

УДК 541.64:539.199

ЭФФЕКТИВНОЕ ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ КАК МЕТОД ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2004 г. Л. И. Кузуб, В. И. Иржак

Институт проблем химической физики
Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл.

Поступила в редакцию 01.04.2003 г.
Принята в печать 22.09.2003 г.

Обсуждается физический смысл эффективного времени релаксации как величины, характеризующей релаксационный спектр полимеров. Проведен анализ ряда теоретических моделей и кривых частотной зависимости релаксационного модуля упругости монодисперсных полимеров и их смесей. Показана качественная связь средневесового и среднечисленного времен релаксации и их отношения со структурными и динамическими характеристиками полимерных систем.

ВВЕДЕНИЕ

Вязкоупругое поведение полимеров удобно характеризовать спектром времен релаксации. Обычно считают [1], что при известном спектре определение и предсказание вязкоупругих свойств полимеров не представляет труда. Однако эта характеристика в явном виде получена только для молекулярных моделей, основанных на динамике полимерных цепей Рауза и Дои–Эдвардса [2]. В то же время многочисленные экспериментальные данные и их анализ, выполненный, в частности, в работах [3–6], свидетельствуют о том, что ни одна из предлагаемых моделей удовлетворительно не описывает релаксационное поведение полимерных цепей в концентрированных системах в области высокоэластичности. Расхождения между тем, что предсказывает теория и дает эксперимент по исследованию релаксационных свойств, вынуждают совершенствовать теоретические модели с включением все больших деталей возможного межмолекулярного взаимодействия [3, 6, 7]. Однако сравнение моделей с экспериментом по отдельным релаксационным свойствам не дает полной уверенности в их адекватности.

Чтобы оценить способность теоретической модели описать данные эксперимента, необходимо

использовать в качестве обобщенной характеристики релаксационные спектры, сопоставляя друг с другом модельные и экспериментально получаемые величины. Именно поэтому постоянно развиваются методы расчета релаксационных спектров, основанные на анализе экспериментальных данных, главным образом временной и частотной зависимостей модуля упругости [8].

Расчет спектра времен релаксации из известных величин действительной и мнимой частей модуля упругости относится к классу некорректных задач, для решения которых широко используется метод нелинейной регуляризации Тихонова [9]. Разработан целый ряд компьютерных программ, позволяющих с теми или иными допущениями рассчитывать релаксационный спектр по данным релаксационного эксперимента. Так, например, без использования какой-либо физической модели для ПС был получен дискретный спектр BSW [10]. Однако проблема однозначности получаемых при этом результатов так и не решена [8, 11].

Вместе с тем возникает вопрос, всегда ли необходимо представлять функцию распределения по временам релаксации в явном виде. В качестве количественной характеристики достаточно, как показано в настоящей работе, использовать такую величину, как эффективное время релаксации, введенное ранее в работах [3, 5].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта р2001Подмосковье 01-03-97001а).

E-mail: irzhak@icp.ac.ru (Иржак Вадим Исакович).

ЭФФЕКТИВНОЕ ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ И ЕГО СВЯЗЬ С РЕЛАКСАЦИОННЫМ СПЕКТРОМ ЦЕПИ ПОЛИМЕРА

Эффективное время релаксации λ_{eff} определяется так:

$$\frac{1}{\lambda_{eff}} = -\frac{d \ln G(T)}{dt} = \frac{\sum_i h_i \lambda_i^{-1} \exp(-t/\lambda_i)}{\sum_i h_i \exp(-t/\lambda_i)} = \sum_i w_i(t) \lambda_i^{-1}, \quad (1)$$

где h_i – релаксационный спектр, $w_i(t)$ – зависящая от времени функция распределения по временам релаксации, связанная с h_i . При $t \rightarrow 0$ значение

$$w_i \rightarrow \frac{h_i}{\sum_j h_j}.$$

Использование λ_{eff} для сравнения экспериментальных данных по релаксации напряжения с зависимостями, вытекающими из моделей динамики полимерных цепей, оказалось весьма удачным [3, 5]. Так, модели Рауза и Дои–Эдвардса, для которых релаксационные спектры известны и различны, демонстрируют существенную разницу во временной зависимости $\lambda_{eff}(t)$. Для модели Рауза $\lambda_{eff}(t)$ пропорционально t во временном интервале $\lambda_{min} < t < \lambda_{max}$, т.е. в области, где релаксационный модуль упругости пропорционален $t^{-1/2}$. Для модели Дои–Эдвардса в области плато высокоэластичности $\lambda_{eff}(t)$ пропорционально $t^{1/2}$. Было показано [3], что для монодисперсных полимеров в области плато высокоэластичности $\lambda_{eff}(t)$ пропорционально $t^{1/2}$, т.е. релаксационный спектр по этой характеристике ближе к раузовскому.

Частотная зависимость эффективного времени релаксации дает возможность получить два параметра с различной степенью усреднения по временам релаксации благодаря тому, что в данном случае для анализа можно использовать отдельно действительную $G'(\omega)$ и мнимую $G''(\omega)$ части релаксационного модуля упругости.

