

УДК 541(24+64):532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2002 г. А. Я. Малкин

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Определение ММР по измеренной характеристике реологических свойств (будь то кривая течения или частотная зависимость динамического модуля) является традиционной задачей реологии как метода физико-химической характеристики материала. Вместе с тем, эта проблема представляет собой некорректную обратную задачу, решение которой в общем случае следует искать на основе обращения того или иного интегрального преобразования. В настоящее время сложилось два основных подхода к формулировке соотношения между ММР и кривой течения расплава полимера. Во-первых, это обоснование выбранного правила суммирования вкладов различных фракций в реологическую характеристику, основанного на принятой модели молекулярной динамики полимерной цепи. Такой подход в итоге приводит к интегральному уравнению Фредгольма, решение которого дает ММР. Во-вторых, используется модель ньютоновского течения как следствия полидисперсности полимера, приводящей к постепенному переходу фракций с увеличивающейся ММ через критическую точку по мере возрастания скорости деформации. Эта модель приводит к весьма своеобразному интегральному уравнению с переменной границей интегрирования. Полученное уравнение, однако, допускает аналитическое решение для функции ММР. В любом из обсуждаемых подходов задача определения ММР остается некорректной, и ее решение неустойчиво по отношению к слабой неопределенности измеренной реологической характеристики полимера. Частным случаем, в котором достигается достоверное определение ММР, является априорное задание формы ММР (после чего задача ограничивается определением некоторого набора параметров этого распределения). В общем случае наиболее надежным методом определения ММР является процедура регуляризации, базирующаяся на том или ином интегральном соотношении между реологической характеристикой материала и его ММР.

ВВЕДЕНИЕ

С самого начала исследований реологических свойств полимеров было ясно видно, что эти свойства в высокой степени чувствительны к молекулярному строению полимера – его ММ, ММР, особенностям строения цепи и структурной организации в жидком состоянии. Наиболее очевидный и каждодневно используемый пример такого рода – это измерение характеристической вязкости $[\eta]$, как меры некоторой средней ММ. Хорошо известно также, что наибольшая ньютоновская вязкость η_0 и коэффициент нормальных напряжений ζ_0 в гораздо более сильной степени

E-mail: Alex_Malkin@mail.ru (Малкин Александр Яковлевич).

чувствительны к изменению ММ по сравнению с $[\eta]$, поскольку $[\eta]$ пропорциональна ММ обычно в степени 0.7–0.8, а η_0 и ζ_0 – в степени 3.5 и 7 соответственно [1].

Существенно, что измерения реологических свойств могут оказаться не только полезным, но и незаменимым способом оценки ММР полимеров в тех случаях, когда иные стандартные способы измерения ММР оказываются неприменимыми, например, для плохо растворимых полимеров.

В литературе можно найти огромное количество публикаций, посвященных установлению корреляций между теми или иными реологическими характеристиками и молекулярными параметрами полимерных веществ. Рассмотрение их не входит в задачу настоящей статьи, поскольку ее предметом является анализ возможности уста-

новления соответствия не между теми или иными интегральными или усредненными характеристиками молекулярного состава, а проблема оценки функции в целом, т.е. ММР $w(M)$, исходя из данных реологических исследований.

Естественно, что исходным материалом для определения функции должна быть также экспериментально измеренная функция. Реология предлагает ряд таких функций, например частотную зависимость динамического модуля, функции ползучести и релаксации и, наконец, кривую течения – зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига $\eta(\dot{\gamma})$. Между всеми ними существуют определенные связи и корреляции, во-первых, определяемые линейной теорией вязкоупругости, и, во-вторых, эмпирическим правилом Кокса–Мерца [1], так что в сущности безразлично, какой из этих функций воспользоваться как характеристикой реологических свойств материала. В дальнейшем в качестве базовой характеристики будет использоваться в основном кривая течения, т.е. зависимость $\eta(\dot{\gamma})$.

Таким образом, ставится следующая задача: прежде всего необходимо установить соответствие между функциями $\eta(\dot{\gamma})$ и $w(M)$, если таковое вообще существует. Соответствие между двумя функциями определяется с помощью функционала, т.е. $\eta(\dot{\gamma}) = \Phi[w(M)]$. Далее, следует решить “обратную задачу”, т.е. вычислить функцию $w(M)$ по экспериментально измеренной реологической характеристике материала, функции $\eta(\dot{\gamma})$.

