.

В настоящей работе на основе представлений о сетке физических связей рассмотрены некоторые релаксационные свойства линейных и сетчатых полимеров.

МОДЕЛЬ ФИЗИЧЕСКОЙ СЕТКИ

Узлами физической сетки могут служить помимо топологических зацеплений [6] как физические связи различной энергии (например, водородные), так и другие типы структурных образований: комплементарные последовательности звеньев, ассоциаты, микрофазы, включая кристаллиты [7].

Отличие сетки физических связей от химической заключается в том, что все узлы первой лабильны и время их жизни зависит от температуры. В работе [3] было получено выражение для равновесной концентрации узлов n

$$n = \frac{D \exp(D) - \exp(D) + 1}{[\exp(D) - 1]^2}, \quad (1)$$

где $D = \frac{E - TS - f(\lambda)}{kT}$, $f(\lambda)$ – функция, выражающая зависимость свободной энергии узла от силового воздействия, в частности от деформации цепей, присоединенных к данному узлу, E и S – энергия и энтропия образования узла сетки.

Это выражение позволило связать температуру течения линейных полимеров с величиной их ММ, исходя из представлений о сетке физических узлов [8]. Действительно, температуру течения T_f физически можно отождествить с условиями гелеобразования, т.е. когда концентрация узлов становится такой, что индекс спшивания цепей не превышает единицу:

$$\frac{n}{N} = M \frac{D \exp(D) - \exp(D) + 1}{[\exp(D) - 1]^2} \approx 1 \quad (2)$$

(N – число цепей в системе).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект 358-96).

Отсюда, как было показано в работе [8],

$$\ln(M/M_c) \equiv \frac{AX}{1+X} \quad (3)$$

здесь M и M_c – ММ полимера и кинетического сегмента, $X = (T_f - T_c)/T_c$ и для широкого круга полимеров $A \approx 26$ [8, 9].

Любопытным представляется следующий факт: как было показано в работе [8], начало плато высокоэластичности (T_c) соответствует не ММ участка цепи между зацеплениями M_e [6, 10], а гораздо меньшей величине, по порядку соответствующей размеру кинетического сегмента. Это может означать, что важное, если не определяющее, значение в образовании физической сетки имеют высокоплотные флуктуации, играющие роль как бы зародышей стеклообразного состояния [11], или, если пользоваться терминами классической модели структуры аморфных полимеров [12], области локального порядка.

С позиций сетки физических узлов была проанализирована связь между ММ линейного полимера и величиной плато высокоэластичности [8]. Было установлено, что кривая температурной зависимости релаксационного модуля отражает интегральную функцию ММ. Следует отметить, что выражение (1) не содержит временного члена, поскольку речь идет о квазиравновесной концентрации физических узлов.

РЕЛАКСАЦИЯ ЦЕПЕЙ ФИЗИЧЕСКОЙ СЕТКИ

Обычно диффузию полимерной цепи представляют как раузовский процесс внутри трубы, сопровождаемый изменением конфигурации самой трубы [1, 2]. При этом предполагается, что последний процесс формально подчиняется тому же раузовскому закону с существенно иным характерным временем релаксации.

Альтернативная такому представлению физическая идея, на которой основан предлагаемый ниже анализ, высказана в работе [13] и сводится к следующему. Поскольку любой физический узел имеет определенное время жизни, можно предположить, что мгновенно приложенное напряжение должно приводить к аффинной деформации физической сетки.

Если в отсутствие деформации межузловые цепи находились в равновесном состоянии, т.е. расстояние между соседними узлами сетки и ее ММ были связаны известным соотношением (в гауссовом приближении $\langle r^2 \rangle = nl^2$), то после приложения напряжения это соотношение должно нарушиться: полимерные цепи будут иметь неравновесные конформации или, другими словами, физические узлы становятся неравновесными.

Процесс релаксации состоит в том, что равновесная конформация цепи восстанавливается. Таким образом, релаксации как диффузии полимерной цепи в пространстве конформаций можно противопоставить другой подход: превращение неравновесных узлов физической сетки в равновесные.