По характеру зависимости эффективного времени релаксации от частоты, как и в случае частотной зависимости релаксационного моду-

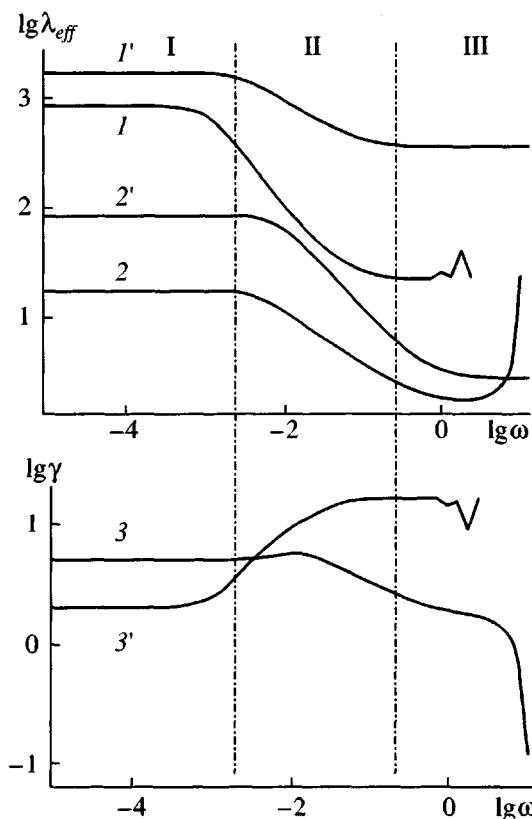


Рис. 1. Зависимость эффективного времени релаксации от частоты, рассчитанная для моделей Рауза (I – 3) и Дои–Эдвардса (I' – $3'$). $1, 1'$ – $\lambda_{eff,w}(\omega)$, $2, 2' – \lambda_{eff,n}(\omega)$ и $3, 3'$ – мера ширины распределения по временам релаксации (γ).

ля, вся шкала разбивается на три зоны: терминальную (зона I, низкие частоты), область высокоэластичности (зона II) и высокочастотную область (зона III) (рис. 1).

Эффективное время релаксации, определяемое как $\lambda_{eff,w}(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega G''(\omega)}$, в терминальной зоне принимает предельное значение, не зависимое от частоты и равное отношению второго момента распределения по временам релаксации к первому моменту, т.е. представляет собой средневесовое время релаксации [6, 12, 13]

$$\frac{\sum_i h_i(\lambda) \lambda_i^2}{\sum_i h_i(\lambda) \lambda_i} = \langle \lambda \rangle_w \quad (2)$$

Зависимость характеристик эффективного времени релаксации от длины цепи полимера

Полимер, модель	$\langle \lambda \rangle_n$	$\langle \lambda \rangle_w$	λ_{\max}	γ_{\max}	ω_{\max}	$\gamma_I = \frac{\langle \lambda \rangle_w}{\langle \lambda \rangle_n}$
ПС	$M^{3.4}$ [17]	$M^{3.7}$ [17]	M^4 [5]	$M^{0.7}$	$M^{-1.6}$	$M^{0.3}$
ПММА [12]	$M^{3.4}$	$M^{3.65}$	—	$M^{0.6}$	$M^{-2.0}$	$M^{0.25}$
1,4-ПБ [18, 19]	$M^{3.37}$	$M^{3.52}$	—	$M^{0.25}$	$M^{-2.0}$	$M^{0.15}$
Модель Рауза	n^1	n^2	n^2	—	—	n^1
Модель Дои–Эдвардса	n^3	n^3	n^3	—	—	n^0
Модель неоднородной цепи Рауза	n^1	$n^{1.66}$	$n^{1.7}$	$n^{0.58}$	$n^{-2.2}$	$n^{0.66}$

В зоне III при $\omega \rightarrow \infty$ величина $\lambda_{eff, wIII} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i \frac{h_i}{\lambda_i}}$.

Так как в последнем соотношении более существенный вклад вносят малые времена релаксации, $\lambda_{wIII} < \lambda_{wI}$, и в зоне II (области плато высокого эластичности) $\lambda_{wII}(\omega)$ является спадающей функцией частоты.

Эффективное время релаксации, выражаемое через отношение $\frac{G''(\omega)}{\omega(G_N^0 - G'(\omega))} = \lambda_{eff, n}(\omega)$, при $\omega \rightarrow 0$ (зона I) представляет собой среднечисленное время релаксации, также не зависимое от частоты.

$$\frac{\sum_i h_i(\lambda) \lambda_i}{\sum_i h_i(\lambda)} = \langle \lambda \rangle_n \quad (3)$$

В зоне III $\lambda_{eff, nIII} \rightarrow \frac{\sum_i \frac{h_i}{\lambda_i}}{\sum_i \frac{h_i}{\lambda_i^2}}$. Эта величина в за-

висимости от характера спектра может быть как малой, так и достаточно большой. Следовательно, в зоне II зависимость $\lambda_{eff, n}(\omega)$ от частоты может выражаться весьма сложным образом. Анализ частотной зависимости эффективного времени релаксации дает возможность оценивать спектр времен релаксации благодаря наличию нескольких моментов распределения. В частнос-

ти, отношение $\gamma_I = \langle \lambda \rangle_w / \langle \lambda \rangle_n$ характеризует ширину распределения по временам релаксации.

