

Министерство образования и науки

Российской Федерации

Санкт-Петербургский государственный университет

Физический факультет

Кафедра статистической физики

Выпускная квалификационная работа магистра

Баталов Лев Алексеевич

**Расчёт частотной зависимости динамического модуля и
модуля потерь вязкоупругого сетчатого полимера при
постоянном числе сегментов и различной густоте сшивок**
Оценка сравнительных вкладов внутри- и межцепной релаксации

Научный руководитель:

заслуженный деятель науки РФ, доктор физико-математических наук,

профессор

Готлиб Юлий Яковлевич

Рецензент:

кандидат физико-математических наук Маркелов Денис Анатольевич

Содержание

Глава 1. Полимерная сетка	4
1.1. Вязкоупругая модель полимерной сетки сшитой из гауссовых цепей	4
1.2. Теория релаксационных свойств сшитых полимерных сетей при учёте внутри- и межцепных релаксационных процессов	10
1.3. Расчёт частотной зависимости для динамического модуля и модуля потерь для полимерной сетки с массивными узлами при разной концентрации узлов и фиксированной концентрации звеньев цепей	14
 Глава 2. Расчёт частотной зависимости для динамического модуля и модуля потерь для полимерной сетки с массивными узлами при разной концентрации узлов и фиксированной концентрации звеньев цепей	 24
2.1. Уравнения движения для вязкоупругой модели сетки с массивными узлами	24
2.2. Расчёт динамического модуля и модуля потерь	26
 Литература	 32

Введение

Сетчатые полимеры представляют собой один из важных объектов исследования современной физики и химии. К сетчатым полимерам относится ряд материалов, имеющих очень большое значение в технике: каучук, пластмассы, нанокompозиты. Применение этих материалов основывается главным образом на их специфических механических и диэлектрических свойствах.

Активное развитие исследований по механической релаксации сшитых полимерных систем выдвигает задачу построения динамических моделей сетчатых полимеров, отражающих существенное влияние межцепных взаимодействий на вязкоупругие свойства полимерных сеток - динамический модуль и динамическую вязкость. Как показано в [7] комплексный динамический модуль и комплексная динамическая вязкость отличаются друг от друга модулем $i\omega$, а мнимая и вещественная части комплексного динамического модуля однозначно выражаются друг через друга [26]. В настоящей работе ввиду возможности экспериментального измерения обеих величин [23,27] рассматриваются как модуль упругости, так и динамический модуль.

Основы подхода, который излагается в данной работе, были заложены рядом авторов еще в 40-х годах прошлого века [25]. Так в [22] впервые было применено описание полимерной цепи с помощью вязких и упругих элементов. Эта же теория [3-5] была применена для объяснения релаксационных явлений и кинетических процессов в полимерных системах. Теме структурных полимерных систем посвящена не одна монография [1,2]. До сегодняшнего дня не потеряли своего значения и классические труды Волькенштейна [21], Поуелла и Эйринга [25], Хэма [1]. Определённый интерес вызывает ряд обзоров [28-32], появившихся недавно в российских и зарубежных изданиях.

В данной работе основной акцент сделан на полимерные сетки, представляющие собой совокупность цепных макромолекул, соединённых друг с другом в единую пространственную структуру с помощью химических связей (сшивок), долгоживущих физических зацеплений и т.д. Общие уравнения, описывающие такую модель полимерной сетки были выведены в 1963г Готлибом и Салиховым для случая утроенного коэффициента трения узла по сравнению с неузловым элементом [15]. В итоге, изменяя степень натяжения цепей и густоту сшивок в сетке можно регулировать способность к ориентации и упорядоченность элементов цепей сетки.

Сравнение результатов теории с экспериментальными данными может дать дополнительную информацию о молекулярных процессах, происходящих в этих системах, о зависимости физических свойств сетчатых полимеров от степени натяжения цепей, густоты сшивок и т.д.

В этой связи в предлагаемой работе ставится цель по исследованию влияния изменения густоты сшивок на механические свойства полимерного образца. Предложен способ, позволяющий оценить динамический модуль в общем случае произвольного коэффициента трения узла.

Полимерная сетка

1.1. Вязкоупругая модель полимерной сетки сшитой из гауссовых цепей

Сшитые полимерные системы (полимерные сетки), обладающие свойством высокоэластичности (способностью к большим — сотни процентов — упругим деформациям), являются предметом интенсивных научных исследований в течение многих десятков лет. Актуальность детального изучения физических свойств сетчатых полимерных систем определяется как широкими областями применения каучуко-подобных полимерных материалов в технике, так и свойствами сетчатых структур в биологических системах, полимерных мембранах, в процессах гель-электрофореза. В настоящее время интерес к этим системам растет благодаря появлению новых сетчатых полимерных материалов, способных к образованию упорядоченных структур (жидкокристаллические эластомеры).

На основе "трехцепочечной" модели сетки [1] и модели гауссовых субцепей с фиксированной среднеквадратичной длиной элемента (рис. 1.1) рассмотрены уравнения движения элементов цепей нематического эластомера. В модели гауссовых субцепей с фиксированной среднеквадратичной длиной элемента [17,22] предполагается, что при установлении ориентационного порядка в системе среднеквадратичные проекции элементов цепей изменяются, однако жесткость каждого эластического элемента изменяется таким образом, чтобы среднеквадратичная длина элемента оставалась неизменной. Изменение жесткости эластических элементов имитирует изменение сил реакций связей, действующих на жесткие мезогенные фрагменты в нематическом эластомере.

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 $\tau_1 \sim 10^{-10} - 10^{-9} \text{ sec}$. В полимерных же жидкостях это время характеризуется сильной молекулярно-массовой зависимостью [16]

$$\tau_1 = \tau_s N^{3.4} \quad (1.1)$$

где τ_s – некоторое характерное время, называемое временем сегментальной релаксации, имеющее микроскопический порядок величины ($\tau_s \sim 10^{-10} - 10^{-9} \text{ sec}$), N – число сегментов Куна в макромолекуле, пропорциональное молекулярной массе макромолекулы [24].

Число сегментов Куна в макромолекуле может быть порядка $10^2 - 10^3$, и, как легко видеть из соотношения (1.1), 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 [9]:

$$D = D_0 N^{-2...2.5} \quad (1.2)$$

где $D_0 \sim b\tau_s$ – 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 мик-

роскопических, 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 [9].

Сейчас мы рассмотрим среднеквадратичные смещения узлов сетки и неузловых элементов и их корреляционные функции. Эти характеристики проявляются в различных динамических явлениях, таких как диэлектрическая релаксация сшитых полимеров. Среднеквадратичные смещения являются функциями времени. Эти смещения описывают трансляционную диффузию узлов сетки и неузловых элементов многосегментной цепи Рауза. Среднеквадратичная проекция смещения на ось x определяется как

$$\Delta X^2(t) = \langle (X(t) - X(0))^2 \rangle = 2(\langle X^2 \rangle - \langle X(0)X(t) \rangle) \quad (1.3)$$

Здесь $\langle \rangle$ означает усреднение по ансамблю конфигураций. Для вычисления $\Delta X^2(t)$ используется переход к нормальным модам. Нормальные координаты получаются независимыми и ортогональными, то есть $\langle Q(\theta; \psi; 0)Q(\theta'; \psi'; t) \rangle = 0$ если $\theta \neq \theta'$ и (или) $\psi \neq \psi'$. Поэтому величина $\Delta X^2(t)$ включает в себя только автокорреляционную функцию при

нулевом времени [13]:

$$\langle Q(\theta, \psi, 0)Q(\theta', \psi', t) \rangle = \langle Q^2(\theta, \psi, 0) \rangle \exp[-t/\tau(\psi)] \quad (1.4)$$

Закон равномерного распределения энергии по классическим степеням свободы гармонического осциллятора требует следующего равенства для равновесного квадрата нормальной моды:

$$\langle Q^2(\theta; \psi; 0) \rangle = \frac{k_B T}{2K_0(1 - \cos \psi)} \quad (1.5)$$

где $2K_0(1 - \cos \psi)$ - собственное значение потенциальной энергии сетки. Окончательное выражение для среднеквадратичных смещений [13]:

$$\Delta X_p^2(\Omega, j, t) = \frac{k_B T}{K_0} \frac{2}{3N^3(n+1)} \sum_{\theta} \sum_{\psi_1} \frac{1 - \exp[-t/\tau(\psi_1)]}{2(1 - \cos \psi_1)} + \quad (1.6)$$

$$\frac{k_B T}{K_0} \frac{8}{3(n+1)} \sum_{\psi_2} \sin^2 j\psi_2 \frac{1 - \exp[-t/\tau(\psi_2)]}{2(1 - \cos \psi_2)} \quad (1.7)$$

где ψ_2 - волновой вектор, описывающий чисто внутрицепную ветвь релаксации и определяющийся как

$$\psi_2 = \frac{k\pi}{n+1}, \quad k = 1 \dots n \quad (1.8)$$

Среднеквадратичные смещения элементов сетки не зависят от положения гауссовой цепи в ячейке в силу симметрии регулярной кубической структуры [14].

