

УДК 541.64.539.199

МОДЕЛЬ РЕЛАКСАЦИИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ, УЧИТЫВАЮЩАЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ¹

© 2000 г. Т. Ф. Иржак, Л. И. Кузуб, О. В. Никитина, В. И. Иржак

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

Поступила в редакцию 11.05.1999 г.
Принята в печать 22.03.2000 г.

С помощью введенного представления об эффективном времени релаксации проанализированы кривые релаксации напряжения ряда монодисперсных полимеров. Показано, что рептационная модель в исходном варианте не может описать временную зависимость релаксационного модуля. Предложена модель релаксации линейных полимеров, основанная на представлении о сетке физических связей. Показано качественное соответствие экспериментальных кривых этой модели.

ВВЕДЕНИЕ

Теоретические построения, описывающие вязкоупругие свойства полимеров и связанные с именами Bueche [1], Graessley [2, 3], De Gennes [4], Edwards и Doi [5], основаны на представлении о том, что определяющей является сетка топологических узлов (зацеплений).

Однако целый ряд экспериментальных данных указывает по крайней мере на ограниченность такого подхода. Возможно, к наиболее ярким результатам такого рода можно отнести данные по вязкости расплавов полимеров, полученные Antonietti с соавторами (их основные результаты суммированы в работе [6]). Было показано, что зависимость вязкости от ММ для расплавов ПС различной конфигурации (линейных, циклических, звездообразных с различным числом ветвей, а также микрогелевых сфер) удается описать одним и тем же законом, если в качестве аргумента использовать размер полимерного клубка. Аналогичные данные получены и для других типов полимеров – жесткоцепных [7], гребнеобразных [8] и разветвленных [9, 10].

Эти и многие другие экспериментальные данные, а также неопределенность понятия о “зацеплении”, привели к появлению теоретических по-

строений, описывающих динамику полимерных систем с позиций, отличных от модели Дои–Эдвардса [11–19].

Удобным способом описания поведения полимеров является представление о сетках, узлы которой образованы физическими связями энергетической природы с конечным временем жизни [20], а их концентрация зависит от состояния системы (состава, температуры, напряженного состояния).

В настоящей работе сделана попытка качественного анализа релаксационного поведения линейных полимеров с узким ММР и сопоставления данных эксперимента с моделью Дои–Эдвардса, а также моделью, основанной на концепции физической сетки. Выбор объекта обусловлен тем, что ММР оказывает существенное влияние на форму релаксационных кривых [21]. Поэтому без исключения этого фактора качественный анализ кривых релаксации не имеет смысла.

ЭФФЕКТИВНЫЙ РЕЛАКСАЦИОННЫЙ МОДУЛЬ КАК ХАРАКТЕРИСТИКА РЕЛАКСАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Кривые релаксации напряжения линейных полимеров неоднократно описаны [22, 23]. Типичный пример приведен на рис. 1а, на котором представлены данные по релаксации образцов ПС

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33358а).