Релаксационный спектр модели Рауза выражается соотношением [2] $h_i = n^{-1}$, где n – длина цепи. Поэтому в терминальной зоне

$$\langle \lambda \rangle_w = \lambda_{\max} \frac{\sum_{i=1}^n i^{-4}}{\sum_{i=1}^n i^{-2}} \approx \lambda_{\max} \quad (4)$$

$$\langle \lambda \rangle_n = \frac{\lambda_{\max}}{n} \sum_{i=1}^n i^{-2} \approx \frac{\lambda_{\max}}{n} \quad (5)$$

Поскольку, согласно модели Рауза, λ_{\max} пропорционально n^2 , величина $\langle \lambda \rangle_w$ растет, как n^2 , а $\langle \lambda \rangle_n$ – как n . Ширина распределения γ_I увеличивается при этом пропорционально длине полимерной цепи (таблица).

Для зоны III справедливы следующие соотношения:

$$\lambda_{wIII} = \lambda_{\max} \frac{n}{\sum_{i=1}^n i^2} \approx \frac{\lambda_{\max}}{n^2}$$

$$\lambda_{nIII} = \lambda_{\max} \frac{\sum_{i=1}^n i^{-2}}{\sum_{i=1}^n i^4} \approx \frac{\lambda_{\max}}{n^2}$$

Таким образом, мера ширины распределения γ в указанной области частот не зависит от длины цепи.

Согласно модели рептации Дои–Эдвардса, релаксационный спектр $h_i \sim i^{-2}$ [2]; поэтому в зоне I

$$\langle \lambda \rangle_w = \lambda_{\max} \frac{\sum_{i=1,3,\dots}^n i^{-6}}{\sum_{i=1,3,\dots}^n i^{-4}} \approx \lambda_{\max}, \quad (6)$$

$$\langle \lambda \rangle_n = \frac{8}{\pi^2} \lambda_{\max} \sum_{i=1,3,\dots}^n i^{-4} \approx \lambda_{\max} \quad (7)$$

Иными словами, мера ширины распределения γ не зависит от длины цепи.

Для зоны III

$$\lambda_{n\text{III}} = \lambda_{\max} \frac{n}{\sum_{i=1}^n i^2} \approx \frac{\lambda_{\max}}{n^2},$$

$$\lambda_{w\text{III}} = \lambda_{\max} \frac{\sum_{i=1}^n i^{-2}}{n} \approx \frac{\lambda_{\max}}{n}$$

и γ_{III} увеличивается, как n .

В области плато высокомодульности (зона II) $\lambda_{w\text{II}}(\omega)$ пропорционально ω^{-1} для модели Рауза и $\omega^{-1/2}$ для модели Дои–Эдвардса (рис. 1). Соответственно $\lambda_{n\text{II}}(\omega) \sim \omega^{-1/2}$ и ω^{-1} . Отсюда отношение эффективных времен также различно для этих моделей: $\gamma_{\text{II}}(\omega)$ падает в первом случае и растет во втором приблизительно пропорционально корню квадратному из частоты.

Следует заметить, что некоторая немонотонность, наблюдаемая на высокочастотных “хвостах” кривых $\lambda_{eff,n}$ и параметра γ (рис. 1), является результатом вычислительной погрешности (деление на ноль) из-за практического равенства $G'(\omega)$ и G_N^0 в указанной области частот.

Таким образом, разница в частотной зависимости эффективных значений времен релаксации и их отношения отражает существенное различие

релаксационных спектров этих теоретических моделей.

Отметим хорошо известный факт связи значений средних времен релаксации в терминальной зоне с реологическими свойствами полимеров [1, 6, 12, 13]. Среднечисленное время связано с вязкостью; произведение вязкости на податливость пропорционально средневесовому времени, так что стационарная податливость J_e есть не что иное, как отношение средних времен релаксации, т.е. мера ширины спектра.

Эффективные времена релаксации и их отношение весьма чувствительны к структуре полимерных цепей. Данную зависимость можно показать на примере неоднородных цепей Рауза, релаксационные свойства которых были описаны в работах [14–16]. В качестве примера рассмотрим цепи, структура которых выражается через коэффициенты трения звеньев следующим образом: $F \leftarrow (1-1-1-5)_m - 1 - 1 - 1 - 5$, где $m = 0, 1, 2, 3, 4$. F – приложенная к цепи сила, цифрой обозначено отношение коэффициентов трения данного звена и некоторого выбранного.

Релаксационные спектры, рассчитанные для этих модельных цепей, приведены на рис. 2. Как видно, в отличие от моделей Рауза и Дои–Эдвардса модель неоднородной раузовской цепи приводит к формированию резко немонотонного дискретного спектра. Зависимости эффективных времен релаксации от частоты (рис. 3) качественно совпадают с приведенными на рис. 1 аналогичными зависимостями. Однако величина $\gamma(\omega)$ характеризуется совершенно иной частотной зависимостью: на кривых появляется резко выраженный максимум. Количественная связь этих параметров с длиной цепи также отлична от соответствующих соотношений, полученных для рассмотренных выше моделей (таблица).