Рассмотрим теперь временное поведение модуля релаксации. Легко найти его асимптотику на временах больших, чем $\tau_{chain}/2$ - это интересующая нас область межцепной релаксации.

$$G(t) \cong G_e + \frac{2\sqrt{6}}{\pi^2} \nu k_B T (n+1)^3 \left(\frac{\tau_0}{t}\right)^{3/2} \quad (1.9)$$

Релаксационный спектр определяется как

$$G(t) = G_e + \int H(\tau) \exp[-t/\tau] d \ln \tau \quad (1.10)$$

На малых временах имеет место поведение релаксационного спектра как $\tau^{-1/2}$, что характерно для отдельной цепочки с прибитыми концами, а на больших временах убывание более быстрое $\sim \tau^{-3/2}$, что соответствует сеточной релаксации.

Таким образом, проведено разделение внутри- и межцепной релаксационных ветвей и исследованы соответствующие функции отклика.

Механическая релаксация полимерных сеток широко исследована теоретически и экспериментально. В большинстве работ, учитывающих локальную структуру полимерной сетки, участок цепи между двумя соседними узлами моделируется пришитыми за концы цепями, состоящими из гауссовых субцепей (ГСЦ). Связанностью полимерных цепей в сетке обусловлено наличие совместного движения цепочек в масштабах, больших длины цепи между узлами. Именно эта кооперативность движений определяет различие между релаксационными свойствами сшитых полимерных систем (в данном случае сеток) и релаксационными свойствами полимерного расплава или раствора, состоящего из отдельных полимерных цепей. В настоящей работе мы продолжаем, следуя [13,15] пользоваться моделью трёхмерной регулярной сетки, состоящей из полимерных цепей, сшитых в узлах за концы (рис.1.1). Для такой модели объёмная концентрация частиц, из которых состоит полимерная сетка ("шарики") s , число таких частиц между узлами n и объёмная концентрация узлов в сетке ν связаны простым соотношением:

$$s = 3\nu(n + 1) \tag{1.11}$$

Коллективностью движений полимерных цепочек вызвано уширение и расщепление релаксационного спектра по сравнению со спектром одиночной цепи. Это приводит к отличию спектра полимерной сетки от спектра одиночной макромолекулы и появлению дополнительной, свойственной лишь для сеток, межцепной ветви.

Нужно учитывать, что основную роль в вязкоупругих свойствах такой модели будут играть более медленные по сравнению с колебательными процессами процессы механической релаксации. Важно, что эти процессы нельзя охарактеризовать одним временем релаксации и в функциях отклика при этом проявляются вклады от всего спектра времён релаксации. В этом спектре можно выделить времена релаксации крупномасштабных движений, соответствующие межцепным движениям с характерным масштабом - расстоянием между узлами невозмущённой сетки, и времена релаксации, соответствующие движению субцепей в ячейках сетки.

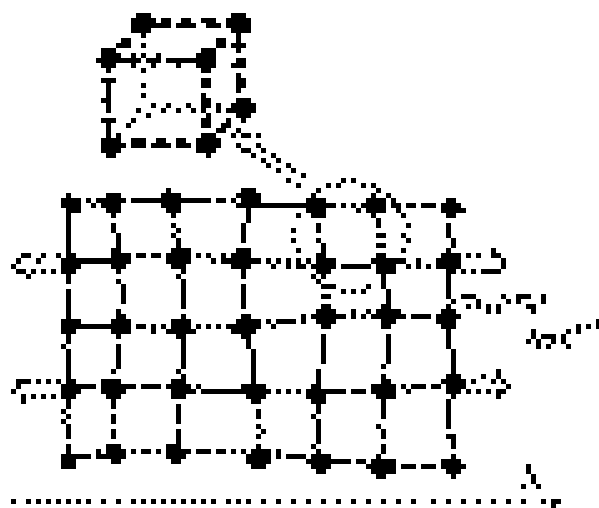


Рис. 1.1. Динамическая модель трёхмерной кубической сетки, возмущённой внешним напряжением σ_{ext} , приложенным к противоположным границам сетки.

Здесь мы полагаем, что полимерная сетка регулярна, а её элементарная ячейка кубическая. Цепочки рассматриваются на основе вязкоупругой модели Каргина - Слонимского - Рауза, в которой цепочка состоит из частиц, характеризующихся трением о внешнюю среду ζ_0 и соединяющихся друг с другом упругими связями с константой упругости K , связанной со среднеквадратичным расстоянием между концами цепочки: $K = 3k_B T / \langle h^2 \rangle$. Узел в простой модели включает в себя трение от шести “половинок” соседних цепочек, что означает утроенный коэффи-

циент трения узла по сравнению с неузловым элементом, то есть $3\zeta_0$. Именно для такого соотношения коэффициентов трения узла и внутреннего элемента цепочки уравнения движения (уравнения Каргина - Слонимского - Рауза) значительно упрощаются. В рамках данной модели, рассматривается также случай более массивных узлов: $\zeta_{jun} = \sigma\zeta_0$, где введённый нами коэффициент σ может отличаться от 3. Особый интерес имеет случай $\sigma \gg 3$ - узлы, притягивающие окружающие макромолекулы. Это общий случай, учитывающий возможность переплетения в узле полимерных цепочек с различной молекулярной массой, что приводит к несохранению суммарного трения в образце. В работе [7] были получены соотношения для модуля упругости и модуля потерь на основе точного решения уравнений движения. В [19] показано, что при $\sigma \gg 3$ динамический модуль упругости $G'(\omega)$ имеет два плато, а динамический модуль потерь $G''(\omega)$ соответственно два максимума. В настоящей работе будет показано, что эти явления имеют место и в нашей, приближённой модели.

В работах [13,14,18] были получены соотношения для динамического модуля и модуля потерь для сетки с заданной объёмной концентрацией узлов ν . Постоянная плотность субцепей при $\zeta_{jun} = \sigma\zeta_0$ означает постоянное суммарное трение в образце.

1.2. Теория релаксационных свойств сшитых полимерных сеток при учёте внутри- и межцепных релаксационных процессов

Вязкоупругие свойства сшитых в сетку полимеров рассматриваются для регулярной кубической сетки, состоящей из гауссовых субцепей. Предполагается, что напряжение приложено к границе полимерного об-

разца. Рассматривается полимерная сетка во внешнем растворителе.

Предполагается, что внешнее напряжение σ_{ext} , приложенное к противоположным границам сетки, состоит из двух частей

$$\sigma_{ext} = \sigma_0 + \delta\sigma \exp(i\omega t) \quad (1.12)$$

Не зависящая от времени компонента σ_0 растягивает сетку и обеспечивает фиксированный средний объём. Вторая компонента $\delta\sigma \exp(i\omega t)$ определяет периодическое движение границ около среднего положения с частотой ω . Эта модель соответствует так называемой растянутой сетке, когда внешнее напряжение приложено непосредственно к границе. В модели нерастянутой сетки в среде существует эффективный градиент скорости, и жидкость “увлекает” за собой полимерную сетку. Как и в [13,14,18] сетка может находиться и в среде без растворителя, в этом случае коэффициент внешнего трения ζ отвечает усреднённому мелко-масштабному движению сегментов цепей.

В работах [13,14,18] уже была выведена формула для комплексного динамического модуля трёхмерной полимерной сетки при следующем соотношении коэффициентов трения узла и неузлового элемента: $\zeta_{jun} = 3\zeta_0$:

$$G^*(\omega) = G_e + 3\nu k_B T \left[\frac{1}{N^3} \sum_{\theta} \sum_{\psi_1} \frac{i\omega\tau(\psi_1)}{1 + i\omega\tau(\psi_1)} + 2 \sum_{\psi_2} \frac{i\omega\tau(\psi_2)}{1 + i\omega\tau(\psi_2)} \right] \quad (1.13)$$

где G_e - это равновесный модуль сетки, равный $\nu k_B T$. В дальнейшем будем рассматривать только частотно - зависимую часть динамического модуля, которая отвечает взаимодействию полимерных цепочек в сетке между собой. Одно слагаемое в сумме соответствует цепочке со свободными концами, два - с прибитыми (неподвижными).

Набор времён релаксации сетки $\tau(\psi)$ даётся выражением

$$\tau(\psi) = \frac{2\tau_0}{1 - \cos\psi} \quad (1.14)$$

Здесь ψ - сдвиг фаз между соседними гауссовыми субцепями, а τ_0 - время релаксации одиночной гауссовой субцепи

$$\tau_0 = \frac{\zeta_0}{8K_0} \quad (1.15)$$

В формуле (1.14) ζ_0 это константа трения неузловой частицы в полимерной сетке, а K_0 - коэффициент упругой связи между соседними вязкими элементами, обладающими трением. Формула (1.15) даёт зависимость времени релаксации τ от внутрицепного сдвига фаз ψ . Конкретные значения ψ определяются пространственной структурой сетки, или что то же самое, граничными условиями для полимерных цепей, из которых состоит сетка. Для регулярной кубической системы и пришитых за концы цепей получены следующие соотношения[13].

$$\psi_1 = \frac{2\pi}{n+1}I \pm \frac{1}{n+1} \arccos \frac{1}{n+1} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3) \quad (1.16)$$

$$I = 0 \dots n/2 \quad (1.17)$$

$$\psi_2 = \frac{\pi}{n+1}k; \quad k = 1 \dots n \quad (1.18)$$

Межцепной волновой вектор $\vec{\theta}$ определяет фазовый сдвиг между соседними узлами в ячейке полимерной сетки. Его компоненты, полученные из граничных условий для узлов, даются следующим выражением:

$$\theta_{1,2,3} = \frac{2\pi}{N}S_{1,2,3}; \quad S_{1,2,3} = 0, \dots, N-1 \quad (1.19)$$

где N - число узлов вдоль одного направления в полимерной сетке. Кубическая сетка содержит всего $\nu = N^3$ узлов.