Постановка задачи в целом родственна любой другой обратной задаче, и в частности, часто обсуждаемой в реологии задаче об определении релаксационного спектра по измеренной вязкоупругой характеристике материала [2]. Обе эти задачи в реологии полимеров обычно рассматриваются как относящиеся к одному классу проблем, хотя между ними имеются следующие существенные различия. Во-первых, ММР, функция $w(M)$, в отличие от релаксационного спектра, это такая физическая характеристика материала, которая может быть измерена в независимом эксперименте. Тем самым принципиально должно существовать однозначное решение обратной задачи, поддающееся прямой экспериментальной проверке независимым способом. Во-вторых, в отличие от стандартных интегральных преобразований, используемых для вычисления релаксационного спектра, форма функционала $\eta(\dot{\gamma}) = \Phi[w(M)]$ заранее не определена и его выбор представляет самостоятельную задачу.

При этом рассматриваемая проблема в сущности распадается на три относительно самостоятельные задачи: выбор способа суммирования вкладов фракций с различной ММ в измеряемую характеристику реологических свойств; формулировка механизма ньютонаского течения, ведущая к способу описания функции $\eta(\dot{\gamma})$; собственно решение обратной задачи, т.е. вычисления ММР по измеренной зависимости $\eta(\dot{\gamma})$.

Цель настоящей работы – анализ исследований последних 10–15 лет, посвященных решению этих проблем.

СУММИРОВАНИЕ ВКЛАДОВ ФРАКЦИЙ С РАЗЛИЧНОЙ ММ

Различные характеристики реологических свойств полимерных материалов в разной степени чувствительны к тем или иным моментам функции ММР [3].

Положение кривой течения, т.е. функции $\eta(\dot{\gamma})$, при любом способе ее описания характеризуется существованием предельного значения вязкости при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, а именно, так называемой наибольшей ньютонаской вязкости η_0 . Согласно многочисленным экспериментальным данным, зависимость η_0 от ММ для полидисперсных полимеров можно в первом приближении представить степенной функцией вида

$$\eta_0 = KM_w^\alpha, \quad (1)$$

где K – константа, а показатель степени α обычно близок к 3.5.

Влияние полидисперсности здесь учитывается использованием в качестве аргумента M_w . В более точных приближениях в аргумент следует ввести отношение различных моментов ММР в некоторой степени [3], но это лишь незначительно улучшает точность соотношения (1).

Формула (1) дает очень простой метод вычисления вязкости (обычно наибольшей ньютонаской вязкости) полидисперсных полимеров по вязкости фракций или же вязкости смесей по вязкости составляющих ее компонентов [4]

$$\eta_{bl}^{1/\alpha} = \sum_i w_i \eta_i^{1/\alpha} \quad (2)$$

Здесь η_{bl} – вязкость смеси (или полидисперсного полимера), η_i – вязкость компонентов смеси (или

отдельных фракций), w_i – массовая доля последних; показатель степени α тот же, что в формуле (1).

В самом общем случае роль полидисперсности в проявлении любых реологических свойств выражается [5] с помощью интегрального уравнения Фредгольма первого рода

$$g(x) = \int_0^{\infty} k(M, x) w(M) dM \quad (3)$$

В этом уравнении $g(x)$ – некоторая измеряемая характеристика реологических свойств (модуль упругости, функция релаксации или эффективная вязкость) аргумента x (частота, время или скорость сдвига); $w(M)$ – функция ММР; $k(M, x)$ – некоторая функция, определяющая вклады фракций с различными ММ.

Выбор функции $k(M, x)$ заранее не определен. Однако различные модели предлагают некоторые конкретные формы этой функции. Так, в широко распространенной модели рептаций [6], представляющей движение макромолекулы как скольжение в трубке с фиксированным диаметром, функция релаксации для монодисперсного полимера выражается через релаксационный спектр как

$$k(M, t) = F(M, t) = e^{-t/\tau(M)}, \quad (4)$$

где $\tau(M)$ = времена релаксации, зависящие от ММ.

Модель рептаций в своей оригинальной форме оказалась неадекватной для концентрированных растворов и расплавов, в которых существуют межмолекулярные зацепления. В качестве ее естественного обобщения была предложена модель двойных рептаций [7], согласно которой

$$k(M, t) = \sqrt{F(M, t)} \quad (5)$$

Эта модель исследовалась и нашла экспериментальное подтверждение в ряде работ [8, 9], причем было доказано [9], что предложенная модель эквивалентна нелинейному правилу суммирования, выраженному формулой (2).

Правило суммирования для полидисперсного полимера, обобщающего обе модели рептаций, имеет вид [10, 11]

$$k(M, t) = [F(M, t)]^{1/(1+\gamma)}, \quad (6)$$

где константа $\gamma \geq 0$.

Еще одним исходным допущением в рассматриваемом подходе является представление о рас-

пределении времен релаксации $\tau(M)$, входящее в уравнение (3), в виде степенной функции

$$\tau(M) = K\tau^p \quad (7)$$

(показатель степени $p > 0$).