В областях I и III величины $\lambda_{eff,w}$, $\lambda_{eff,n}$ и γ приобретают постоянное значение, причем в зоне I средние времена пропорциональны длине цепи $n = 4(m+1)$ в степени 1.66 и 1.0 для $\langle \lambda \rangle_w$ и $\langle \lambda \rangle_n$ соответственно, а их отношение $\gamma_I \sim n^{0.66}$ (таблица); в зоне III как $\lambda_{w\text{III}}$, так и $\lambda_{n\text{III}}$ от n не зависят. В области плато высокомодульности (от терминальной зоны до максимума) частотная зависимость отношения средних времен с достаточной точностью может быть представлена как степенная, причем показатель степени близок к 0.5. Величи-

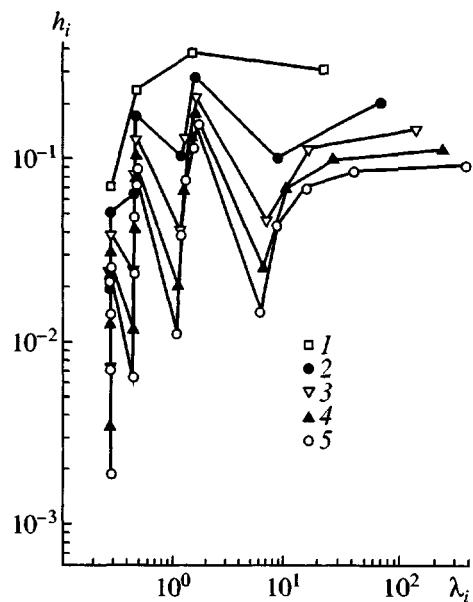


Рис. 2. Релаксационные спектры, рассчитанные для неоднородных цепей Рауза. Число блоков $m = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4) и 4 (5).

на максимума и его положение на оси частот зависит от длины цепи: $\gamma_{\max} \sim n^{0.58}$, $\omega_{\max} \sim n^{-2.2}$.

Таким образом, модель неоднородной цепи Рауза по своим релаксационным свойствам является промежуточной между моделями Рауза и Дои-Эдвардса.

Этот результат показывает, что рассматриваемые релаксационные характеристики, эффективные времена релаксации и их отношение, весьма чувствительны как к типу движения (модели Рауза и Дои-Эдвардса), так и к структуре цепи (классическая и неоднородная модели Рауза).

ЭФФЕКТИВНОЕ ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Обратимся теперь к анализу с позиций эффективного времени релаксации экспериментальных релаксационных кривых ряда линейных полимеров с узким ММР из работ [12, 17–19].

На рис. 4 приведены зависимости эффективных времен релаксации ПС от частоты, полученные с использованием табличных данных [17]. Соответствующие кривые для ПММА и 1,4-ПБ показаны на рис. 5 (по данным работ [12, 18, 19]).

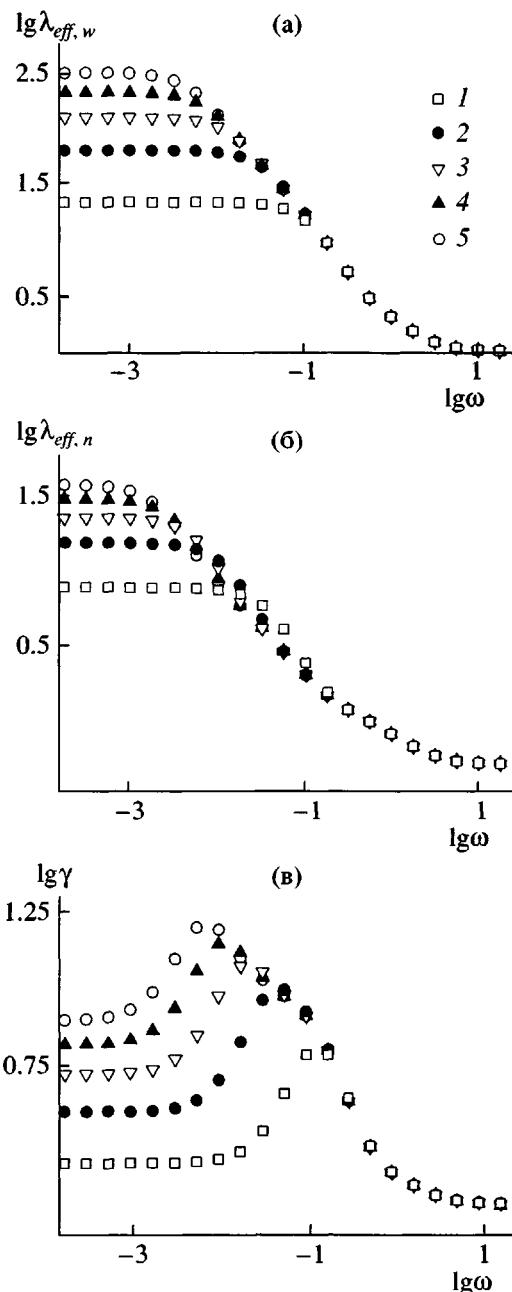


Рис. 3. Зависимость эффективных времен релаксации (а, б) и их отношения (в) от частоты для неоднородных цепей Рауза, релаксационные спектры которых показаны на рис. 2. $m = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4) и 4 (5).