Напомним, что n - число гауссовых субцепей, из которых состоит цепочка между двумя соседними узлами. Частотная зависимость динамического модуля определяется двумя наборами значений времён релаксации: $\tau(\psi_1)$ и $\tau(\psi_2)$. Главный и более сложно устроенный ряд $\tau(\psi_1)$ определяется одномерным внутрицепным вектором ψ - сдвигом фаз вдоль цепочки (первое слагаемое в (1.13)) и трёхмерным межцепным вектором

- сдвигом фаз между ячейками сетки $\vec{\theta}$. Вклад от межцепных коллективных движений содержит только ряд $\tau(\psi_1)$. Если величина I не равна нулю, ширина спектра будет определяться межцепным волновым вектором $\vec{\theta}$, существование которого обусловлено периодической пространственной структурой. Соответствующие релаксационные процессы охватывают диапазон характерных времён релаксации от времени релаксации одиночной гауссовой субцепи до максимального времени релаксации цепи между узлами ($\psi = \pi/(n + 1)$)

$$\tau_{chain} = \frac{4}{\pi^2}(n + 1)^2\tau_0 \quad (1.20)$$

Если положить $I = 0$, то мы получим чисто межцепную ветвь, определяемую только сдвигом фаз между ячейками сетки $\vec{\theta}$. Вместе с временами релаксации $\tau(\psi_1)$ имеется также дважды вырожденный ряд времён релаксации $\tau(\psi_2)$, определяемый чисто внутрицепным фазовым сдвигом ψ_2 . Этот член соответствует релаксации одиночной цепочки Каргина - Слонимского - Рауза с прибитыми концами.

В настоящей работе далее используется приближение, состоящее в том, что вместо точных формул (1.13), в которых межцепные и внутрицепные процессы входят в один набор времён релаксации мы разделяем внутри- и межцепные процессы и суммируем вклады в динамический модуль по каждой ветви отдельно. Тогда явно выделяется сумма по $\vec{\theta}$, соответствующая $I = 0$ в (1.16). При $I \neq 0$ же второе слагаемое в (1.16) полагается пренебрежимо малым по сравнению с первым. При этом ряд $\tau(\psi_2)$ становится уже не дважды, а трижды вырожденным:

$$G^*(\omega) = G_e + 3\nu k_B T \left[\frac{1}{N^3} \sum_{\theta} \frac{i\omega\tau(\theta)}{1 + i\omega\tau(\theta)} + 3 \sum_{\psi_2} \frac{i\omega\tau(\psi_2)}{1 + i\omega\tau(\psi_2)} \right] \quad (1.21)$$

Здесь $\tau(\vec{\theta})$ - время релаксации, соответствующее “крупнозернистой” сетке, то есть сетке, состоящей только из узлов. Оно имеет вид

$$\tau(\vec{\theta}) = \frac{6(n + 1)^2\tau_0}{3 - \cos\theta_1 - \cos\theta_2 - \cos\theta_3} \quad (1.22)$$

В формуле (1.22) учтено, что трение узла складывается из трения трёх примыкающих к нему цепочек. Формула (1.22) отражает ещё одно приближение: видно, что в (1.22) нет вкладов от внутрицепных движений. Это значит, что сетка “разрывается” на крупнозернистую, соседние узлы которой оединяются одной ГСЦ и набор ν одинаковых ячеек кубической формы, сторона которых состоит из $n + 1$ гауссовых субцепей.

Задача настоящей работы состоит в том, чтобы при постоянной объёмной концентрации частиц сетки $s = 3(n + 1)N^3$ выяснить, как с изменением длины цепи между узлами, пропорциональной n меняется частотная зависимость динамического модуля и модуля потерь. Постоянство s равносильно постоянному суммарному трению в сетке, равному $s\zeta_0$ при утроенном коэффициенте трения узла. Важно выяснить, при каких n преобладает вклад внутрицепной релаксации, а при каких - межцепной [18].

1.3. Расчёт частотной зависимости для динамического модуля и модуля потерь для полимерной сетки с массивными узлами при разной концентрации узлов и фиксированной концентрации звеньев цепей

Для расчёта по формулам (1.16) была выбрана кубическая сетка из $s = 10^9$ частиц. Для каждого n число узлов вдоль каждого направления выбиралось $N \simeq (s/3n)^{1/3}$.

Изменение масштабов релаксационных процессов проявляется в изменении частотной зависимости модуля потерь и модуля упругости. Модуль потерь имеет максимум на частоте $\omega_0 = 1/\tau^*$, где τ^* - время релаксации, характерное для данного образца. У модуля упругости области

$\omega > 1/\tau^*$ соответствует плато. Изменение объёмной концентрации узлов будет приводить к изменению масштабов движения полимерных цепочек, что должно вызывать смещение частоты ω_0 .

Положим в формуле (1.21) вторую сумму равной нулю. Это означает, что рассматриваются крупномасштабные движения, характерным размером которых является длина стороны кубической ячейки. Обозначим, следуя [13,14] межцепную часть динамического модуля, соответствующую крупномасштабным движениям G_{inter} , а второе слагаемое, отвечающее внутрицепным мелкомасштабным движениям G_{intra} .

Запишем, пользуясь асимптотиками для $G'_{inter}(\omega)$ и $G'_{intra}(\omega)$, найденными в [13] получим разложения для модуля упругости и модуля потерь в различных частотных областях:

$$G'(\omega) = 2\sqrt{3}\pi s(n+1)^2(\omega\tau_0)^{3/2}; \omega \ll \frac{1}{\tau_{chain}} \quad (1.23)$$

$$G'(\omega) = \frac{8}{\pi}s\sqrt{\omega\tau_0}; \frac{1}{\tau_{chain}} \ll \omega \ll \frac{1}{\tau_0} \quad (1.24)$$

$$G''(\omega) = 2\sqrt{3}\pi s\sqrt{\omega\tau_0}; \omega \ll \frac{1}{\tau_{chain}} \quad (1.25)$$

$$G''(\omega) = s\frac{8}{\pi\sqrt{\omega\tau_0}}; \omega \ll \frac{1}{\tau_0} \quad (1.26)$$

Из вида асимптотических выражений (1.23-1.26) следует, что параметром, определяющим области на частотной оси, в которых доминирует меж- или внутрицепной вклад, является величина $\omega\tau_{chain} = (n+1)^2\omega\tau_0$. При $\omega\tau_{chain} \ll 1$ $G'_{inter} > G'_{intra}$ и $G''_{inter} > G''_{intra}$. В этой области частот релаксация определяется чисто сеточной ветвью $\tau(\vec{\theta})$. Для высоких частот $\omega\tau_{chain} > 1$ в полном динамическом модуле преобладает внутрицепной вклад. Однако сам межцепной динамический модуль достаточно мал по сравнению с внутрицепным, поэтому на кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ нельзя видеть отдельные плато (максимумы), вызванные наличием в полимерной сетке коллективных крупномасштабных движений.

Видно, что при частотах $\omega\tau_{chain} \geq 1$ межцепной вклад сильно умень-

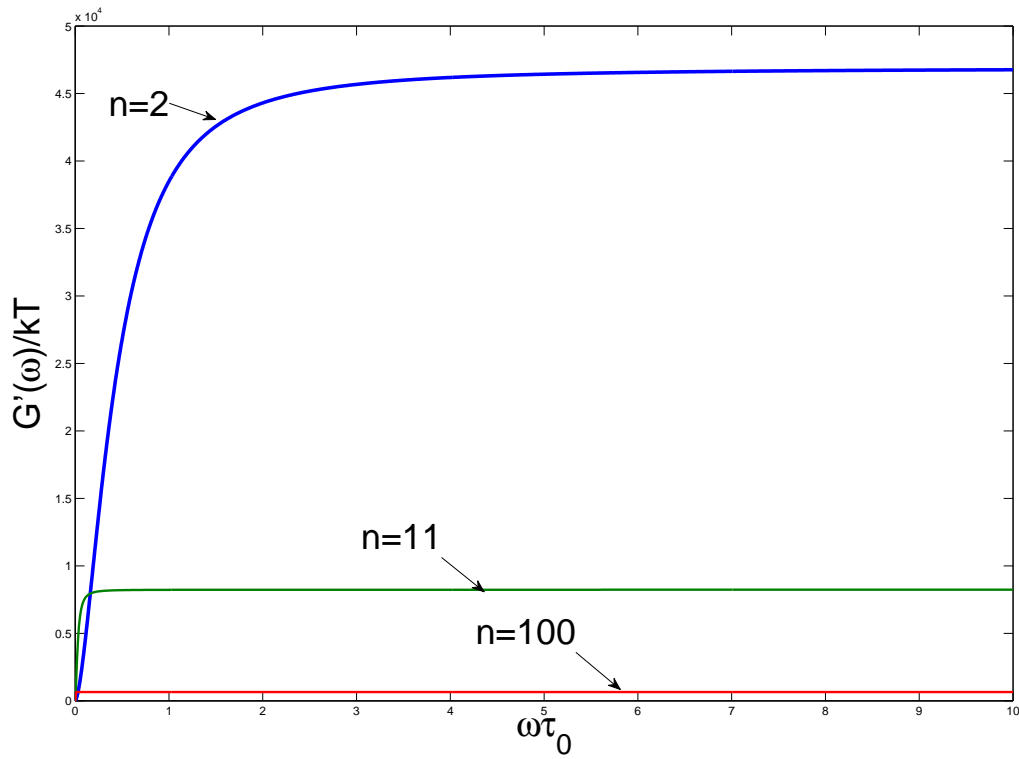


Рис. 1.2. Сетка с различными длинами цепочки между узлами. Межцепная часть динамического модуля.