Такой характер распределения времен релаксации особенно удобен для прикладных расчетов [12, 13] вне зависимости от того, может ли такому распределению быть придан определенный физический смысл или нет.

Рассмотренный формализованный подход, основанный на обращении интеграла Фредгольма, был последовательно развит в работе [5] и впоследствии применен для расчета ММР в работах [14–16], в которых проанализированы различные варианты ядер, зависящих от ММР. Были предложены также некоторые обобщения модели двойных рептаций [14–20], в которых принималось во внимание как собственно рептационное движение, так и независимая от него возможность “раузовской” релаксации коротких цепей, не образующих зацепления. Основанные на этих представлениях вычисления позволили получить аналитическое выражение для функции $w(M)$, исходя из релаксационного спектра полимера.

Обсуждаемый подход был подробно исследован в работе [21], в которой было предложено новое обобщенное двухпараметрическое правило суммирования, причем авторы постулировали возможность не только двойных рептаций, но и аналогичных по физическому смыслу молекулярных движений более высокого порядка.

Практическому применению модели суммирования вкладов фракций с различными ММ на основе динамической теории двойных рептаций было посвящено довольно много исследований [22–26], которые показали, что при надлежащем выборе функций, входящих в предлагаемые модели, удается достичь удовлетворительного согласия результатов расчетов с непосредственно измеренным ММР.

Действительно, следует признать, что общий подход к способу суммирования вкладов фракций с различными ММ при расчете вязкоупругих функций для полидисперсных полимеров, основанный на формализме уравнения Фредгольма, в сочетании с использованием обобщенных молекулярных моделей, в итоге позволяет получить расчетные результаты, принципиально согласующиеся с ходом экспериментальных кривых. Но цена здесь довольно высока, поскольку такой подход содержит довольно много произвольных допущений относительно вида функций, входящих в расчетные уравнения, и значений численных констант. По-

этому стоит задать вопрос, нельзя ли ограничиться наиболее простым и очевидным правилом суммированием типа уравнения (1) и отойти от использования уравнений Фредгольма, заменив его иными физическими представлениями о вкладе фракций с различными ММ?

Возможности такого иного подхода рассмотрены в следующем разделе.

МОДЕЛЬ НЕНЬЮТОНОВСКОГО ТЕЧЕНИЯ

Существует множество эмпирических моделей, предсказывающих форму зависимости $\eta(\dot{\gamma})$. Однако они малопригодны для целей настоящего рассмотрения, поскольку непосредственно никак не связывают зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ с ММР полимера. Существенный шаг в решении обсуждаемой проблемы был сделан в работах [27–29]. Показано, что реологические (вязкостные) свойства монодисперсных полимеров принципиально отличаются от свойств аналогичных по химическому строению полидисперсных образцов. Оказалось, что монодисперсные полимеры (или, точнее, полимеры с очень узким ММР) остаются практически ньютоновскими в очень широком диапазоне скоростей сдвига, вплоть до некоторого критического напряжения τ_s . При попытках увеличить скорость течения расплав начинает скользить по стенке капилляра, но регулярное течение становится невозможным. В оригинальных работах и многих последующих публикациях это явление было названо “срывом” и объяснено вынужденным переходом материала в высокоэластическое состояние при скорости сдвига $\dot{\gamma}_s$, отвечающей критическому напряжению, так что

$$\tau_s = \eta_0 \dot{\gamma}_s, \quad (8)$$

где ньютоновская вязкость η_0 зависит от молекулярной массы M монодисперсных полимеров обычным образом

$$\eta_0 = KM^\alpha \quad (9)$$

Очевидно, что эта формула есть частный случай более общего соотношения (1).

Хотя физическое объяснение природы изменения механизма течения (или “срыва”) в критической точке может быть и иным [30], однако несомненно, что характер поведения расплава при τ_s (или $\dot{\gamma}_s$) носит пороговый характер, так что соответствующая точка действительно может трактоваться как критическая.

Смешение двух монодисперсных полимеров (как модель полидисперсного полимера) немед-

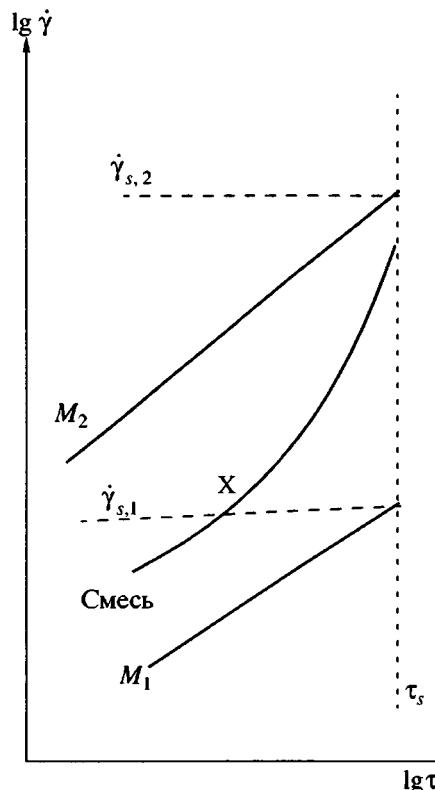


Рис. 1. К механизму неньютоновского течения как следствия полидисперсности полимера. M_1 и M_2 – кривые течения высокомолекулярного и низкомолекулярного монодисперсного полимера соответственно. Смесь – кривая течения смеси двух монодисперсных полимеров; X – точка, до которой течение смеси остается ньютоновским.