Для кинетического описания превращения неравновесных узлов физической сетки в первом приближении можно принять простое уравнение типа

$$dx/dt = -x/\tau, \quad (4)$$

где x – концентрация неравновесных узлов, τ – характерное время релаксации.

Поскольку этот процесс относится к тем цепям, которые связаны рассматриваемыми узлами, очевидно, что величина τ должна зависеть от ММ цепи (помимо других параметров системы – температуры, концентрации полимера, давления). Начальная концентрация узлов x_0 , принадлежащих данной цепи, также должна зависеть от ее ММ (наряду с другими факторами, определяющими степень неравновесности системы). Очевидно, что скорость релаксации, характеризуемая величиной τ , будет меняться во времени. Действительно, если конформация цепи зафиксирована большим числом узлов, измениться этой конформации весьма сложно. Узлы, относящиеся к данной цепи, будут исчезать и появляться вновь. Однако новые узлы возникнут по контуру цепи и, следовательно, если цепь имеет неравновесную конформацию, то и возникающие узлы в соответствии с определением будут также неравновесны. Чем ближе конформация цепи к равновесной, тем выше вероятность возникновения равновесных узлов. Другими словами, чем меньше неравновесных узлов, тем легче цепи подстроиться к равновесной конформации, тем меньше будет эффективное время релаксации τ . Таким образом, можно связать время релаксации с числом неравновесных узлов. Далее будем выражать эту связь степенной зависимостью

$$\tau = \tau_0 x^b, \quad (5)$$

причем $b > 1$. Тогда решение (4) имеет вид

$$x = x_0(1 - t/\theta)^{1/b}, \quad (6)$$

где

$$\theta = x_0^b \tau_0 / b \quad (7)$$

Равенство (7) выражает по существу принцип температурно-временной суперпозиции. Действительно, параметр времени θ оказывается связанным с температурным фактором (через τ_0 и x_0), а также зависит от ММ цепи (x_0). Таким образом, равенство (7) представляет собой аналог фактора сдвига $a(T)$.

Функция x от времени представлена на рис. 1 для нескольких значений b . Как видно, она спадает до нуля в довольно узком временном интервале, причем с увеличением b этот интервал сужается. Хорошим приближением для $x(t)$ можно считать ступенчатую функцию $u(t)$

$$u(t) = \begin{cases} 1, & t < \theta \\ 0, & t \geq \theta \end{cases} \quad (8)$$

Для описания релаксации полимерного тела воспользуемся следующей моделью:

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{\eta}(\sigma - E(x)\epsilon), \quad (9)$$

где $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации, ϵ – деформация, σ – напряжение, $E(x)$ – модуль, η – вязкость.

При анализе уравнения (9) необходимо учитывать, что деформирование полимерной системы с высокой скоростью приводит, во-первых, к тому, что неравновесные узлы не только исчезают, но и возникают как следствие разворачивания полимерных клубков. Последнее требует учета расслоения системы на “деформационные фазы”. Как показано в работах [3, 4], большие деформации сопровождаются возникновением областей с разной локальной концентрацией узлов физической сетки и соответственно с различной локальной деформацией. Очевидно, что предлагаемая в данной работе простая схема релаксационного поведения цепей не учитывает этих особенностей деформационного поведения полимерных систем. Поэтому, как и в работе [8], будем полагать, что скорость деформации мала, а стационарный процесс релаксации опишем соотношением

$$\sigma = E(x)\epsilon \quad (10)$$

При этом временной закон деформации при постоянном напряжении задан зависимостью $E(x)$ от концентрации неравновесных узлов x . В случае линейного полимера вклад в модуль вносят только неотрелаксированные цепи ($x > 0$). В противном случае модуль равен нулю и уравнение (9) описывает процесс течения.