шается с ростом n (рис. 1.2,1.5). Это объясняется тем, что в сетке с крупными ячейками высокочастотное внешнее воздействие вызывает релаксацию отдельных полимерных цепей и сеточная структура “размазывается” на фоне мелкомасштабных движений. Поэтому при $\omega\tau_{chain} \gg 1$ модуль релаксации полимерной сетки $\sim t^{-1/2}$, что является характерной чертой расплавов. На малых же частотах $\omega\tau_0 \ll 1$ сеточные движения, которые соответствуют большим временам релаксации, становятся преобладающими. Структура сеточных времён релаксации (1.22) такова, что динамический модуль быстрее достигает своего предельного значения, а модуль потерь - максимума. Поэтому при малых частотах межцепной динамический модуль упругости растёт с ростом n . Внутрицепной динамический модуль, напротив, растёт при $\omega\tau_{chain} \geq 1$ и падает при $\omega\tau_0 \ll 1$. Поэтому на больших частотах релаксационные свойства

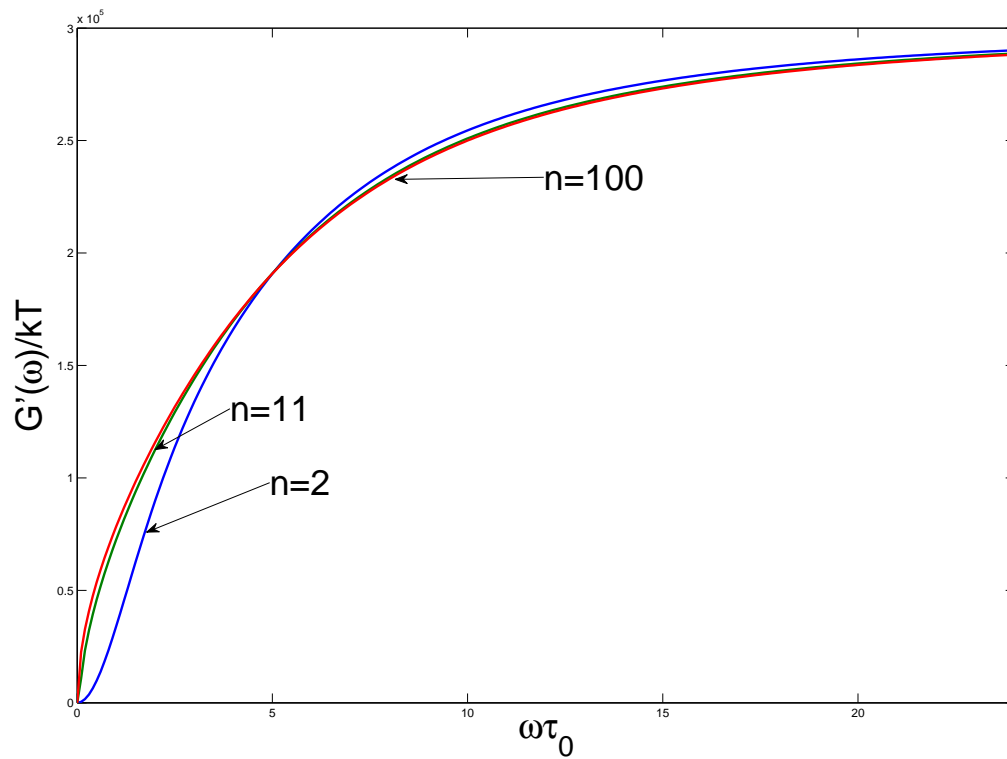


Рис. 1.3. Сетка с различными длинами цепочки между узлами. Внутрицепная часть динамического модуля.

полимерной сетки определяются внутрицепным динамическим модулем. (рис. 1.3,1.4) Полный динамический модуль ведёт себя в целом как его внутрицепная часть. Отличия видны лишь при малых частотах, а также при $n \sim 1$ за счёт межцепной добавки G'_{inter} .

Проанализируем частотную зависимость модуля потерь в зависимости от густоты сшивок (рис. 1.5-1.9). Для густых сеток вклад от межцепной релаксации не является пренебрежимо малым на частотах , хотя и не влияет на форму этой зависимости. Для сеток с низкой концентрацией сшивок при $\omega\tau_0 > 1$ сеточным вкладом можно пренебречь. На малых частотах напротив, релаксация будет осуществляться преимущественно на масштабе, много большим расстояния между соседними узлами.

Из (1.24) видно, что учёт межцепного вклада не влияет на положение максимума модуля потерь. В нашем случае τ_0 является характерным

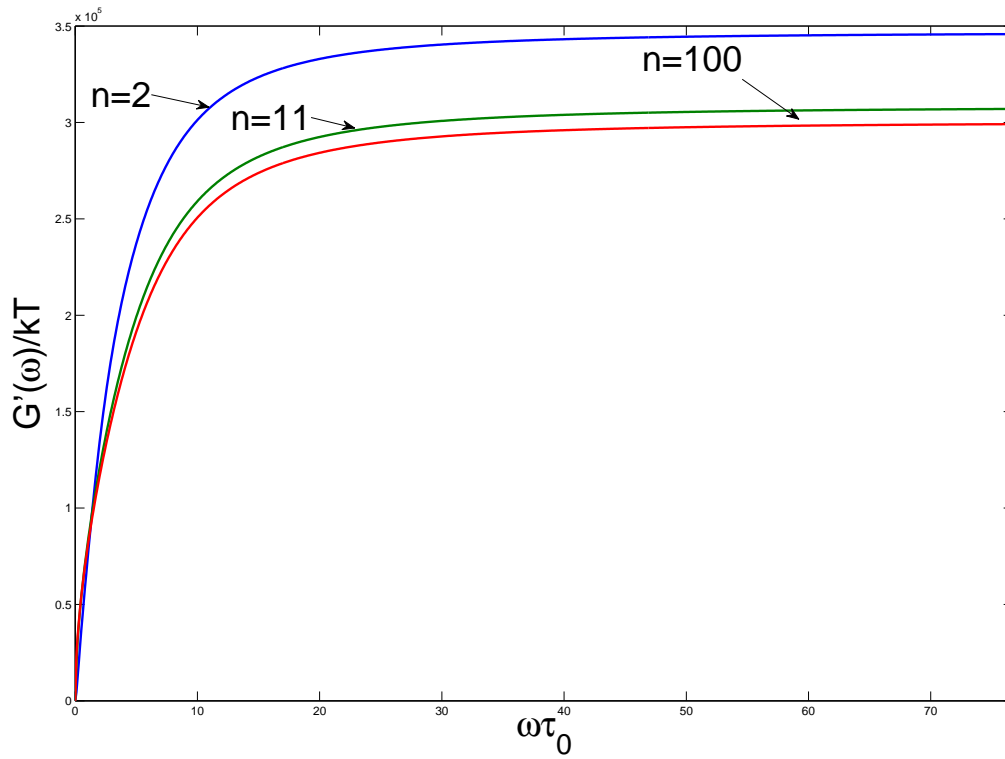


Рис. 1.4. Сетка с различными длинами цепочки между узлами. Полный динамический модуль.

временем внутрицепной релаксации, поэтому максимум внутрицепной части модуля потерь достигается при $\omega\tau_0 \sim 1$. Характерное время межцепной релаксации - $\tau_{chain} \sim \tau_0(n+1)^2$. При увеличении длины цепи в n раз её упругость уменьшается в n раз, а трение - в n раз возрастает. Поэтому с увеличением n частота максимума межцепного модуля потерь уменьшается пропорционально $(n+1)^2$, хотя общий максимум не смещается, поскольку абсолютная же величина максимума модуля межцепной части также уменьшается из-за того, что спектр межцепных времён релаксации становится более узким.