ленно приводит к появлению неньютоновской ветви кривой течения. При этом наблюдались следующие закономерности, позволившие предложить наглядную модель, объясняющую неньютоновское поведение полимеров как следствие их полидисперсности [31].

На рис. 1 (согласно конкретным экспериментальным данным [31] и многим позднейшим исследованиям) показано, что течение двух монодисперсных полимеров с ММ соответственно M_1 и M_2 ($M_1 > M_2$) остается ньютоновским вплоть до критического напряжения τ_s , общего для обоих полимеров. Критические значения скорости сдвига для этих монодисперсных полимеров равны $\dot{\gamma}_{s,1}$ и $\dot{\gamma}_{s,2}$. Обозначение “Смесь” отвечает кривой течения смеси этих двух монодисперсных полимеров. Принципиальным является следующий экспериментальный факт: течение остается ньютонов-

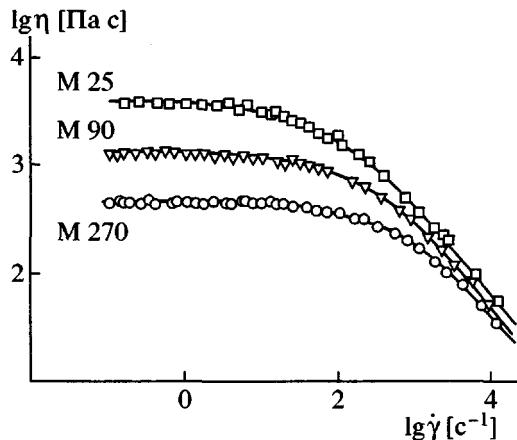


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных данных с кривыми течения, рассчитанными по модели (10). Полимеры – полиацетали. Точки – экспериментальные значения вязкости, кривые – расчет. Обозначения образцов – по работе [37]. Рисунок заимствован из работы [37].

ским вплоть до точки X , т.е. скорости сдвига $\dot{\gamma}_{s,1}$, отвечающей срыву (критической точке) высокомолекулярного компонента смеси. При этом вязкость на ньютоновском участке кривой течения (до точки X) описывается уравнением (1). Затем вплоть до критической скорости сдвига второго компонента наблюдается неньютоновское течение. Его механизм может трактоваться как течение низкомолекулярных компонент “наполненных” нетекущей высокомолекулярной фракцией. При этом диссипативные потери, связанные с движением последней, падают с увеличением скорости деформации, что и объясняет уменьшение эффективной вязкости, т.е. неньютоновское течение.

Аналогичная качественная модель позднее обсуждалась в работах [32, 33] и была окончательно сформулирована в форме аналитических соотношений в работах [34, 35].

Центральную роль в этой модели играет уравнение

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left\{ \int_0^{M(\dot{\gamma})} (KM^\alpha)^{1/\alpha} w(M) dM + \left(\frac{\tau_s}{\dot{\gamma}} \right)^{1/\alpha} \int_{M(\dot{\gamma})}^{\infty} w(M) dM \right\}^\alpha \quad (10)$$

Первое слагаемое здесь отражает вклад в вязкие потери фракций, остающихся в докритическом состоянии (до точки “срыва”) при некоторой скорости сдвига $\dot{\gamma}$, а второе – вклад фракций в критическом состоянии при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_s$. Очевидно, что граница между этими двумя слагаемыми за-

висит от скорости сдвига, которая в свою очередь определяет граничное значение ММ в критической точке.

Соотношение (10) имеет довольно своеобразный вид, поскольку оно содержит интегралы с переменной границей интегрирования. Уравнения такого рода обычно не встречаются при формулировке обратных задач.

Предложенная модель неньютоновского течения в форме модели (10) оказалась весьма точной для предсказания зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ для полимера с известным ММР. Это было показано как в оригинальных работах, в которых разрабатывалась рассматриваемая модель, так и во многих последующих публикациях, например [36–39]. Характерный пример приведен на рис. 2 (из работы [37]), где расчетная кривая течения была построена по заранее заданному ММР, а именно, авторы использовали ММР в форме двухпараметрической обобщенной экспоненциальной функции.