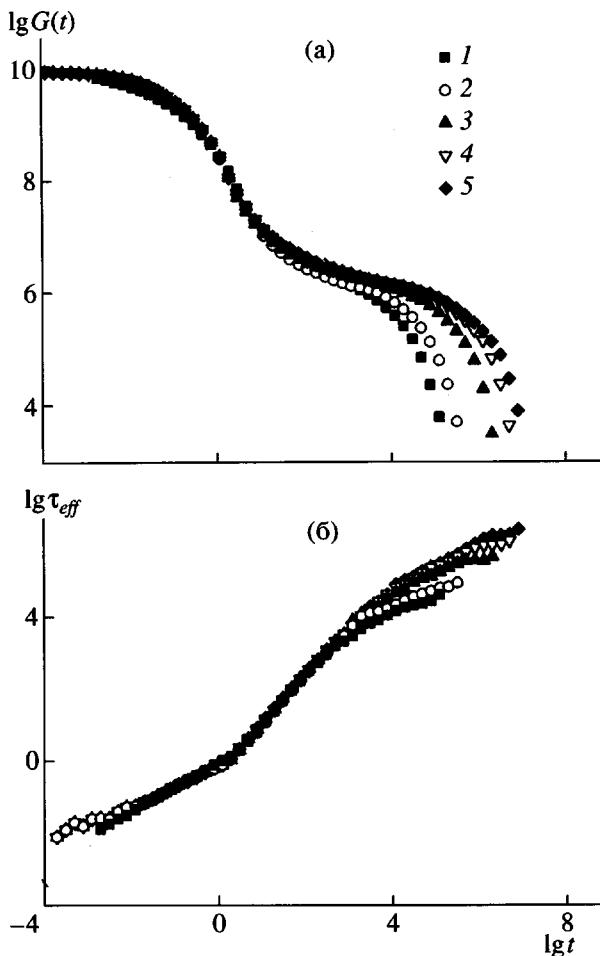


Рис. 1. Релаксационные кривые ПС по данным [24]. а – модуль сдвига ($\text{дин}/\text{см}^2$); б – эффективное время релаксации. $M_w \times 10^{-3} = 80$ (1), 125 (2), 193 (3), 239 (4) и 267 (5). Приведенная температура 129°C.

с узким ММР (параметр полидисперсности ~ 1.03) [24].

Качественную характеристику спектра времен релаксации можно получить из анализа эффективного времени релаксации τ_{eff} от времени.

$$\tau_{\text{eff}}^{-1} = \frac{d \ln G(t)}{dt} = \frac{\sum_i H_i \tau_i^{-1} \exp\{-t/\tau_i\}}{\sum_i H_i \exp\{-t/\tau_i\}} = \sum_i \omega_i(t) \tau_i^{-1},$$

где H_i – релаксационный спектр, $\omega_i(t)$ – зависящая от времени функция распределения по временам релаксации, как видно, тесно связанная с H_i . При

$$t \rightarrow 0 \quad \omega_i \rightarrow \frac{H_i}{\sum_j H_j}.$$

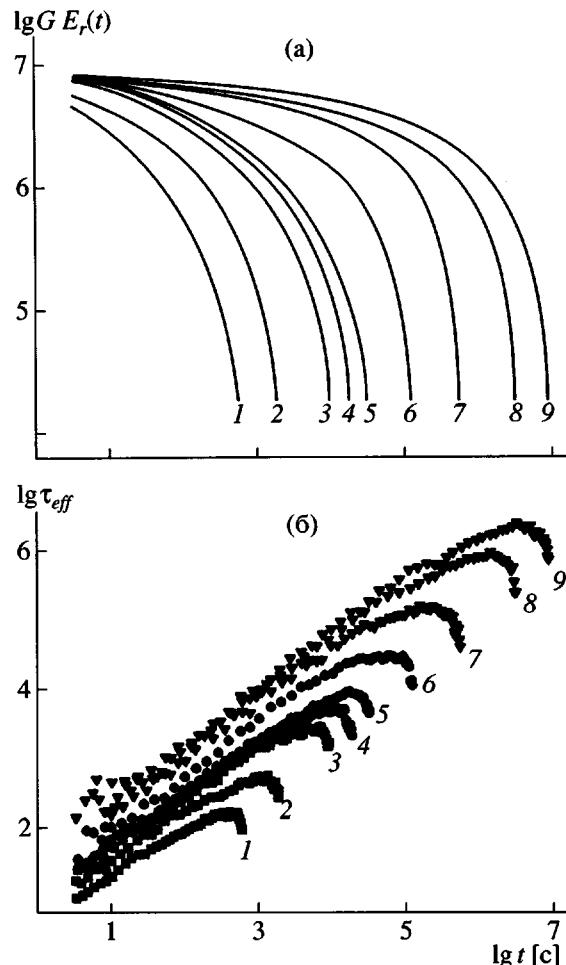


Рис. 2. Релаксационные кривые ПС по данным [25]. а – модуль Юнга ($\text{дин}/\text{см}^2$); б – эффективное время релаксации. $M_w \times 10^{-3} = 80$ (1), 125 (2), 193 (3), 239 (4), 267 (5), 345 (6), 688 (7), 1040 (8) и 1320 (9). Приведенная температура 129°C.