Если сравнить расчёт по формулам (1.16) и (1.21) на примере модуля потерь, можно сделать вывод, что оба подхода дают практически одинаковые значения в области чисто сеточной релаксации, при $\omega < 1/\tau_0(n+1)^2$ и различны при больших частотах. (рис.1.10, 1.11) Наиболее

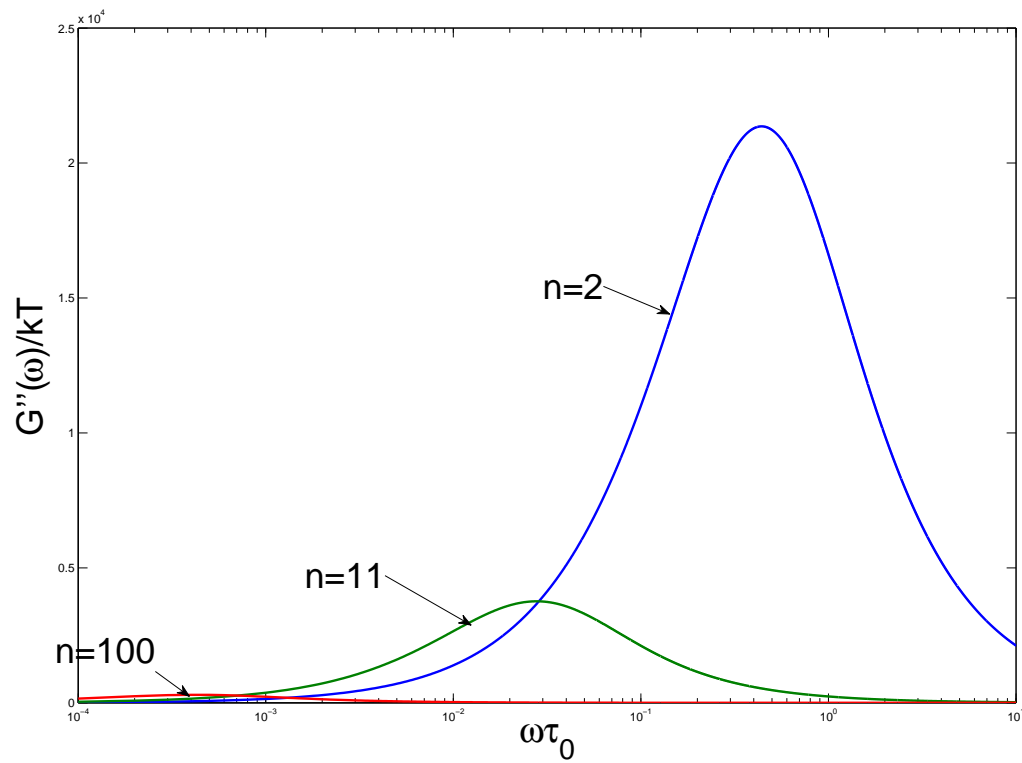


Рис. 1.5. Сетка с различными длинами цепочки между узлами. Межцепная часть модуля потерь.

велико это различие вблизи максимума, при дальнейшем увеличении частоты $\omega > 1/\tau_0$ различие между модулями потерь снова падает.

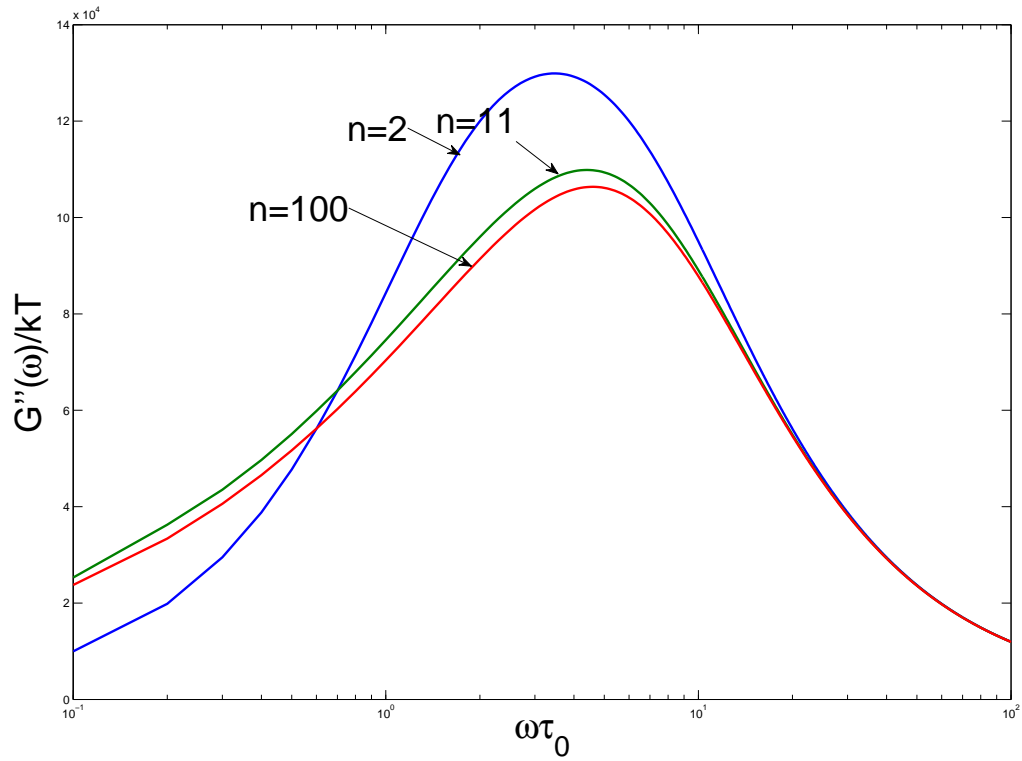


Рис. 1.6. Сетка с различными длинами цепочки между узлами. Внутрицепная часть модуля потерь.

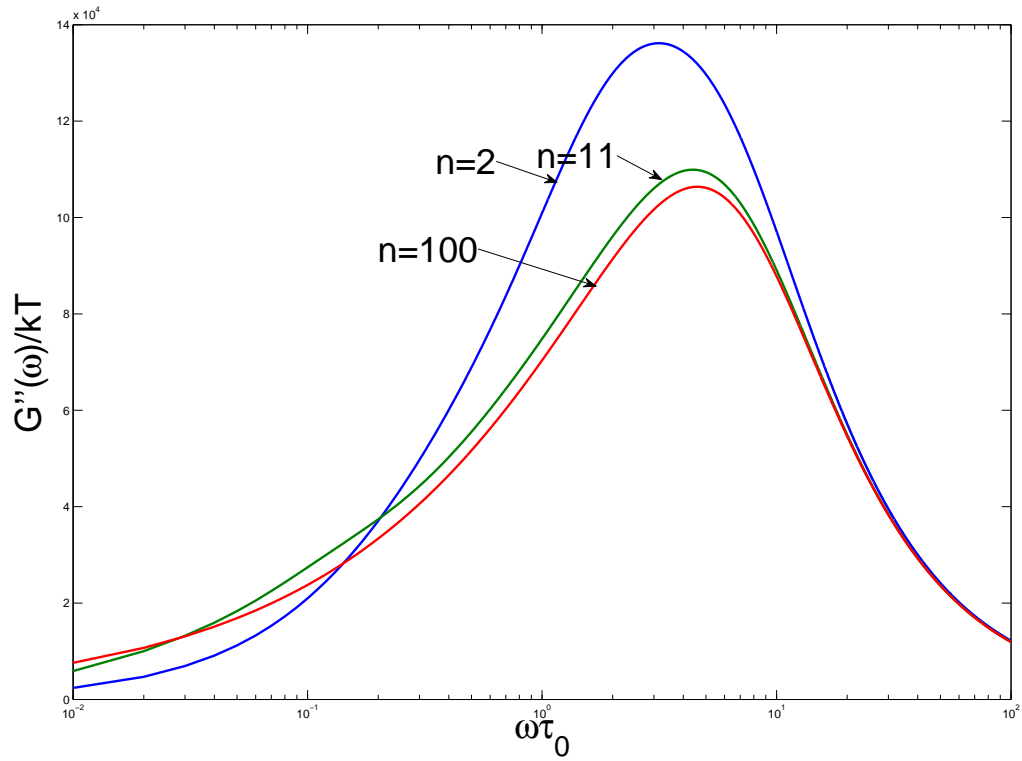


Рис. 1.7. Сетка с различными длинами цепочки между узлами. Полный модуль потерь.

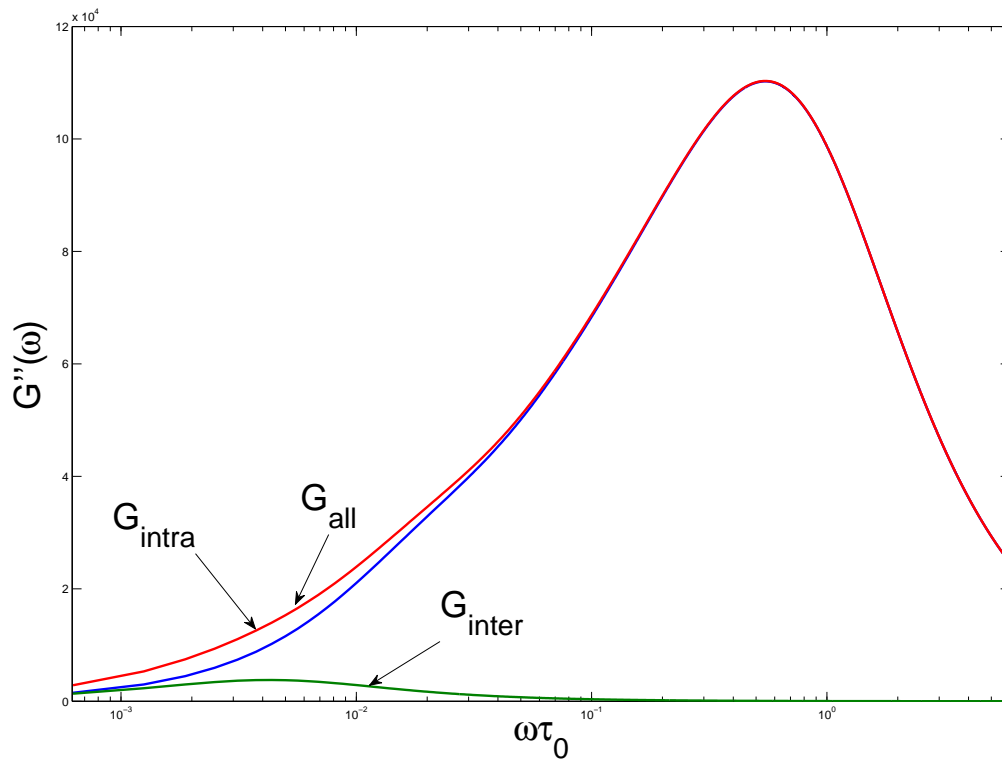


Рис. 1.8. Сетка с $n=10$. Модуль потерь.