Модуль упругости в области плато высокоэластичности G_N^0 определяли по уравнению [11]

$$G_N^0 = \frac{2}{\pi} \int G''(\omega) d \ln \omega,$$

исключая из площади под кривой $G''(\omega)$ область стеклования. Эти значения G_N^0 хорошо согласу-

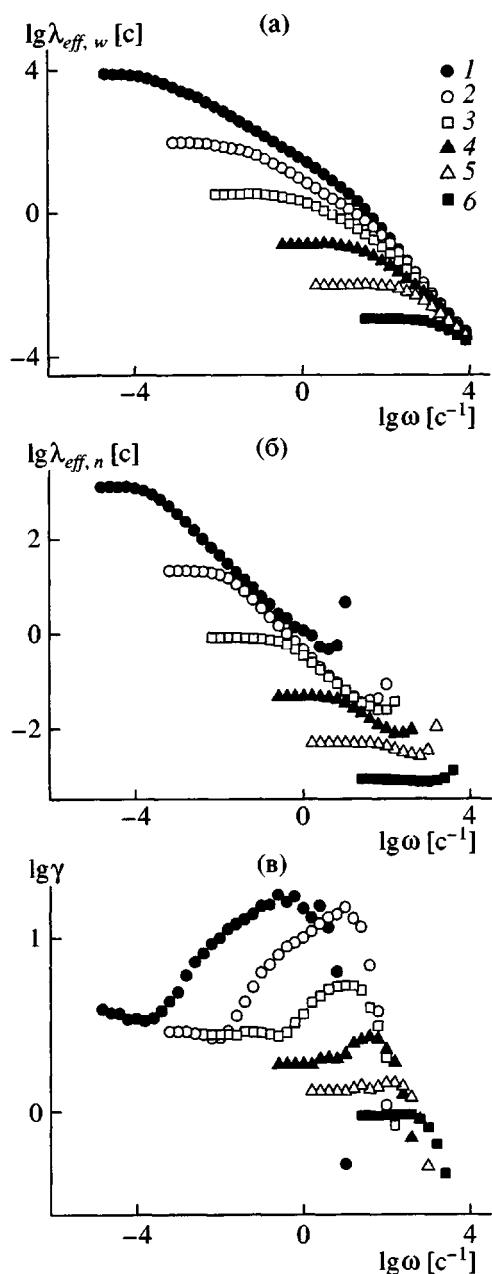


Рис. 4. Зависимость эффективных времен релаксации (а, б) и их отношения (в) от частоты для монодисперсного ПС по данным [17]. $M \times 10^{-3} = 3000$ (1), 770 (2), 275 (3), 128 (4), 70 (5), 39 (6). $T = 180^\circ\text{C}$.

ются с приводимыми в литературе величинами [12, 17]. Кроме того, для определения величины G_N^0 использовали метод van Gurp-Palmen [20], заключающийся в том, что анализируется зависимость отношения G''/G' (или угла механических потерь δ) от комплексного модуля $G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$: положение минимума кривой на оси абсцисс соответствует значению G_N^0 [20].

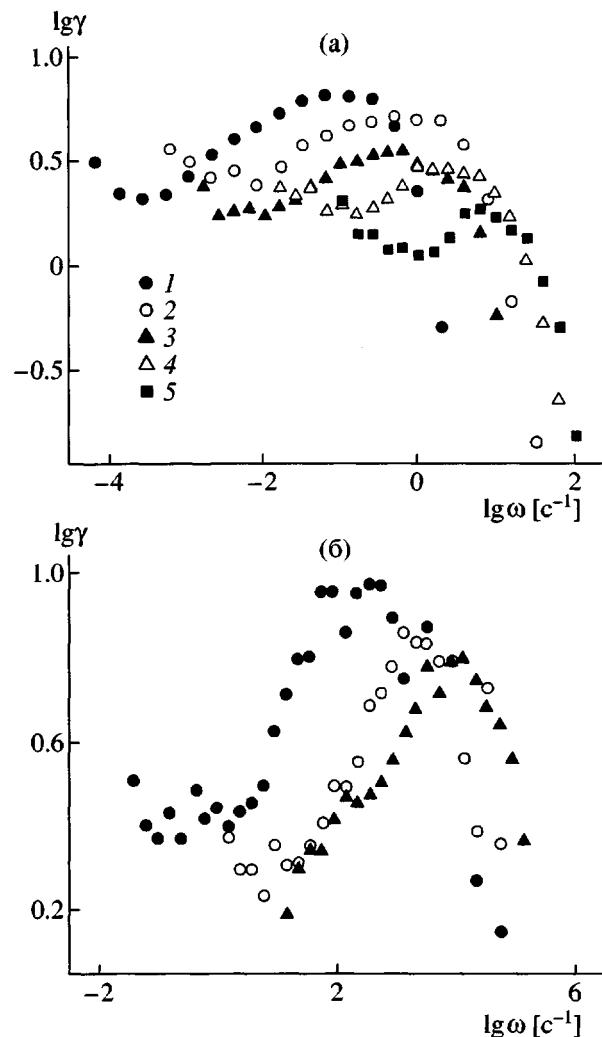


Рис. 5. Зависимость отношения эффективных времен релаксации от частоты для ПММА (а) и 1,4-ПБ (б). а: $M \times 10^{-3} = 460$ (1), 190 (2), 155 (3), 76 (4) и 46 (5), $T = 190^\circ\text{C}$; б: $M \times 10^{-3} = 201$ (1), 70 (2), 37.9 (3), $T = 28^\circ\text{C}$.

В терминальной зоне эффективные времена релаксации не зависят от частоты и в соответствии с уравнениями (4) и (5) могут быть определены как средние значения времен релаксации $\langle \lambda \rangle_w$ и $\langle \lambda \rangle_n$.

Зависимость средних времен релаксации от ММ выражается степенным законом $\langle \lambda \rangle \sim M^a$. Показатели степени a приведены в таблице. Как и следует ожидать, величины a различны для $\langle \lambda \rangle_w$ и $\langle \lambda \rangle_n$, причем в первом случае показатель выше. Для всех исследованных полимеров зависимость $\langle \lambda \rangle_n$ от ММ характеризуется значением a , близким к 3.4, что хорошо известно как зависимость вязкости от ММ [1].