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ – ОПРЕДЕЛЕНИЕ ММР

Решение обратной задачи – определение ММР по измеренной кривой течения – связано с решением интегрального уравнения, например (10), хотя возможны и другие формы интегральных преобразований, связывающих функции $\eta(\dot{\gamma})$ и ММР (например, работы [40, 41]).

Если не рассматривать ранних попыток получения простых, но недостоверных решений, то современный подход основывается на четком понимании того, что определение ММР является некорректной задачей [2, 42, 43] со всеми особенностями, присущими проблемам такого класса. Это справедливо в равной степени для определения как ММР, так и релаксационного спектра полимеров [34, 35, 44–47]. К числу таких особенностей, приводящих к некорректности задачи, относятся прежде всего неопределенный вклад областей изменения функции вблизи границ ее определения (т.е. в областях близких к нулю и бесконечности) и неконтролируемое влияние незначительных экспериментальных ошибок при измерении функции $\eta(\dot{\gamma})$ на конечный результат расчетов.

Эти соображения остаются справедливыми для интегральных уравнений любого типа, основанных как на обобщенных правилах суммирования вкладов фракций с различными ММ в полидисперсном полимере [21], так и на рассмотренной выше модели неньютоновского течения как функционала от полидисперсности [34, 35].

Однако между двумя изложенными основными подходами к определению MMP имеется существенное различие. Если метод суммирования в принципе не предполагает существования аналитического решения обратной задачи, то рассмотренная модель неньютоновского течения в виде уравнения (10) допускает непосредственное интегрирование с получением аналитического выражения для MMP. Последний результат представляется довольно сильным в рамках обсуждаемой задачи, поскольку всегда предпочтительнее иметь дело с аналитически определенной функцией. Итоговое точное аналитическое решение интегрального уравнения (10) относительно функции $w(M)$, записанное в безразмерных переменных, таково [34, 35]:

$$w(m) = -\left(X^4 \frac{d^2 Y}{dX^2} + 2X^3 \frac{dY}{dX} \right) \quad (11)$$

Входящие в это уравнение безразмерные параметры имеют следующий смысл.

Безразмерная скорость сдвига

$$X = \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_s} \right)^{1/\alpha} = M_w \left(\frac{K \dot{\gamma}}{\tau_s} \right)^{1/\alpha} \quad (12)$$

Безразмерная вязкость

$$Y = \left[\frac{\eta(\dot{\gamma})}{\eta_0} \right]^{1/\alpha} \quad (13)$$

Безразмерная MM

$$m = \frac{M}{M_w} \quad (14)$$

Следует заметить, что при формулировке обсуждаемой модели использовалось только одно простейшее предположение относительно механизма взаимного влияния фракций в полидисперсном полимере, а именно, предполагалось условие суммирования вкладов вязкости при смешении, выраженное уравнением (1). Согласно этой модели, наибольшая ньютоновская вязкость вычислялась как однозначная функция M_w , которая входит как нормирующий параметр в безразмерные величины X и m .

Уравнение (11), казалось бы, дает возможность однозначного определения MMP по кривой течения, ибо оно представляет собой редчайший случай аналитического решения интегрального уравнения. Однако первая же численная проверка представляющейся соблазнительной возможности [34, 35] привела к обескураживающему результату (и это обусловлено некорректностью самой обсуждаемой задачи!). Оказалось, что в зависимости от выбранного способа аналитической

аппроксимации исходных экспериментальных данных (причем все использованные способы аппроксимации лежат в пределах ошибок измерений) рассчитываемые MMP получаются различными и при этом совершенно неадекватными истинному MMP. Следовательно, прежде всего нужно отказаться от попыток "сглаживания" исходных экспериментальных данных путем аналитической аппроксимации кривых течения.

Возможны два различных подхода [39] к вычислению MMP, основанные на модели неньютоновского течения (10) – дифференциальный способ, когда используется аналитическое решение (11), и интегральный способ, когда тем или иным способом подбирается функция $w(M)$, которая при подстановке в уравнение (10) обеспечит наилучшее соответствие исходным экспериментальным данным.

Согласно дифференциальному способу определения MMP, можно попытаться действовать "в лоб" и, полагая относительную ошибку измерений одинаковой и малой для всей кривой течения, использовать уравнение (11) для численной обработки экспериментальных данных, без их "сглаживания" [39, 48]. Возможно, что этот прием может дать приемлемые результаты для полимеров с унимодальным MMP. Однако очень трудно экспериментально обнаружить существование перегибов на кривых течения, которые, согласно уравнению (11), должны бы существовать для полимеров с бимодальным MMP. Весь массив огромного количества известных экспериментальных данных свидетельствует о том, что перегибы на кривых течения практически обнаружить очень трудно, если вообще возможно. Тем не менее, нельзя исключить, что такие перегибы являются весьма тонким эффектом и могут быть обнаружены при прецизионных измерениях вязкостных свойств смесей фракций с далеко отстоящими пиками на MMP.