Для системы, состоящей из монодисперсного полимера, выражение для модуля упругости можно записать, используя выводы классической теории высокоэластичности

$$E(x) \approx kTf x/2 = kTf x_0 u(t) = E_0 u(t) \quad (11)$$

(f – функциональность узла). Следует иметь в виду, что как E_0 , так и $u(t)$ зависят от температуры и концентрации. Пока $t < \theta$, уравнение (9) описывает нормальный закон ползучести или релаксации напряжения, и при указанных выше предположениях выполняется соотношение (10). Поскольку E_0 зависит от x_0 , а последняя величина естественным

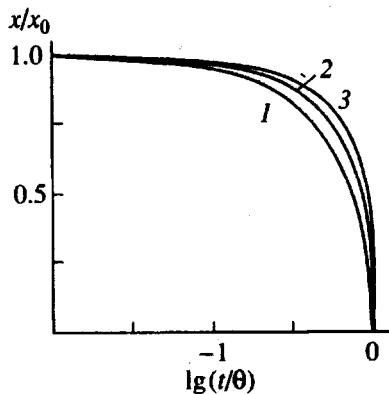


Рис. 1. Кинетические кривые релаксации неравновесных узлов, согласно уравнению (6). $b = 2$ (1), 3 (2) и 4 (3).

образом связана с ММ межузловой цепи при температуре стеклования, величина деформации (как модуль высокоэластичности, так и податливость) также зависит от величины кинетического сегмента полимера при T_c . Иными словами, величина цепи между узлами сетки зацепления оказывается функцией M_c , которая может служить мерой жесткости цепи. Последняя закономерность была обнаружена экспериментально [14, 15], но ясного физического обоснования до сих пор не получила. Между тем модель физической сетки позволяет понять этот феномен.

Как только будет достигнут момент времени θ , $E(x)$ обратится в нуль, и полимерная система начнет течь. Уравнение (7), как уже отмечалось, определяет связь этого значения времени с величиной ММ и концентрацией полимера, температурой и другими параметрами состояния системы.

В целом ряде работ [16–18], посвященных изучению монодисперсных полимеров, показано, что время (частота) перехода от высокоэластического состояния к текучести связано с ММ, согласно формуле (7). Связь температуры течения полимера с ММ, полученная в работе [8], также отвечает этому условию, а уравнение (7), учитывающее фактор времени, является обобщением выражения (3).

В случае полидисперсного полимера выражение для модуля упругости примет вид

$$E \approx \sum n_i x_i \approx \sum n_i x_{0i} u_i(t) \approx \sum w_i u_i(t), \quad (12)$$

где индекс i относится к фракции полимера с ММ, равной M_i , n_i – числовая, w_i – массовая концентрация цепей (макромолекул). Переход к последней связан с тем, что произведение $n_i x_{0i}$ пропорционально w_i , поскольку x_{0i} пропорциональна M_i . Отметим, что, таким образом, зависимость суммарного модуля от массовой доли входящих в него ком-

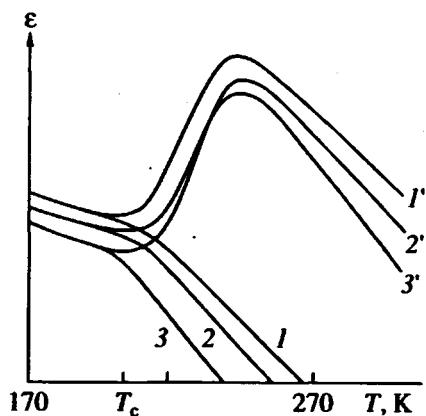


Рис. 2. Кривые деформации сетчатых полимеров: 1–3 – ε_0 , 1'–3' – ε_p .

понентов получается естественным образом, тогда как в других моделях эту зависимость вводят искусственно [16].

На ранних стадиях процесса, пока еще цепи не отрелаксированы, все эти фракции входят в модуль с коэффициентом 1. По мере течения процесса полимерные цепи самых низкомолекулярных фракций (минимальные значения θ_i) принимают равновесные конформации, и соответствующие им обращаются в нуль. Эти фракции приобретают нулевой статистический вес, а величина относительного модуля пропорционально уменьшается. Временной закон изменения релаксационного модуля отражает интегральную функцию ММР полимера.

В работах [19, 20] изучены бимодальные смеси полимеров и показано, что падение релаксационного модуля происходит в момент времени (частоты), соответствующий концу плато высокозластичности фракции с меньшей ММ, а величина падения пропорциональна ее массовой доле. Аналогичные результаты были получены в работе [8] при рассмотрении термомеханических кривых полимеров, составленных из набора фракций или с широким ММР.