Как показано на рис. 1б, в переходной области от стеклообразного состояния к плато высокомодульности τ_{eff} пропорционально приблизительно корню квадратному от времени, в области плато эта зависимость почти линейная (показатель степени чуть больше единицы), затем зависимость ослабевает в той области, где начинает сказываться эффект ММ. И, наконец, τ_{eff} становится постоянным и равным максимальному времени τ_m .

Эти же закономерности характеризуют процесс релаксации напряжения согласно данным других авторов [25–27] (рис. 2–4). Характерно, что $\tau_m \propto M^4$ (рис. 5). Эту зависимость не всегда удается выявить. Действительно, как видно из приведенных данных, если интервал изменения ММ не слишком велик, то указанная закономерность может исказиться. Кроме того, измерения релаксации при варьировании ММ полимера в

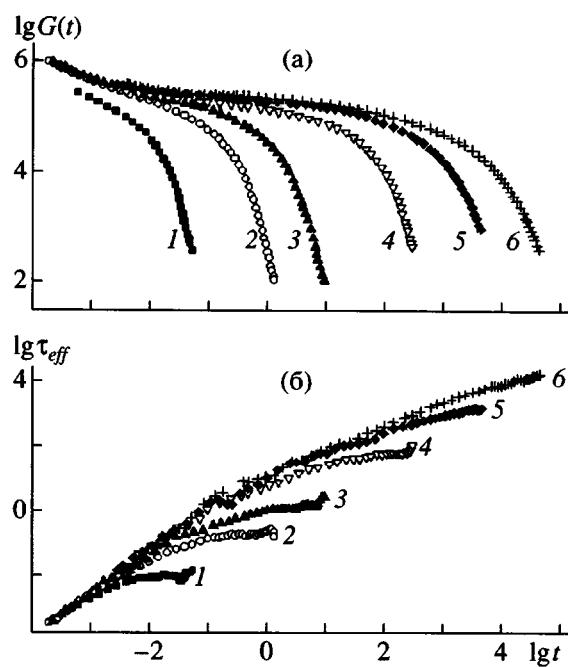


Рис. 3. Релаксационные кривые ПС по данным [26]. а – модуль сдвига (Па); б – эффективное время релаксации. $M_w \times 10^{-3} = 32.5$ (1), 65.6 (2), 118 (3), 346 (4), 627 (5), 774 (6). Приведенная температура 160°C.

широких пределах обычно проводят при сильно различающихся температурах и затем, используя принцип температурно-временной суперпозиции, сводят к некоторой выбранной температуре. Небольшие ошибки такого сведения могут приводить (и приводят, как это видно из данных на рис. 5) к ошибкам. Анализ же всего массива экспериментальных данных указывает на выполнение указанного закона.

Сравнение данных эксперимента с кривыми, построенными по формуле, соответствующей модели Дои–Эдвардса [5] (рис. 6), указывает на то, что даже качественно модель не описывает экспериментальные данные. Действительно, согласно модели Дои–Эдвардса, в переходной области от минимального к максимальному времени релаксации $\tau_{eff} \propto t^{1/2}$, тогда как экспериментальные кривые демонстрируют практически линейную зависимость. Максимальное время релаксации пропорционально M^4 , а не M^3 , как для модели Дои–Эдвардса.