Из приведенных в таблице результатов видно, что величина показателя степени при ММ зависит от способа усреднения по временам релаксации. Это относится как к предельным значениям, так и к области плато высокоэластичности. Как видно из кривых частотной зависимости $\lambda_{eff}(\omega)$ и $\gamma(\omega)$, приведенных на рис. 4 и 5, для всех значений ММ величина λ_{eff} практически линейно падает с частотой (точнее, показатель степени близок к 0.9), λ_{eff} пропорционально $\omega^{-0.75}$, так что их отношение растет как $\omega^{0.15}$. Данная зависимость, общая для всех типов полимеров с узким ММР, дает основание предполагать, что их релаксационные спектры – промежуточные между широким, характерным для модели Рауза, и узким – модели Дои–Эдвардса. Вид зависимости $\gamma(\omega)$ указывает на сходство релаксационных спектров реальных полимеров и неоднородной модели Рауза.

Сравнение параметров распределения по временам релаксации в зоне III затруднено тем, что реальные полимеры стеклются в этой области частот. Резко выраженный максимум на частотной зависимости параметра $\gamma_{II}(\omega)$ в отличие от полученной в модельных расчетах не является артефактом, а имеет определенный физический смысл. Возможно, появление максимума как раз и характеризует переход к стеклованию. Таким образом, мера ширины спектра $\gamma(\omega)$ может быть использована в этих целях в той же мере, как и часто используемый тангенс угла (механических) потерь $tg\delta$.

Для различных ММ положение точки перехода на частотной оси различно: увеличение ММ приводит к сдвигу в сторону низких частот. Положение максимума на частотной шкале приблизительно пропорционально M^{-2} , что совпадает с показателем степени для неоднородной модели Рауза ($n^{-2.2}$).

БИНАРНЫЕ СМЕСИ МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Подход, аналогичный использованному для анализа релаксационных свойств монодисперсных полимеров, применен к бинарным смесям. Их формировали прямым суммированием релаксационных спектров 20- и 100-звенных цепей, динамика которых описывается моделями Рауза и Дои–Эдвардса, а также моделью неоднородных цепей Рауза, состоящих из блоков $(1-1-1-5)_m$, где

$m = 1$ и 5 , т.е. из 5-ти и 20-ти звеньев. На этой основе получали соответствующие релаксационные модули упругости, средние времена релаксации и их отношение.

Уже небольшая добавка высокомолекулярной фракции ϕ к низкомолекулярному компоненту вызывает существенное изменение вида кривой частотной зависимости величины $\gamma(\omega)$ (рис. 6): резко возрастает величина γ_I , что определяется характером релаксационного спектра, длиной цепей и соотношением компонентов в смеси; возникает переходная область от терминального плато к тому значению величины $\gamma(\omega)$, которое характерно для низкомолекулярного компонента.

Для смеси раузовских цепей (рис. 6а) сам вид кривых практически не меняется за исключением того, что переходная область сдвигается в сторону высоких частот по мере увеличения содержания высокомолекулярного компонента ϕ , т.е. осуществляется плавный переход с одной кривой на другую, и наибольшие изменения величины $\gamma(\omega)$ происходят в терминальной области кривой, где величина γ_I проходит через максимум при $\phi \approx 0.2$.

Для смеси цепей, динамика которых описывается моделью Дои–Эдвардса (рис. 6б), величина γ_I достигает максимума уже при крайне низком содержании цепей высокомолекулярного компонента ($\phi \approx 0.001$). С повышением концентрации высокомолекулярных цепей наряду с понижением γ_I в терминальной области появляются один максимум и один минимум в переходной области частот. Положения γ_{max} и γ_{min} на частотной оси сдвигаются соответственно вправо и влево вплоть до того вида кривой, которая присуща высокомолекулярному компоненту.

Изменения в составе смеси, состоящей из неоднородных цепей Рауза (рис. 6в), также приводят к экстремальному изменению величины γ_I в терминальной зоне, зависящему от состава смеси и характера спектра компонентов, и появлению максимальных и минимальных значений $\gamma(\omega)$ в области плато высокоэластичности, величина и положение которых на частотной оси монотонно меняется с изменением состава смеси.

Обратимся теперь к экспериментальным данным по бинарным смесям полимеров. На рис. 7 приведена зависимость $\gamma(\omega)$ от состава бинарной смеси узких фракций ПС по данным работы [21].