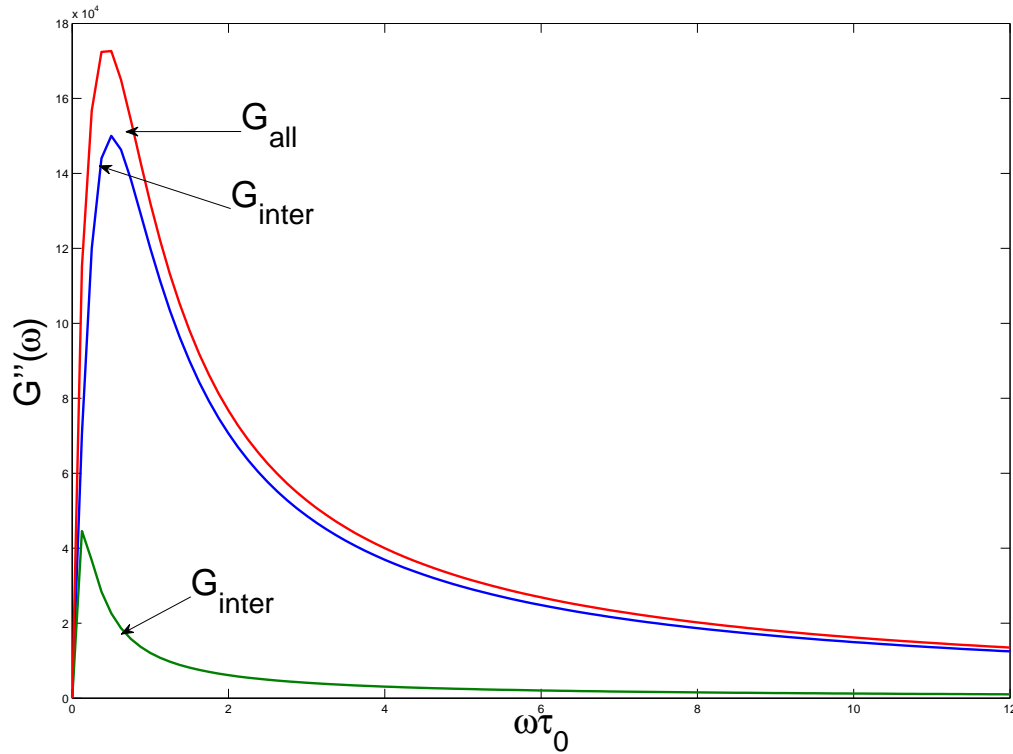


Рис. 1.9. Сетка с $n=1$. Модуль потерь.

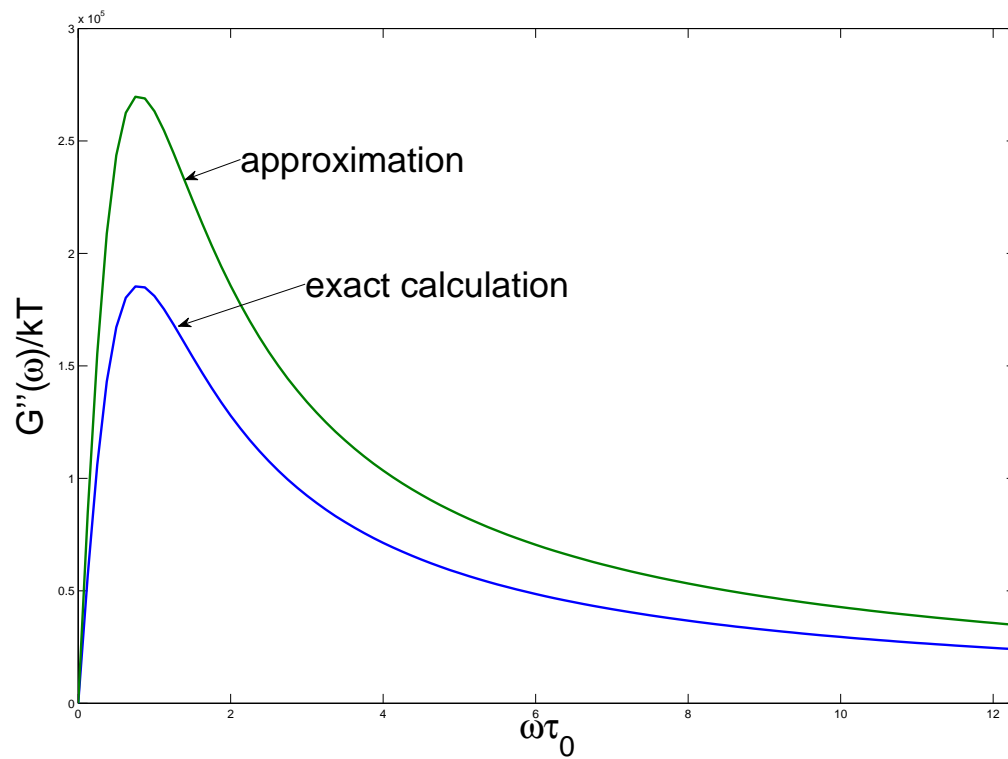


Рис. 1.10. Сравнение точного и приближённого модуля потерь при $n = 5$.

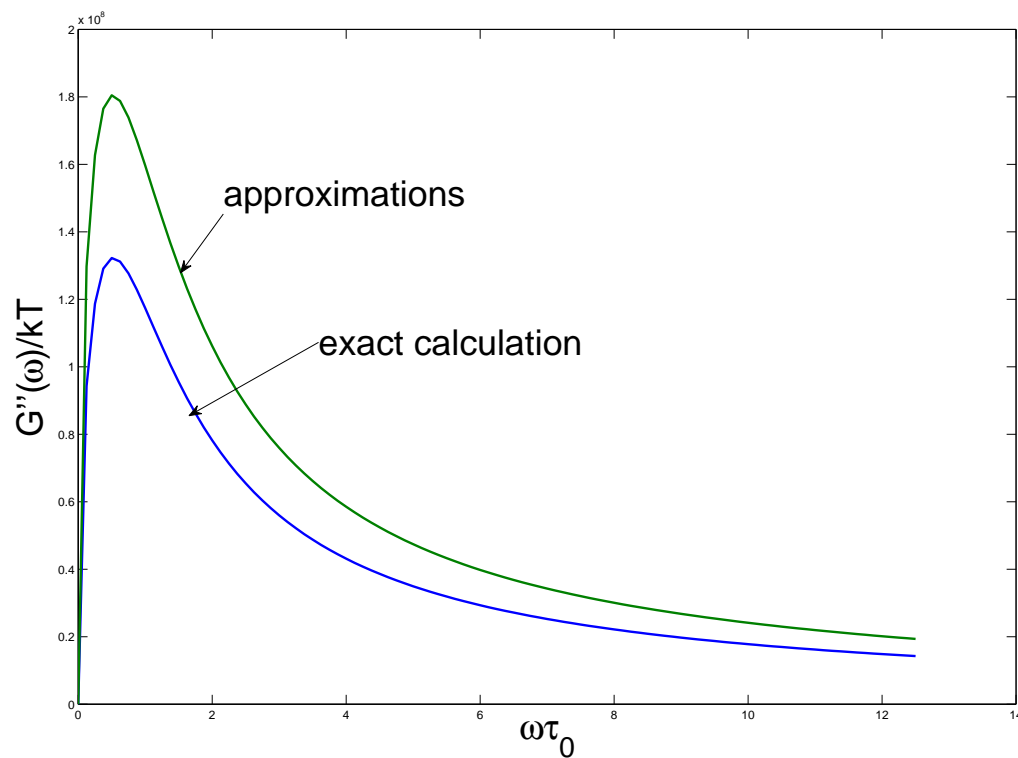


Рис. 1.11. Сравнение точного и приближённого модуля потерь при $n = 50$.

Расчёт частотной зависимости для динамического модуля и модуля потерь для полимерной сетки с массивными узлами при разной концентрации узлов и фиксированной концентрации звеньев цепей

2.1. Уравнения движения для вязкоупругой модели сетки с массивными узлами

Для регулярной кубической модели сетки, построенной из многосегментных гауссовых цепей, точное аналитическое решение было найдено Готлибом и Салиховым [15] в 1963 году. Однако при этом предполагалось, что коэффициент трения узла ζ_{jun} в три раза больше чем коэффициент трения неузлового элемента. В статье [15] было показано, что спектр собственных значений разделяется на две области, одна из которых соответствует неподвижным узлам, другая подвижным. В связи с этим можно проанализировать эффекты внутри- и межцепной динамики полимерной сетки отдельно. Так внутрицепные релаксационные свойства полимерной сетки были описаны в статьях [13-18] на основе гауссовой цепи с прибитыми узлами. Крупномасштабные межцепные процессы в сшитых полимерах были изучены в статьях с использованием крупнозернистой модели. Данные результаты применимы при исследовании механической и диэлектрической релаксации.