“СЕТОЧНАЯ” МОДЕЛЬ РЕЛАКСАЦИИ

В качестве альтернативы модели Дои–Эдвардса рассмотрим модель физической сетки. Представим макромолекулу как состоящую из k раузовских суб-

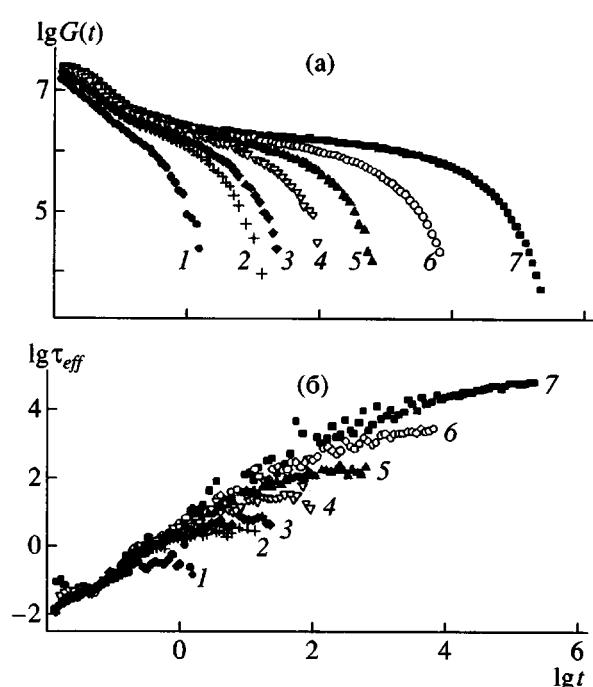


Рис. 4. Релаксационные кривые ПС по данным [27]. а – модуль сдвига (дин/см²); б – эффективное время релаксации. $M_w \times 10^{-3} = 16.7$ (1), 35.1 (2), 43.9 (3), 68 (4), 102 (5), 179 (6) и 422 (7). Приведенная температура 127.5°C.

цепей с длиной m , соединенных физическими узлами. Тогда ее релаксацию можно описать в рамках модели Рауза, учитывая, что жесткость пружин, соединяющих узлы, носит релаксационный раузовский характер, а узлы характеризуются коэффициентом трения, который определяется межцепным взаимодействием и поэтому является

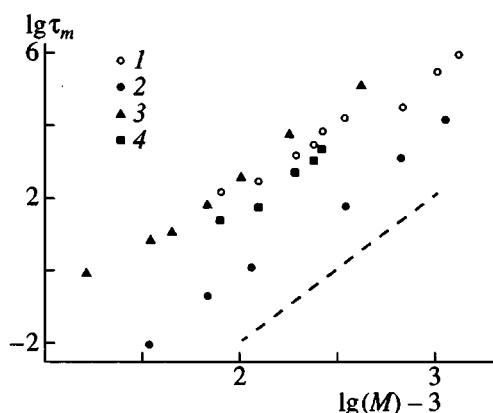


Рис. 5. Зависимость максимального времени релаксации от ММ полистирола по данным [25] (1), [26] (2), [27] (3) и [24] (4). Штриховая прямая – $\tau_{eff} \propto M^4$.

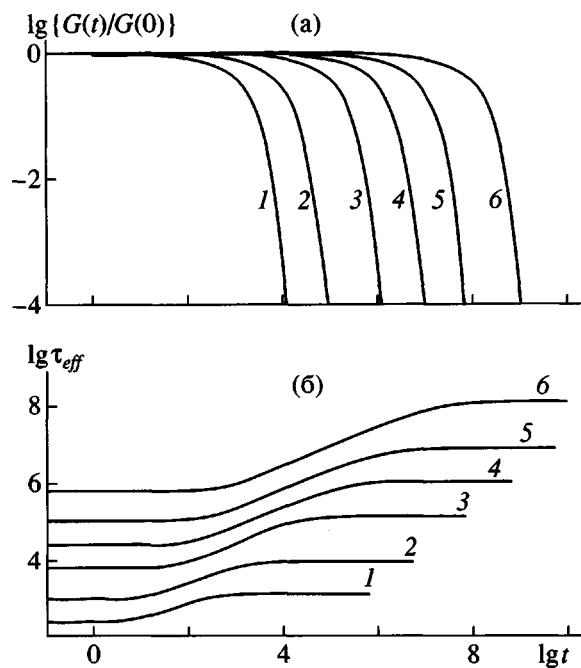


Рис. 6. Релаксационные кривые модели Дои-Эдварда. а – модуль; б – эффективное время релаксации. Длина цепи $n = 11$ (1), 21 (2), 51 (3), 101 (4), 201 (5) и 501 (6).