Таким образом, экспериментальные результаты соответствуют выводам, сделанным на основе модели физической сетки. Отметим, что еще в 1975 г. Виноградов [21] обратил внимание на кажущуюся автономию реологического поведения фракций полимеров в смеси и заключил, что "особенности вязкоупругих свойств смесей высокомолекулярных полимеров несовместимы с представлением о единой сетке хаотически перепутанных макромолекул различной длины, так как концепция хаотически перепутанных цепей никак не предполагает раздельного проявления ими этих свойств". Как видно, концепция сетки физических связей успешно решает эту дилемму.

РЕЛАКСАЦИЯ ЦЕПЕЙ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Очевидно, что приведенные рассуждения справедливы как для линейного, так и для спирального полимера, а именно, процесс релаксации цепей подчиняется одному и тому же закону: время (температура) конца релаксационного процесса одинаковым образом зависит от величины ММ фракции. Разница только в том, что окончание релаксационного процесса линейного полимера знаменует собой начало течения, а в случае спирального – выход на величину равновесного модуля. Ниже приведены примеры анализа термомеханических кривых спиральных полимеров, т.е. связи величины деформации (релаксационного модуля) в переходной температурной области (от T_c до достижения равновесного модуля) с ММР цепей сетки. Методика эксперимента не отличалась от описанной ранее [8]. Анализ экспериментальных данных проводили, базируясь на уравнениях (3), (7), (9) и (12).

Из выражений (8) и (12) получаем, что интегральная функция ММР

$$\phi(M) = 1 - \sum w_i u_i(T) = \frac{E_0 - E(T)}{E_0 - E_p}, \quad (13)$$

где E_0 , E_p и $E(T)$ – модуль при температуре стеклования, равновесный и текущий, при температуре T . В принципе величина E_0 сама является температурно зависимой, т.е. представляет собой модуль системы с бесконечно большой ММ цепи, или, другими словами, некоторое "фоновое" значение модуля: вклад ММР проявляется как дополнительное изменение по сравнению с M_c . Это означает, что в общем случае, как было показано в работе [8], предлагаемый метод определения ММР не является абсолютным, а требует некоторых дополнительных калибровочных измерений. Отметим, что приведенные ниже примеры относятся к таким системам, где "фоновой" зависимостью являлась дилатометрическая кривая.

В эксперименте измеряемой величиной была деформация. Функцию ММР при этом можно выразить как

$$\phi(M) = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_p - \varepsilon_0} \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon} \quad (14)$$

Здесь ε_0 представляет собой также кривую "фоновой" деформации, т.е. в условиях эксперимента – дилатометрическую кривую. Деформационные кривые показаны на рис. 2.

На рис. 3 представлено ММР полимера ("нулевая" кривая), подвергнутого в дальнейшем спиралению по концевым группам, которое проводили при трех различных концентрациях катализатора. Рассчитанные по уравнению (14) дифференциальные кривые ММР цепей сетчатых полимеров представлены там же (кривые 1–3). В таблице

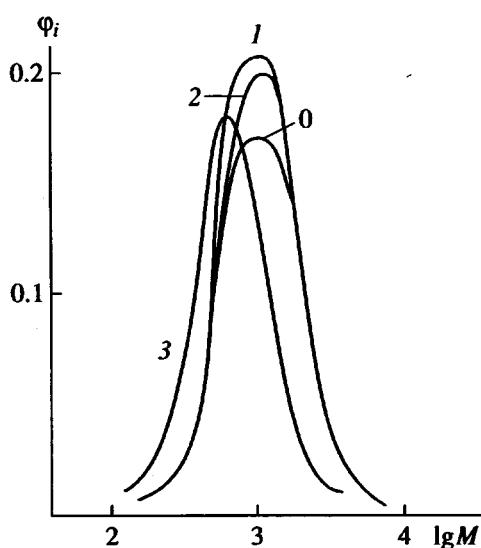


Рис. 3. Дифференциальные кривые ММР исходного линейного 0 и сшитых полимеров (1–3). 0 – данные ГПХ, 1–3 – вычислены по уравнению (14).

