

К ТЕОРИИ ВЯЗКОУПРУГОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ РАСПЛАВОВ

Н.Ф. Фаткуллин¹, Р.Киммих²

¹ Казанский государственный университет, 420008 Казань

² Университет г. Ульма, 89069 Ульм, Германия

ON THE VISCOELASTICITY THEORY OF POLYMER MELTS

N.F. Fatkullin¹, R. Kimmich²

¹ Kazan State University, 420008 Kazan, Russia

² Universität Ulm, 89069 Ulm, Germany



*Volume 6, No. 1,
pages 33-36, 2004*

<http://mrsej.ksu.ru>

К ТЕОРИИ ВЯЗКОУПРУГОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ РАСПЛАВОВ

Н.Ф. Фаткуллин¹, Р.Киммих²

¹ *Казанский государственный университет, 420008 Казань*

² *Universität Ulm, 89069 Ulm, Germany*

Взаимная непересекаемость полимерных цепей и малая сжимаемость полимерных расплавов приводят к согласованности перемещений сегментов макромолекул удаленных друг от друга на расстояния много большие размеров самих макромолекул. Как результат, возникают сильные молекулярно-массовые зависимости терминального времени релаксации $\tau_1 \propto N^{13/4}$ и коэффициента самодиффузии $D \propto N^{-9/4}$ полимерных расплавов.

ON THE VISCOELASTICITY THEORY OF POLYMER MELTS

N.F. Fatkullin¹, R. Kimmich²

¹ *Kazan State University, 420008 Kazan, Russia*

² *Universität Ulm, 89069 Ulm, Germany*

Mutual uncrossability of polymer chains and low compressibility of polymer melts give rise to dynamical correlations between polymer segments of different chains, separated by distances much larger than typical sizes of macromolecules. Due to this the terminal relaxation time $\tau_1 \propto N^{13/4}$ and self-diffusion coefficient $D \propto N^{-9/4}$ have the strong molecular-mass dependencies.

Полимерные расплавы с достаточно большими молекулярными массами обладают механическими свойствами промежуточными между низкомолекулярными жидкостями и твердыми телами. При достаточно коротких временах $t \ll \tau_1$, где τ_1 – так называемое время терминальной релаксации, они проявляют почти упругий отклик на внешние воздействия подобно твердым телам, а при больших временах $t \gg \tau_1$ они текут подобно жидкостям. Такое поведение принято называть вязкоупругим.

Вообще говоря, свойство вязкоупругости присуще всем жидкостям. Однако в низкомолекулярных жидкостях время τ_1 имеет микроскопический порядок величины $\tau_1 \sim 10^{-10} \div 10^{-9}$ sec. В полимерных же жидкостях это время характеризуется сильной молекулярно-массовой зависимостью

$$\tau_1 = \tau_s N^{3.4}, \quad (1)$$

где τ_s – некоторое характерное время, называемое временем сегментальной релаксации, имеющее микроскопический порядок величины ($\tau_s \sim 10^{-10} \div 10^{-9}$ sec.), N – число сегментов Куна в макромолекуле, пропорциональное молекулярной массе макромолекулы.

Число сегментов Куна в макромолекуле может быть порядка 10^2 - 10^3 , и, как легко видеть из соотношения (1), терминальное время релаксации полимерных расплавов имеет макроскопический порядок величины. Другой важной характеристикой полимерных расплавов, тесно связанной с вязкоупругими свойствами, является сильная молекулярно-массовая зависимость коэффициентов самодиффузии макромолекул:

$$D = D_0 N^{-2+2.5}, \quad (2)$$

где $D_0 \sim b^2/\tau_s$ – так называемый сегментальный коэффициент диффузии, имеющий порядок величины характерный для низкомолекулярных жидкостей, b – длина сегмента Куна макромолекулы.

В настоящее время имеется целый ряд подходов, как феноменологических, так и микроскопических, для объяснения молекулярного механизма вязкоупругих свойств полимерных расплавов. Однако до сих пор имеется много нерешенных вопросов, связанных с вязкоупругими свойствами полимерных расплавов, свидетельствующих о неполноте нашего понимания самого явления, см. например [1-6].

Несмотря на существенную разницу этих подходов, все они исходят из положения, что вязкоупругость полимерных расплавов является следствием специфических взаимодействий макромолекул, удаленных друг от друга на расстояния порядка линейных размеров отдельной макромолекулы, например радиуса Флори $R_F = bN^{1/2}$. Две такие макромолекулы имеют большое число, порядка $N^{1/2}$, взаимных контактов. Вязкоупругость трактуется как следствие влияния непересекаемости двух различных макромолекул на их динамические свойства.

Как нам кажется, эта картина не полна. В настоящей заметке мы приведем качественные соображения и оценки, показывающие, что свойство непересекаемости макромолекул и малая сжимаемость полимерных расплавов влекут за собой динамические корреляции макромолекул, удаленных на расстояния несоизмеримо большие, чем радиус Флори.

Допустим, что за время $t \ll \tau_1$ некоторый сегмент пробной макромолекулы сместился на расстояние $r(t)$. Это расстояние много меньше, чем радиус Флори макромолекулы. На расстояния такого же порядка оказываются вынужденными когерентно сместиться соседние сегменты пробной макромолекулы из-за того, что химические связи, образующие макромолекулу, сохраняются в процессе тепловых движений. Эти сегменты распределены в объеме порядка $r^3(t)$. Различные макромолекулы движутся так, что не могут пересекать друг друга. Поэтому, сместившись на расстояние порядка $r(t)$, пробная макромолекула увлекает за собой кусочек расплава объемом порядка $r^3(t)$.