функцией состояния системы: концентрацией и молекулярной массой полимера.

Исходная система дифференциальных уравнений, описывающая релаксацию раузовской цепи, имеет вид [28]

$$\eta \frac{dy_i}{dt} = G(2y_i - y_{i+1} - y_{i-1}) \quad (1)$$

Здесь G – модуль упругости пружины, соединяющей узлы трения.

Если принять, что величина G в уравнении (1) зависит от времени, то можно ввести функцию времени $\phi(t)$

$$\phi(t) = \int_0^t G(\xi) d\xi \quad (2)$$

Тогда

$$G(t) = \frac{1}{k} \sum_{p=1}^k \exp\{-p^2 \phi(t)/\theta\}, \quad (3)$$

где

$$\phi(t) = gt + \frac{\theta}{m} \sum_{q=1}^m q^{-2} \{1 - \exp(-q^2 t/\theta)\}, \quad (4)$$

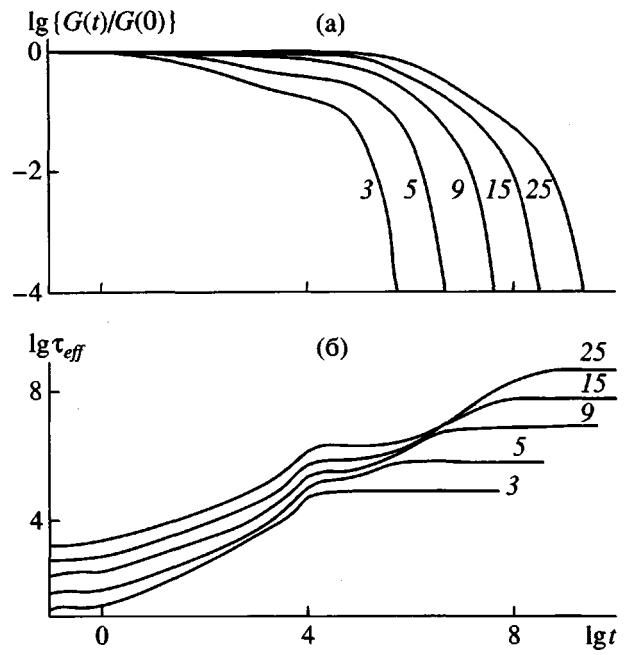


Рис. 7. Релаксационные кривые “сеточной” модели. а – модуль; б – эффективное время релаксации. Длина субцепи $m = 51$; цифры около кривых – число узлов k .

g – модуль упругости раузовских пружин, $\theta = \theta_0 m^2$ – максимальное время релаксации раузовской субцепи, θ_0 – минимальное время релаксации.

Очевидно, что общая длина цепи $n = mk$, так что величина k пропорциональна длине цепи. Согласно модели Рауза, время релаксации τ пропорционально квадрату длины цепи и коэффициенту трения узла. Но последняя величина сама по себе должна зависеть от n , причем степень этой зависимости может быть достаточно велика. Ее определение представляет собой самостоятельную задачу, но можно полагать, что вторая степень – вполне разумное приближение. Таким образом, приходим к общей зависимости $\tau \propto n^4$, что соответствует экспериментальным данным.