Основой интегрального способа решения обсуждаемой задачи является использование метода регуляризации в сочетании с процедурой минимизации нелинейного функционала ошибок [39, 43, 47], аналогичного предложенному для расчета релаксационного спектра [44, 46, 49].

Решение обсуждаемой проблемы определения MMP по измеренной кривой течения существенно упрощается, если удается задать априорную форму MMP, т.е. перейти к полуобратной задаче. Таким способом полностью устраняется некорректность обратной задачи. Обычно при этом реальное MMP аппроксимируют обобщенной экспоненциальной функцией, что позволяет, в част-

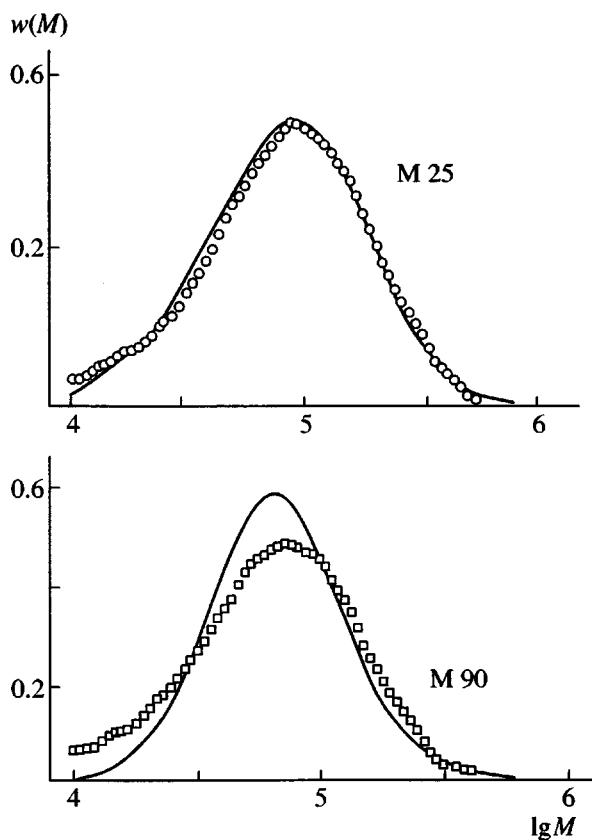


Рис. 3. Сопоставление результатов расчета ММР по данным реологических измерений (сплошные линии) с данными ГПХ анализа (точки). Обозначения образцов – по работе [37]. Рисунок заимствован из работы [37].

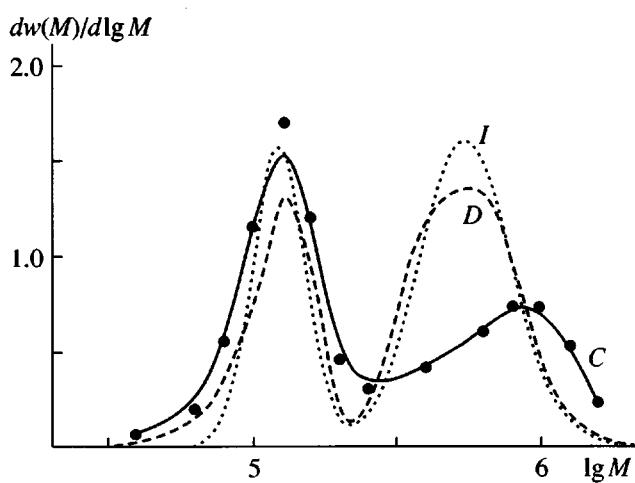


Рис. 4. Сопоставление данных хроматографического анализа (точки и кривая C) с результатами расчета по дифференциальному (D) и интегральному (I) методам для бинарной смеси полистиролов. Рисунок заимствован из работы [39].

ности, весьма точно вычислить кривую течения по заданному ММР [37, 38]. При решении полуобратной задачи расчет ММР сводится к определению ограниченного числа параметров заданного ММР по некоторым характерным точкам кривой течения [50].

Пример использования такого подхода приведен на рис. 3 для тех же образцов, для которых выше на рис. 2 показано решение прямой задачи. Как видно, в целом использование этого метода дает в некоторых случаях хорошие (образец M25), а в некоторых (образец M90) лишь удовлетворительные результаты. К сожалению, достоверность результатов расчета не может быть оценена заранее. Тем не менее, этот подход может быть полезным для конкретных целей, например, для технологического контроля производства.