Отметим, что ничего подобного не происходит в низкомолекулярных жидкостях, поскольку перемещение отдельной молекулы требует некоторой корреляции лишь в перемещении соседних молекул, расположенных на расстояниях порядка межмолекулярных расстояний. Вследствие этого окружающая молекулу среда легко ее обтекает, путем перемещения малого числа молекул окружения на микроскопические расстояния.

Итак, перемещение полимерного сегмента на расстояние $r(t) \ll R_F$ сопровождается перемещением примерно на это же расстояние материального элемента объема расплава порядка $r^3(t)$. Однако полимерные жидкости практически несжимаемые, поэтому такое перемещение обсуждаемой части расплава вызовет перемещение и в других областях. Все эти перемещения должны быть такими, что в итоге приводят к перемещению объема порядка $r^3(t)$.

Рассмотрим сферу радиуса $R(t)$, в центре которой находится рассматриваемый сегмент. Обозначим через $l(t)$ типичное перемещение элементов расплава, индуцированное перемещением $r(t)$ обсуждаемого сегмента. В силу практической несжимаемости расплава должно выполняться соотношение:

$$R^2(t)l(t) \sim r^3(t). \quad (3)$$

Хорошо известно, что высокочастотные характеристики полимерных расплавов подобны аналогичным характеристикам низкомолекулярных жидкостей. Локальные смещения атомов на расстояния порядка межатомных расстояний $a_0 \sim 5\text{Å}$ осуществляются сравнительно быстро. Поэтому, положив в соотношении (3) $l(t) \sim a_0$, мы получим оценку характерного линейного размера области полимерного расплава, перемещение атомов которого согласовано с перемещением сегмента пробной макромолекулы в момент времени t :

$$R(t) \sim [r^3(t)/a_0]^{1/2}. \quad (4)$$

Эта область содержит порядка

$$n(t) \sim \rho_m R(t)^3 = \rho_m [r^3(t)/a_0]^{3/2} \quad (5)$$

полимерных сегментов.

Итак, смещение сегмента пробной макромолекулы на расстояние порядка $r(t)$ индуцирует коррелированные перемещения порядка $n(t)$ сегментов окружающих макромолекул. Это будет происходить до тех пор, пока

$$r(t) \leq R_F = bN^{1/2}, \quad (6)$$

т. е. не превышает характерные линейные размеры макромолекул.

Если бы движение полимерного сегмента коррелировало лишь с ближайшими соседями, как в низкомолекулярных жидкостях, то мы имели бы дело с нормальной диффузией, и среднеквадратичное смещение было бы пропорционально времени t . В нашем же случае, пока выполняется соотношение (6), естественно ожидать:

$$r^2(t) \sim D_0 t / n(t). \quad (7)$$

Из соотношений (2), (5) и (7) находим:

$$r^2(t) \sim [b^3 a_0^{3/2} / \rho_m]^{4/13} \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{4/13}. \quad (8)$$

Мы видим, что пока выполняется соотношение (6), движение полимерных сегментов имеет характер аномальной диффузии с показателем экспоненты $4/13 = 0.307\dots$, что очень близко к имеющимся данным, полученным на основе компьютерных симуляций.

Максимальное время релаксации полимерной цепочки τ_1 можно оценить, приравняв правую часть соотношения (8) при $t = \tau_1$ квадрату радиуса Флори цепочки:

$$[b^2 a_0^{3/2} / \rho_m]^{4/13} \left(\frac{\tau_1}{\tau_s} \right)^{4/13} \sim R_F^2 = b^2 N. \quad (9)$$

Отсюда находим:

$$\tau_1 \sim \rho_m b^3 (b/a_0)^{3/2} \tau_s N^{13/4} \propto \tau_s N^{3.25}. \quad (10)$$

Сравнивая это соотношение с экспериментальными данными, т.е. соотношением (1), видим близость молекулярно-массовых зависимостей.

При временах $t > \tau_1$ макромолекулы смещаются на расстояния большие, чем радиус Флори, и большей частью обновляют своих соседей. Наступает диффузионный режим движения с коэффициентом самодиффузии, определяемым из соотношения:

$$D \sim R_F^2 / \tau_1 \propto D_0 N^{-9/4} = D_0 N^{-2.25}. \quad (11)$$

Сравнивая с соотношением (2), легко видеть, что наша оценка (11) коэффициента самодиффузии макромолекул тоже находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

В заключение укажем на недавние эксперименты по ЯМР спин-решеточной релаксации в полимерных расплавах, помещенных в поры, размеры которых до десятка раз превышали радиусы Флори макромолекул [7]. Было замечено, что характер частотной зависимости времени спин-решеточной релаксации качественно меняется по сравнению с тем, что было в неограниченном расплаве даже на очень высоких частотах, соответствующих перемещениям сегментов на расстояния много меньшие размеров пор. Приведенные выше соображения находятся в качественном согласии с этими данными.

Авторы благодарят фонды РФФИ, CRDF и Volkswagen-Stiftung за финансовую поддержку исследований.

Литература

1. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Ленинград: Химия, Ленинградское отделение. 1986.
2. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
3. de Gennes P.G. Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1979.
4. Doi M. and Edwards S.F. (1986). The Theory of Polymer Dynamics, Oxford. Oxford Univ. Press, 1986.
5. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd edn. (1974) Wiley, New York
6. Kimmich R. and Fatkullin N., Polymer chain dynamics and NMR, Adv. Pol. Sci. 2004, 170, p.5.
7. Mattea C., Fatkullin N., Fischer E., Beginn U., Anardo E., Kroutieva M. and Kimmich R., Appl. Magn. Reson, in press.