Кривые релаксации, рассчитанные по формулам (2)–(4), приведены на рис. 7–9. Как видно, при некоторых значениях величин m и k наблюдается качественное сходство этих кривых с данными эксперимента, а именно: изменение модуля в области плато оказывается значительным и в некотором интервале выполняется зависимость $G(t) \propto t^a$, где $a \sim 0.25$; зависимость $\tau_{eff} \propto t^{1/2}$ отсутствует, если число узлов k не слишком велико; при больших временах экспоненциальный спад определяется временем релаксации, величина которого пропорциональна длине цепи в четвертой степени (точнее, k^4); экстраполяция кривой к оси ординат

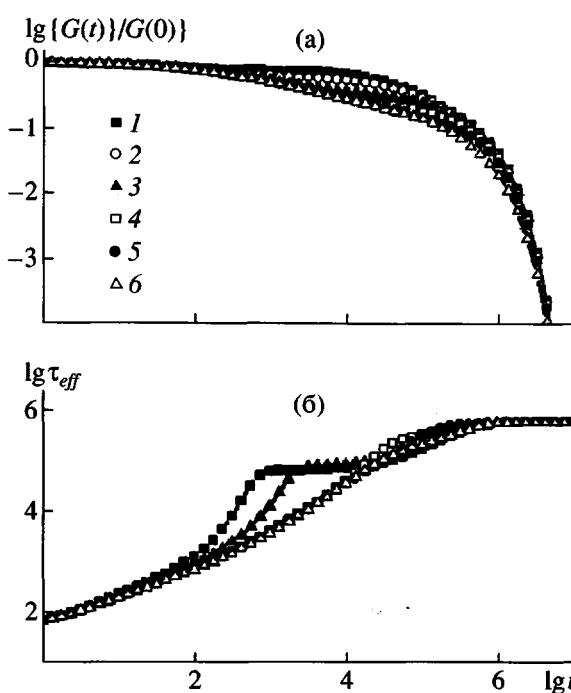


Рис. 8. Релаксационные кривые “сеточной” модели. а – модуль; б – эффективное время релаксации. Число узлов $k = 5$; длина субцепи $m = 11$ (1), 21 (2), 51 (3), 101 (4), 201 (5) и 501 (6).

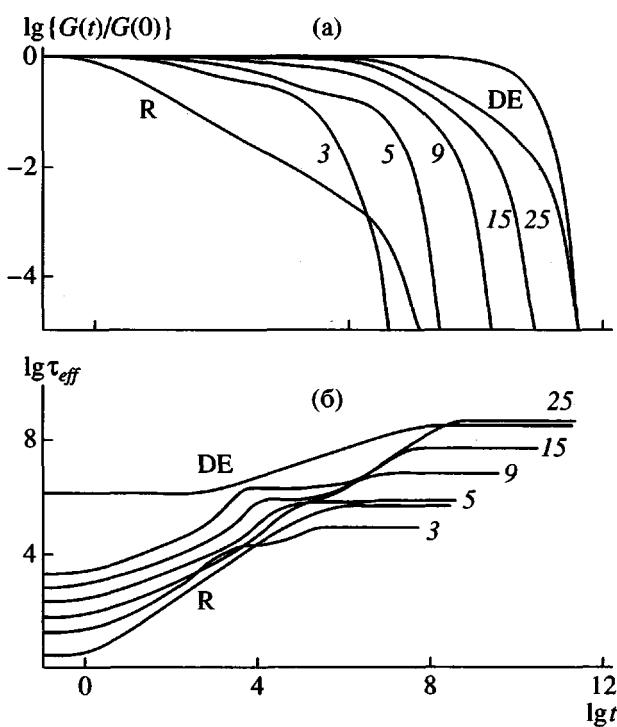


Рис. 9. Релаксационные кривые “сеточной” модели. а – модуль; б – эффективное время релаксации. Длина цепи $n = 675$; цифры у кривых – число узлов k ; длина субцепи $m = n/k$; R, DE – релаксационные модели Рауза и Дои–Эдвардса.

дает отрезок, величина которого зависит от общей длины цепи и числа физических узлов

$$\ln G(0) = -\ln k - \frac{\theta_0 n}{\tau_0 k^5} b - \frac{g}{\tau_0 k^4} t,$$

где

$$b = \sum_{p=1}^m p^{-2}$$

при $m \rightarrow \infty$ $b = \pi^2/6 = 1.645$.