даны вычисленные значения \bar{M}_w , \bar{M}_n и их отношения. Как видно, во всех случаях получаются довольно близкие между собой значения. Это свидетельствует о работоспособности предлагаемого метода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы показывают, что модель сетки физических связей может служить эффективным способом описания свойств полимеров как линейных, так и сшитых. В настоящее время предлагаемый подход носит феноменологический характер, хотя использование ступенчатой функции (8) дает возможность избежать обсуждения конкретного механизма молекулярного движения цепей. Представляется, что такой подход обладает определенными преимуществами перед моделью трубки. Действительно, в настоящее время накапливается все больше экспериментальных данных, показывающих, что динамику линейных полимеров в концентрированных средах нельзя свести только к рептационному движению [22].

Параметры ММР исследованных полимеров

Полимер	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Линейный	1820	2920	1.60
Сетчатый 1	1620	2760	1.64
Сетчатый 2	2000	2770	1.39
Сетчатый 3	1930	3070	1.59

Выражение (5) для времени релаксации полимерной цепи при наличии физической сетки носит приближенный характер, поскольку в приведенном виде не содержит члена, учитывающего ее релаксацию в равновесном состоянии. По существу выражение (5) соответствует приращению времени релаксации вследствие изменения конформации макромолекулы.

В настоящей работе предложен и обоснован неразрушающий метод оценки расстояний между узлами сетки. Как и для линейных полимеров [8], в данном случае важным являются калибровочные измерения модуля (деформации).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
- Mark J.E., Eisenberg A., Graessley W.W., Mandelkern L., Koenig J.L. Physical Properties of Polymers. Washington, D.C.: Am. Chem. Soc., 1984.
- Соловьев М.Е., Раухваргер А.Б., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 106.
- Raukhvarger A.B., Solovyov M.Ye., Irzhak V.I. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 155. № 4/5. P. 455.
- Королев Г.В., Бубнова М.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 12. С. 2000.
- Graessley W.W. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 47. № 1. P. 67.
- Keller A. // Int. Symp. on Macromolecules "Macroakron'94". Akron, USA, 1994. P. 2.
- Ольхов Ю.А., Батурина С.М., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 849.
- Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1251.
- Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
- Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
- Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994.
- Irzhak V.I., Varyukhin S.E., Irzhak F.T. // Abstrs. of Europhys. Conf. on Gels. Balatonzeplak, Hungary, 1995. P. 69.
- Van-Krevelen D.B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
- Сидорович Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2020.
- Fulimoto T., Dzaki M., Nagasawa M. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. № 1. P. 129.
- Виноградов Г.В., Яновский Ю.Г., Покровский В.Н., Шаталов В.П., Борисенкова Е.К., Шалганова В.Г., Баранчева В.В., Исаев А.И., Гречановский В.А. // Пласт. массы. 1971. № 5. С. 11.
- Vinogradov G.V., Dzura E.A., Malkin A.Ya., Grechankovskii V.A. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. V. 9. № 7. P. 1153.

19. *Masuda T., Kitagawa K., Inoue T., Onogi Sh.* // *Macromolecules*. 1970. V. 3. № 2. P. 116.
20. *Seidel U., Stadler R., Fuller G.G.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 8. P. 2066.
21. *Виноградов Г.В.* // *Механика полимеров*. 1975. № 1. С. 160.
22. *Rubinstein M., Colby R.H.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89. № 8. P. 5291.

A Model of Physical Network: Relaxation Properties of Polymers in the Rubberlike State

T. F. Irzhak, S. E. Varuykhin, Yu. A. Ol'khov, S. M. Baturin, and V. I. Irzhak

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia*

Abstract—A model of the network of physical bonds was used for the description of relaxation properties of linear and cross-linked polymers at temperatures above the glass transition temperature. This model allows one to apply the temperature and frequency dependences of the elastic modulus for estimation of the molecular mass distribution of linear polymer as well as of the distances between nodes of the polymer network.