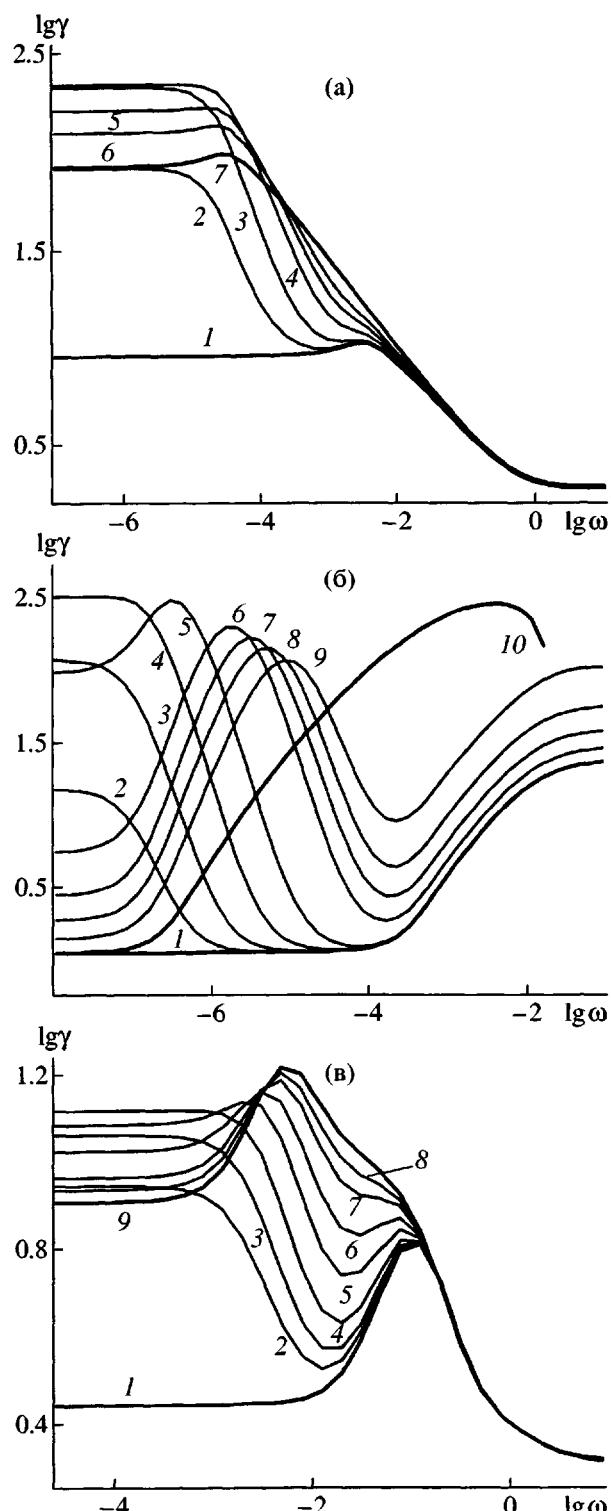


Рис. 6. Зависимость отношения эффективных времен релаксации от частоты для модельных бинарных смесей. а: модель Рауза, доля 100-звенных цепей $\phi = 0$ (1), 0.01 (2), 0.05 (3), 0.2 (4), 0.4 (5), 0.8 (6), 1.0 (7); б: модель Дои-Эдвардса, доля 100-звенных цепей $\phi = 0$ (1), 1×10^{-5} (2), 1×10^{-4} (3), 1×10^{-3} (4), 10^{-2} (5), 0.2 (6), 0.4 (7), 0.6 (8), 0.8 (9) и 1.0 (10); в: модель неоднородной цепи Рауза, доля 20-звенных цепей $\phi = 0$ (1), 5×10^{-2} (2), 0.1 (3), 0.2 (4), 0.4 (5), 0.6 (6), 0.8 (7), 0.9 (8) и 1.0 (9).

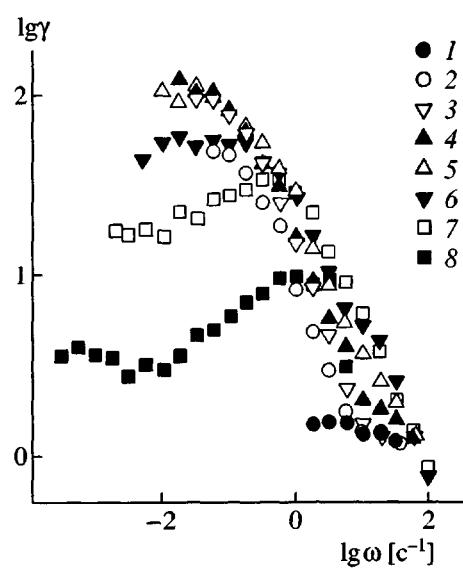


Рис. 7. Зависимость отношения эффективных времен релаксации от частоты для бинарной смеси узких фракций ПС по данным [21]. $M_1 = 38.9 \times 10^{-3}$; $M_2 = 42.7 \times 10^{-4}$. Мольная доля цепей высокомолекулярного компонента 0 (1), 0.001 (2), 0.003 (3), 0.005 (4), 0.01 (5), 0.02 (6), 0.06 (7) и 1.0 (8).

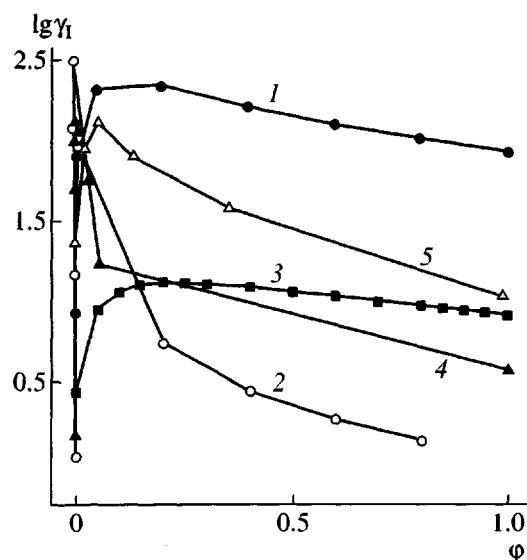


Рис. 8. Зависимость отношения средних времен релаксации γ_t от мольной доли цепей ϕ высокомолекулярного компонента в бинарной смеси: 1 – модель Рауза, 2 – модель Дои-Эдвардса, 3 – модель неоднородной цепи Рауза, 4 – смесь ПС-ПС по данным [21], 5 – смесь ПММА-ПММА по данным [22].