Таким образом, даже такая простая модель дает возможность качественно описать экспериментальные данные по релаксации напряжения монодисперсных полимеров.

Следует отметить, что расчеты проводили для значений $k > 1$. Вне рамок рассмотрения остались цепи, которые состоят из одной и двух субцепей. Очевидно, что при сравнительно малом числе физических узлов, приходящихся на макроцепь, отсутствие учета “хвостовых” субцепей должно вносить определенную погрешность в результаты расчета.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный анализ показывает, что широко распространенная модель Дои–Эдвардса не дает адекватного описания экспериментальных данных. Трудности, связанные с количественным описанием релаксации полимеров на основе теоретических моделей, привели к тому, что в литературе появилось много полуэмпирических и эмпирических подходов, описывающих зависимость $G(t)$. Вместе с тем, даже грубый учет межмолекулярного взаимодействия в рамках модели физической сетки позволяет получить качественное соответствие между моделью и экспериментом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bueche F. Physical Properties of Polymers.* New York, London: Interscience, 1962.
2. *Graessley W.W. // Adv. Polym. Sci.* 1974. V. 16. P. 3.
3. *Graessley W.W. // Adv. Polym. Sci.* 1982. V. 47. P. 67.
4. *Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров.* М.: Мир, 1982.
5. *Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров.* М.: Мир, 1998.
6. *Antonietti M., Pakula T., Bremser W. // Macromolecules.* 1995. V. 28. № 12. P. 4227.
7. *Rehage H., Hoffmann H. // Disc. Faraday. Soc.* 1983. V. 76. P. 363.

8. Fourmaux-Demange V., Brulet A., Cotton J.P., Hil-liou L., Martinoty P., Keller P., Boue F. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 21. P. 7445.
9. Uttracki L.A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1973. № 10. P. 717.
10. Santangelo P.G., Roland C.M. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 235–237. P. 709.
11. Santangelo P.G., Ngai K.L., Roland C.M. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 13. P. 3651.
12. Plazeck D.J., Zheng X.D., Ngai K.L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 17. P. 4920.
13. Ngai K.L., Skolnick J. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 7. P. 1561.
14. Schweizer K.S., Szamel G. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 5. P. 1934.
15. Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 9. P. 5802.
16. Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 9. P. 5822.
17. Tang H., Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 2. P. 779.
18. Herman M.F. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 19. P. 4925.
19. Herman M.F. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 19. P. 4931.
20. Иржак В.И., Королев Г.В., Соловьев М.Е. // Успе-хи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 167.
21. Иржак В.И. // Высокомолек. соед. 1999. Т. 41. № 5. С. 1063.
22. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964.
23. Matsuoka S. Relaxation Phenomena in Polymers. Mu-nich; Vienna; New York; Barcelona; Hansen Publ. 1992.
24. Aklonis J.J., Tobolsky A.V. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 11. P. 3483.
25. Akovali G. // J. Polymer Sci. A-2. 1967. V. 5. № 5. P. 875.
26. McGrory W.J., Tuminello W.H. // J. Rheol. 1990. V. 34. № 6. P. 867.
27. Lin Y.-H. // Macromolecules. 1996. V. 19. № 1. P. 159.
28. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полиме-ров. М.: Химия, 1977. С. 240.

Relaxation of Linear Polymers: a Model Accounting for Intermolecular Interactions

T. F. Irzhak, L. I. Kuzub, O. V. Nikitina, and V. I. Irzhak

*Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—A concept of the effective relaxation time was introduced to analyze the stress relaxation curves for a series of monodisperse polymers. It is shown that the original reptation model cannot describe the time variation of the relaxation modulus. A model based on the notion of a network of physical bonds is proposed to describe the relaxation of linear polymers. A quantitative agreement between experimental curves and this model is demonstrated.