Естественно, что априорное задание формы ММР принципиально упрощает решение обсуждаемой задачи при любой форме функционала, связывающего данные реологических измерений с ММР. Такое упрощение задачи может быть удобным и при расчетах, основанных на модели двойных рептаций [51].

Тем не менее, даже если не задаваться формой ММР, то и в этом случае удается достичь по крайней мере полуколичественного согласия между результатами определения ММР различными методами. Пример приведен на рис. 4, где сопоставлены результаты интегрального и дифференциального методов расчета ММР, основанных на уравнениях (10) и (11) соответственно, с данными хроматографического анализа. Существенно, что этот пример относится к полимеру с бинарным ММР. Тем не менее, очевидно, что даже в таком сложном случае удается достичь удовлетворительных результатов при расчете ММР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определение ММР по измеренной характеристике реологических свойств (будь то кривая течения или частотная зависимость динамического модуля) представляет собой некорректную обратную задачу, решение которой ищется на основе обращения того или иного интегрального преобразования.

В настоящее время сложилось два основных подхода к формулировке соотношения между ММР и кривой течения расплава полимеров. Во-первых, предметом поисков может быть выбор рационального (физически обоснованного) правила суммирования вкладов различных фракций

в реологическую характеристику, основанного на принятой модели молекулярной динамики полимерной цепи. Этот подход в итоге приводит к интегральному уравнению Фредгольма, решение которого дает MMP. Во-вторых, формулируется модель неньютоновского течения как следствия полидисперсности полимера, приводящей к постепенному переходу фракций с увеличивающейся ММ через критическую точку по мере возрастания скорости деформации. На основании этой модели удается получить весьма своеобразное интегральное уравнение с переменной границей интегрирования, которое допускает аналитическое решение для функции MMP.

Тем не менее, в любом возможном подходе обратная задача определения MMP, исходя из кривой течения, остается некорректной, и ее решение неустойчиво по отношению к слабой неопределенности измеренной реологической характеристики полимера. Частным случаем, в котором достигается достоверное определение MMP, является априорное задание формы MMP (после чего задача ограничивается вычислением некоторого набора параметров выбранного распределения). В общем случае наиболее достоверный метод нахождения MMP – процедура регуляризации, базирующаяся на том или ином интегральном соотношении между реологической характеристикой материала и его MMP.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 9. С. 1598.
3. Steeman P.A.M. // Rheol. Acta. 1998. V. 37. № 6. P. 583.
4. Menefee E. // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. P. 2215.
5. Anderson R.S., Mead D.W. // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1996. V. 76. № 1/2. P. 299.
6. Доу М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
7. Des Cloizeaux J. // Europhys. Lett. 1988. V. 5. P. 437.
8. Montfort J.P., Marin G., Armin J., Monge Ph. // Rheol. Acta. 1979. № 6. V. 18. P. 623.
9. Liu Y.-M., Shaw M.T. // J. Rheol. 1998. V. 42. № 2. P. 267.
10. Tsengoglou C. // Am. Chem Soc., Polym. Prepr. 1987. V. 28. № 1. P. 185.
11. Tsengoglou C. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 1762.
12. Dooling P.J., Buckley C.P., Hinduja S. // Rheol. Acta. 1977. V. 36. P. 472.
13. Malkin A.Ya., Masalova I. // Rheol. Acta. 2001. V. 40. № 3. P. 261.
14. Thimm W., Friedrich Ch., Marth M., Honerhamp J. // J. Rheol. 1999. V. 43. № 6. P. 1663.
15. Thimm W., Friedrich Ch., Marth M., Honerhamp J. // J. Rheol. 2000. V. 44. № 2. P. 429.
16. Thimm W., Friedrich Ch., Roths T., Honerhamp J. // J. Rheol. 2000. V. 44. № 6. P. 1353.
17. Montfort J.-P., Marin G., Monge P. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1551.
18. Cassagnau Ph., Montfort J.-P., Marin G., Monge P. // Rheol. Acta. 1993. V. 32. № 2. P. 156.
19. Carrot C., Guillet G. // J. Rheol. 1997. V. 41. № 5. P. 1203.
20. Leonardi F., Majeste J.-C., Allal A., Marin G. // J. Rheol. 2000. V. 44. № 4. P. 675.
21. Anderson R.S., Loy R.J. // J. Rheol. 2001. V. 45. № 4. P. 891.
22. Tuminello W.H. // Polym. Eng. Sci. 1986. V. 26. P. 1335.
23. Wu S. // Polym. Eng. Sci. 1988. V. 28. P. 538.
24. Tuminello W.H. // Polym. Eng. Sci. 1989. V. 29. P. 645.
25. Fleissner M. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 61. P. 324.
26. Wasserman S.H. // J. Rheol. 1995. V. 39. № 4. P. 601.
27. Виноградов Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 294.
28. Виноградов Г.В., Малкин А. Я., Яновский Ю.Г., Борисенкова Е.К., Ярлыков В.В., Бережная Г.В., Шаталов В.П., Шалганова В.Г., Юдин В.П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2425.
29. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Yanovskii Yu.G., Borisenkova E.K., Yarlykov B.V., Berezhnaya G.V. // J. Polym. Sci. A-2. 1972. V. 10. № 6. P. 1061.
30. Yang X., Wang S.-Q., Halasa A., Ishida H. // Rheol. Acta. 1998. V. 37. № 4. P. 415.
31. Malkin A.Ya., Blinova N.K., Vinogradov G.V., Zabugina M.P., Sabsai O.Yu., Shalganova V.G., Kirchevskaya I.Yu., Shatalov V.P. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. № 5. P. 445.
32. Bersted B.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 19. P. 2167.
33. Bersted B.H., Slee J.D. // J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. P. 2631.
34. Малкин А.Я., Тейшев А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2230.
35. Malkin A.Ya., Teishev A.E. // Polym. Eng. Sci. 1991. V. 31. № 11. P. 1590.
36. Wood-Adams P.M., Dealy J.M. // J. Rheol. 1996. V. 40. № 5. P. 761.
37. Nobile M.R., Cocchini F., Lawler J.V. // J. Rheol. 1996. V. 40. № 3. P. 363.
38. Nichetti D., Manaz-Zloczower I. // J. Rheol. 1998. V. 42. № 4. P. 951.
39. Liu Y.-M., Shaw M.T., Tuminello W.H. // J. Rheol. 1998. V. 42. № 3. P. 453.
40. Middleman S. // J. Appl. Polym. Sci. 1967. V. 11. P. 417.
41. Graessley W.W. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 1942; Macromolecules. 1969. V. 2. P. 49.
42. Malkin A.Ya. // Rheol. Acta. 1990. V. 29. № 6. P. 512.
43. Freidrich Ch., Honerhamp J., Weese J. // Rheol. Acta. 1996. V. 35. № 2. P. 186.
44. Elster C., Honerhamp J., Weese J. // Rheol. Acta. 1992. V. 31. № 2. P. 161.
45. Orbey N., Dealy J.M. // J. Rheol. 1991. V. 35. P. 1035.