Как видно, качественно она близка к той, что демонстрирует модель неоднородной цепи Рауза (рис. 6в).

Зависимость величины $\gamma(\omega)$ от состава смеси, как было отмечено выше, четко отражает харак-

тер релаксационного спектра. Поэтому сопоставление зависимости $\gamma(\omega)$ от состава смеси для модельных и реальных полимерных цепей должно быть полезным для качественной оценки релаксационных характеристик бинарных полимерных смесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представляется весьма заманчивым использовать релаксационные свойства полимеров для оценки их ММР [23–26] безрастворным методом. Целый ряд подходов основан на анализе характеристики полимеров в терминальной зоне [1, 11, 27]. Очевидно, что предпосылкой для этого подхода является наличие разной степени усреднения по временам релаксации $\langle \lambda_w \rangle$ и $\langle \lambda_n \rangle$. Однако попытки установления прямой связи указанных параметров и их отношения (величины стационарной податливости J_e) оказались безрезультатными, хотя и предлагаются некоторые соотношения, которые, как полагают [11], дают однозначную оценку ММР, например [11, 13]:

$$J_e \approx \frac{M_{z+1} M_z}{M_w M_n} \quad \text{или} \quad J_e \approx \left(\frac{M_z}{M_w} \right)^b,$$

где $b = 3.5\text{--}3.7$.

В работе [28] прямо утверждается, что “дисперсия спектра релаксации и дисперсия ММР идут рука об руку”. Но, как показано на рис. 8, величина γ_1 не дает однозначной связи с составом бинарной смеси фракций полимеров, следовательно, и с характеристикой ММР. По-видимому, метод характеристики спектра по эффективным значениям времени релаксации в широком диапазоне частот, свободный от расчетных погрешностей, может служить основой для оценки релаксационного спектра полимера и соответственно ММР полимера. Такой подход дает более перспективный способ анализа релаксационных свойств, чем обычные экспериментальные величины $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, хотя, безусловно, по сравнению с ними эффективное время релаксации никакой новой информации не содержит. Тем не менее, на наш взгляд, разработка метода оценки ММР полимера по его релаксационным свойствам возможна на пути установления связи между ММР и описанными в данной работе характеристиками релаксационного спектра – эффективными временами релаксации и их отношением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
3. Иржак В.И. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 3. С. 283.
4. Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 9. С. 1616.
5. Иржак Т.Ф., Кузуб Л.И., Никитина О.В., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1404.
6. Watanabe H. // Progr. Polym. Sci. 1999. V. 24. № 5. P. 1253.
7. Pattamaprom C., Larson R.G., Van Dyke T.J. // Rheol. Acta. 2000. V. 39. № 6. P. 517.
8. Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 9. С. 1598.
9. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974.
10. Baumgaertel M., Schausberger A., Winter H.H. // Reol. Acta. 1990. V. 29. № 5. P. 400.
11. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980.
12. Fuchs K., Friedrich Chr., Weese J. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 5893.
13. Mead D.W. // J. Reol. 1994. V. 38. № 6. P. 1769.
14. Иржак В.И. // Докл. РАН. 2001. Т. 379. № 5. С. 613.
15. Иржак В.И. // Докл. РАН. 2001. Т. 380. № 1. С. 31.
16. Иржак Т.Ф., Кузуб Л.И., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1101.
17. Schausberger A., Schindlauer G., Janeschitz-Kriegl H. // Reol. Acta. 1985. V. 24. № 3. P. 220.
18. Jackson J.K., De Rosa M.E., Winter H.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 9. P. 2426.
19. Rahalkar R.R. // Reol. Acta. 1990. V. 29. № 1. P. 88.
20. Trinke S., Friedrich Ch. // Rheol. Acta. 2001. V. 40. № 4. P. 322.
21. Watanabe H., Kotaka T. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 11. P. 2316.
22. Onogi S., Masuda T., Toda N., Koga K. // Polym. J. 1970. V. 1. № 5. P. 542.

23. Иржак В.И. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 8. С. 780.
24. Tuminello W.H. // Polym. Eng Sci. 1986. V. 26. № 19. P. 1339.
25. Wasserman S.H. // J. Rheol. 1995. V. 39. № 3. P. 601.
26. Mead D.W. // J. Rheol. 1994. V. 38. № 6. P. 1797.
27. Steeman P.A.M. // Rheol. Acta. 1998. V. 37. № 6. P. 583.
28. Garsia-Franco C.A., Mead D.W. // Rheol. Acta. 1999. V. 38. № 1. P. 34.

Effective Relaxation Time as a Method for Characterizing the Relaxation Spectra of Polymers

L. I. Kuzub and V. I. Irzhak

*Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka Branch, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The physical meaning of the effective relaxation time as a quantity characterizing the relaxation spectra of polymers is discussed. For monodisperse polymers and their mixtures, some theoretical models and the plots of the relaxational elastic modulus versus frequency are analyzed. A quantitative relationship between the weight-average and number-average relaxation times and their ratio, on the one hand, and the structural and dynamic characteristics of polymer systems, on the other hand, is shown.