Здесь мы ставим себе цель расширить эти аналитические подходы на различные величины σ . Изучаемые сшитые полимеры с $\sigma \gg 1$ имеют

наибольшую важность.

С другой стороны мы рассматриваем противоположную ситуацию $\sigma \ll 1$, когда полимерная сетка построена из цепочек с массивными единицами высокой вязкости, соединенных в узлы с низкой вязкостью. Такая ситуация может иметь место в растворах блоксополимеров. Другие примеры массивных единиц в полимерных сетках это дендримерные звенья.

Случаи $\sigma \ll 1$ и $\sigma \gg 1$ приводят к появлению характерного плато в модуле упругости $G'(\omega)$ и соответствующего максимума в модуле потерь $G''(\omega)$. Эти результаты получены на основе численного решения соотношения на собственные значения упругой матрицы. Аналитический метод, позволяющий сформулировать секулярное уравнение в терминах полиномов Чебышева был разработан в [18]. Этот метод был применён для определения упругого модуля и модуля потерь в дендримерных структурах.

Как показано в настоящей работе, спектр собственных значений зависит от единственного квазинепрерывного параметра X , который приводит к квазиодномерной структуре полос в модели. Это упрощает расчёт динамического модуля. Дальнейшее развитие аналитическая теория получает после нахождения собственных векторов связывающей матрицы. Это позволяет исследовать временную зависимость среднеквадратичных смещений узлов сетки и фрагментов цепей, данные характеристики проявляются в ЯМР и нейтронном сканировании.

Мы стартуем с сетки, топологически эквивалентной регулярной кубической структуре, построенной из гауссовых цепей. Элементарная ячейка такой сетки содержит в этом случае узел и три исходящие из него цепочки. Напомним, что отношение коэффициентов трения узла ζ_{jun} и узлового элемента ζ может меняться. В нашей модели каждая цепь состоит из n частиц. Они соединены между собой и с узлами через $n + 1$

цепей, упругие свойства которых задаются константами K . Сетка находится во внешней среде. Для набухших сеток этой средой является растворитель. Для сухих полимеров среда может быть описана вязкими взаимодействиями с фрагментами сетки (мономерами), рассматриваемых в рамках теории полимерных расплавов. Важно отметить, что мы пренебрегаем эффектами исключённого объёма, гидродинамическими эффектами и самопересечениями.

2.2. Расчёт динамического модуля и модуля потерь

В случае модели Каргина - Слонимского - Рауза вектор положения \vec{R}_i i -того "шарика" подчиняется уравнению Ланжевена

$$\zeta_i \frac{d\vec{R}}{dt} + K \sum_j A_{ij} \vec{R}_j(t) = \vec{F}_i(t) \quad (2.1)$$

где ζ_i - коэффициент трения i -го "шарика" а $\vec{F}_i(t)$ - броуновская сила, действующая на него. A - это связывающая матрица. Недиagonalный элемент A_{ij} равен -1 , если i -й и j -й "шарики" соединены напрямую и 0 в противном случае. Диагональный элемент A_{ij} равен числу связей, примыкающих к i -му узлу. Как показано в [18], можно переписать уравнение (2.1) в форме, как для гомополимерных систем, где ζ_i одинаковый для всех "шариков". Деля уравнение (2.1) на ζ_i , имеем:

$$\frac{d\vec{R}}{dt} + \frac{1}{\tau_0} \sum_j A_{ij} \vec{R}_j(t) = \frac{1}{\zeta_i} \vec{F}_i(t) \quad (2.2)$$

где мы положили $\tau_0 = \zeta/K$ и элементы новой матрицы \tilde{A}_{ij} равны $\tilde{A}_{ij} = A_{ij}$, если элементы i и j неузловые и $\tilde{A}_{ij} = \sigma^{-1} A_{ij}$ для узлов.

Для решения уравнения (3) мы воспользуемся [18] и ограничим число уравнений в системе (2.2) используя топологическую регулярность

структуры. Рассматривается сетка конечных размеров с N ячейками вдоль каждого из трёх направлений. Мы положим в уравнении(2.2) $i \rightarrow (l, \Omega)$ и $j \rightarrow (m, \Omega')$. Здесь индекс $\Omega = (\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3)$ нумерует ячейки в нашей топологической трёхмерной решётке (Ω_n целое и принимает значения от 1 до N), а индексы l и m отсчитывают "шарики" в ячейке. Из-за симметрии мы можем положить $\tilde{A}_{l\Omega m\Omega'} = B_{lm}^{ext}(\Delta)$, где $\Delta = \Omega - \Omega'$. Для нашей сетки Δ может принимать только шесть значений $((1,0,0), (-1,0,0), (0,1,0), (0,-1,0), (0,0,1), (0,0,-1))$: каждая ячейка содинена напрямую лишь с шестью соседними ячейками. Больше того, мы можем считать в каждой ячейке $\overrightarrow{R_{0,\Omega}}$ перемещением самого узла. Это приводит к следующему уравнению:

Мы можем теперь рассмотреть Фурье - преобразование уравнения (2.2), умноженное на $\exp(-i \vec{k} \Omega)$, где $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3)$ играет роль трёхмерного индекса и просуммированное по Ω . Для ограниченной решётки с периодическими граничными условиями преобразование имеет общую форму:

$$\vec{x}(\vec{k}) = \sum_{\Omega} \vec{X}(\Omega) \exp[-i \vec{k} \Omega] \quad (2.3)$$

где $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ принимают значения от 1 до N . Обратное преобразование имеет вид

$$X(\Omega) = \frac{1}{N^3} \sum_{\vec{k}'} x(\vec{k}') \exp[i \vec{k}' \Omega] \quad (2.4)$$

где

$$k = \frac{2\pi}{N}(u_1, u_2, u_3)$$

Здесь u_n - целое от 0 до $N-1$. Тогда окончательное уравнение будет иметь вид:

$$\frac{d\vec{r}_{l,\vec{k}}(t)}{dt} + \frac{1}{\tau_0} \sum_{m=0}^{3n} B_{lm}(\vec{k}) \vec{r}_{m,\vec{k}}(t) = \frac{1}{\zeta_l} \vec{f}_{l,\vec{k}} \quad (2.5)$$

Если коэффициент вязкого трения узла в три раза больше коэффициента трения узлового элемента, решение системы динамических уравнений Каргина - Слонимского - Рауза сравнительно просто благодаря расцеплению уравнений в системе. Интересно однако рассмотреть узел с коэффициентом трения отличным от $3\zeta_0$. В работе [18] были получены аналитические выражения для суммарного динамического модуля такой системы. Пользуясь обозначениями [18], введём коэффициент σ : $\sigma = \zeta_{jun}/\zeta_0$.

В предыдущем разделе было показано, что с увеличением числа сшивок в полимерной сетке, то есть с уменьшением n межцепная часть динамического модуля растёт. В приближении, где полный динамический модуль является суммой внутри- и межцепного вклада, увеличение коэффициента трения узла затрагивает лишь первую сумму в (7), поэтому наиболее отчётливо эффекты, вызванные массивностью узлов проявляются в густых сетках. Выясним, при каких σ в динамическом модуле появляется плато, а в модуле потерь - второй локальный максимум. В отличие от [18] отношение σ теперь фиксировано, а длина цепочки между узлами n изменяется от 1 до $s/3 - 1$.

Тогда из (1.24) видно, что максимум межцепного модуля потерь будет теперь смещаться в область более малых частот: $\omega_0 \sim \sigma/\tau_{chain}$. По абсолютной величине в области $\omega \ll 1/\tau_{chain}$ максимум увеличивается в σ раз. Для больших σ это приводит к появлению двух максимумов на частотной зависимости модуля потерь $G''(\omega)$. На рисунках 2.1 и 2.2 изображены участки частотных зависимостей модуля потерь, на которых отчётливо виден второй локальный максимум суммарного модуля потерь при $n = 2$ и $n = 10$ соответственно.