46. Elster C., Honerkamp J. // J. Rheol. 1992. V. 36. P. 911.
47. Leonardi F., Allal A. Marin G. // Rheol. Acta. 1998. V. 37. № 3. P. 199.
48. Shaw M.T., Tuminello W.H. // Polym. Eng. Sci. 1994. V. 34. P. 159.
49. Roths T., Maier D., Friedrich Ch., Marth M., Honerkamp J. // Rheol. Acta. 2000. V. 39. № 1. P. 163.
50. Малкин А.Я., Тейшев А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 175.
51. Nobile M.R., Cocchini F. // Rheol. Acta. 2001. V. 40. № 1. P. 111.

The Molecular Mass Distribution as Determined by Rheological Methods

A. Ya. Malkin

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The determination of molecular mass distribution (MMD) from a measured characteristic of rheological properties (either a flow curve or the frequency dependence of the dynamic modulus) is the traditional task of rheology as a technique for the physicochemical characterization of a material. At the same time, this task represents an ill-posed inverse problem whose solution in the general case must be sought on the basis of inversion of one or another integral transformation. At present there two basic approaches to the formulation of a relationship between MMD and melt flow curves. The first is the substantiation of a rule selected for the summation of the contributions of different fractions to the rheological property, which is based on a model accepted for the molecular dynamics of a polymer chain. This approach ultimately leads to the Fredholm integral equation whose solution yields the MMD. The second is the model of non-Newtonian flow as a consequence of polymer polydispersity resulting in gradual passing of fractions of progressively higher molecular masses through the critical point with the increasing shear rate. The equation obtained, however, admits an analytical solution for the MMD function. This model leads to a quite peculiar integral equation with a variable integration limit. With either approach, the MMD determination problem remains ill-posed, and its solution is unstable with respect to weak uncertainty of the measured rheological characteristic of the polymer. A particular case in which the reliable determination of MMD is achieved is the a priori presetting of an MMD pattern (after that, the problem is reduced to determining some set of parameters of this distribution). In the general case, the most reliable method for determining the MMD is the regularization procedure based on an integral relationship between the rheological property of a material and its MMD.

Сдано в набор 22.05.2002 г.

Подписано к печати 29.07.2002 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 34

Усл. кр.-отт. 11.1 тыс.

Уч.-изд. л. 33.8

Бум. л. 17.0

Тираж 323 экз.

Зак. 6498

Свидетельство о регистрации № 0110165 от 04.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,
Отделение общей и технической химии РАН,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Адрес издателя: 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6