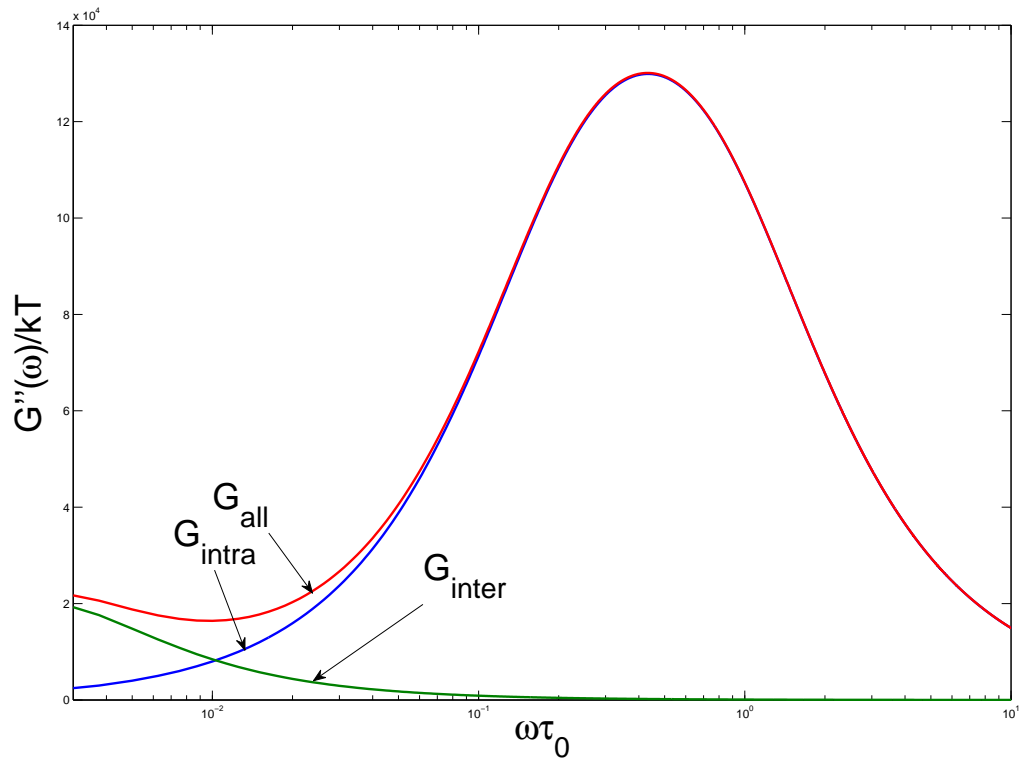


Рис. 2.1. Модуль потерь при $\zeta_{jun}/\zeta_0 = 30$ и $n = 2$

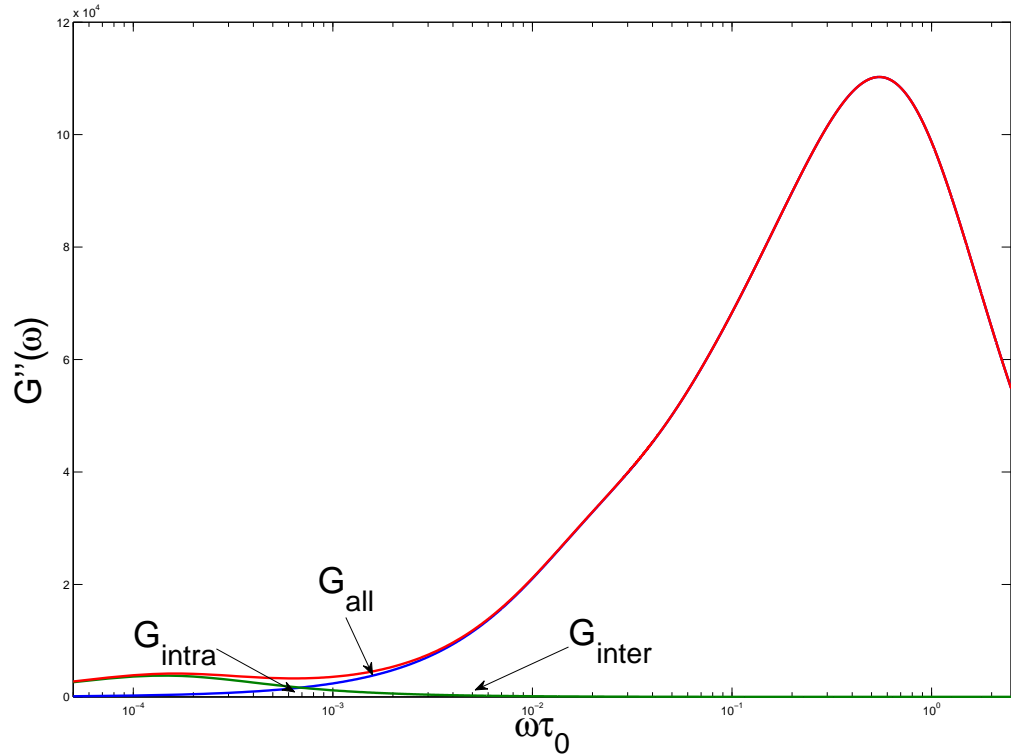


Рис. 2.2. Модуль потерь при $\zeta_{jun}/\zeta_0 = 30$ и $n = 10$

Заключение

По мере исследования полимерных сеток результаты расчетов их динамических характеристик позволяют сделать следующие выводы.

Во-первых, релаксация регулярной полимерной сетки из длинных многосегментных гауссовых цепочек может рассматриваться как наложение 4-х различных типов релаксационных процессов. Первый тип описывается релаксационными свойствами сетки, состоящей из цепочек с неподвижными узлами. Второй соответствует релаксационному поведению линейной цепи со свободными узлами, третий определяет ветвь спектра, возникающую из расщепления и уширения самой длинной внутрицепной нормальной моды при взаимодействии с межцепной модой. Четвертый тип релаксационных процессов относится к крупномасштабным кооперативным межцепным процессам, зависящим от сдвига фаз между различными ячейками сетки.

Во-вторых, при рассмотрении зависимости относительных вкладов внутри и межцепной релаксации в динамическом модуле при различных плотностях сшивок удалось показать, что с ростом длины цепи между узлами межцепной динамический модуль уменьшается. На больших частотах $\omega \gg 1/\tau_{chain}$ динамика сетки сводится к мелкомасштабной внутрицепной релаксации, на малых же частотах межцепной вклад становится значительным только при $n \sim 1$. Найдены области преобладания на частотной оси первого и остальных трех типов релаксации. Рассчитанные асимптотики модуля упругости и модуля потерь в каждой области позволили объяснить с большей точностью поведение этих функций.

В-третьих, сделана сравнительная [18] попытка применить подход, разделяющий вклады от внутри- и межцепной релаксации на сетку, в которой узлы обладают отличным от 3ζ трением. В итоге расчеты показали: при тех же значениях [18] на кривой частотной зависимости модуля

потерь появляется второй локальный максимум в области низких частот. На частоте $\omega \sim \sigma/\tau_{chain}$. Данный эффект имеет место при сравнительно небольших длинах цепи между узлами $n \lesssim 5$.

И наконец. Полученные результаты по выявлению зависимости динамического модуля от густоты сшивок могут стать стимулом к дальнейшим теоретическим и экспериментальным исследованиям в области вязкоупругости и теории фазовых переходов в полимерах.

Настоящая работа докладывалась на международной конференции по физике полимеров в Москве [20].

Литература

1. Ham J.S. //J. Chem. Phys. 1957, 26, 625
2. Takemura T. //J. Polym. Sci. 1958, 28, 185
3. Ronca, G.; Allegra, G. //J.Chem. Phys. 1975, 63, 4104
4. Chomppf, A.J.; Duiser, J.A. //J. Chem. Phys. 1966, 45, 1505
5. Chomppf, A.J.; Prins, W.J. //J. Chem. Phys. 1968, 48, 235
6. Ronca, G. Polymer 1979, 20, 1321
7. Grassley, W.W. //Macromolecules 1980, 13, 372
8. Kloczkowski, A.; Mark, J.E.; Frisch H.L. //Macromolecules 1990, 23, 3481
9. Ferry, J.D. Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd ed.; John Wiley and Sons: New York, 1980
10. Doi, M.; Edwards, S.F. The Theory of Polymer Dynamics; Clarendon Press: Oxford, U.K., 1986
11. de Gennes, P.G. Physics(Long Isl. Sity) 1967,3, 37
12. Grossberg, A.Y.; Khokhlov, A. R. Statistical Physics of Macromolecules; //AIP Press: New York, 1971
13. Gurtovenko A. A.; Gotlib, Yu. Ya. //Macromolecules **2000**, 33, 6578
14. Gotlib, Yu. Ya.; Gurtovenko A. A. //Macromol. Theory Simul. **1996**, 5, 969
15. Gotlib, Yu. Ya.; Salikhov, K. M. //Akust. Zh. (Acoust. Phys.) 1963, 9, 301

16. Doi, M.; Edwards, S.F. The Theory of Polymer Dynamics; Clarendon Press; Oxford, U. K., 1986
17. Golovachev, G. M. Ph.D. Thesis, St. Petersburg, Russia, 1998
18. Gurtovenko A. A.; Gotlib, Yu. Ya. //Macromolecules **1998**, 31, 5756
19. Toshchevnikov V.P., Blumen A., Gotlib Yu. Ya. //Macromolecular Theory and Simulation
20. Yu.Ya.Gotlib, A.A.Gurtovenko,L.Batalov The theory of the relaxation spectrum in polymer networks: Intra- and interchain network motions at different cross-link, International Workshop. Moscow Russia May 31 - June 06, 2010 p.19
21. М.В. Волькенштейн и О.Б. Птицын, Статистическая физика линейной полимерной цепочки, //Успехи физических наук, 1953, апрель
22. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико - химии полимеров. М.: Химия, 1967. 232 с.
23. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 295 с.
24. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986, 41 с.
25. Поуелл Р, Эйринг Г "Вязкие и термодинамические свойства высокополимерных веществ"УФН (2) (1945)
26. Grassley, Comparison of the Rheological Properties of Metallocene-Catalyzed and Conventional High-Density Polyethylenes, //Macromolecules, 1996, 29 (25), pp 8280–8281

27. Hiroshi Watanabe, Matthew Tirrell, Reptation with configuration-dependent constraint release in the dynamics of flexible polymers, //Macromolecules, 1989, 22 (2), pp 927–939