

REOLOGIA MOLEKULARNA UKŁADÓW POLIMEROWYCH

ANDRZEJ Z I A B I C K I (WARSZAWA)

1. Wstęp

Znaczenie rozważań molekularnych w reologii polimerów wydaje się oczywiste i nie budzące wątpliwości. Teoria mechanicznych (jak również innych makroskopowych fizycznych) własności polimerów sformułowana w kategoriach struktury molekularnej prowadzi do głębszego zrozumienia mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowane zjawiska, umożliwia przewidywanie zachowania się różnych materiałów w różnych warunkach oraz projektowanie nowych materiałów o zmienionych własnościach i strukturze. Teorie molekularne stanowią również najlepszą podstawę dla fizycznie sensownych założeń przy wyprowadzaniu równań konstytutywnych z rozważań mechaniki continuum.

Termin *teoria molekularna* jednakże jest daleki od jednoznaczności. W literaturze naukowej spotyka się wiele prac, które nazywane się, i co gorsza traktowane przez wielu czytelników jako «teorie molekularne», a równocześnie oparte na zupełnie dowolnych lub niedostatecznie uzasadnionych założeniach modelowych. Tak na przykład, w dążeniu do «teoretycznego odtworzenia» empirycznego prawa «potęgi 3, 4» (lepkość przy ścinaniu proporcjonalna do 3,4 potęgi ciężaru cząsteczkowego polimeru) BUECHE [1] zakładał istnienie «sztywnych rotacji» makrocząsteczek w układach ze splątaniem; w tym samym celu GRAESSLEY [2] postulował rodzaj «slalomu» makrocząsteczek przez pętle innych łańcuchów, a HAYASHI [3] i POKROWSKI [4] przyjmowali szczególne formy współczynników tarcia. Żadna z tych koncepcji nie była oparta na systematycznych rozważaniach molekularnych i nie miała wyraźnego sensu fizycznego.

Porównanie różnych teorii można przeprowadzać w oparciu o rozmaite kryteria. Przedyskutujmy trzy cechy: fundamentalność, ogólność i operatywność.

Pierwsze kryterium wymaga, aby teoria zawierała minimalną liczbę założeń i to założeń opartych na fundamentalnych prawach fizyki. Najlepszą podstawę teoretyczną dla reologii molekularnej stanowi mechanika statystyczna, chociaż, jak pokażemy niżej, w przypadku układów polimerowych konieczne jest wprowadzenie do niej dodatkowych uproszczeń i założeń.

Ogólność teorii molekularnych powinna dotyczyć przede wszystkim warunków brzegowych (geometria i czasowy przebieg deformacji, pola zewnętrzne, zmiany parametrów zewnętrznych itp.) tak, aby można było nimi objąć możliwie szeroki zakres zjawisk. Z drugiej strony teorie takie nie mogą być zbyt ogólne w odniesieniu do rozpatrywanych struktur.

Teorie molekularne są z reguły specyficzne i dotyczą wąskich klas modeli molekularnych opisujących różne struktury układów rzeczywistych.

Operatywność teorii (*tractability*) oznacza, że wyniki można przedstawić w prostej i przejrzystej formie pozwalającej na łatwą interpretację obserwowanych zjawisk doświadczalnych i ilościowy opis skomplikowanych procesów. Osobiście jestem zdania, że prawdziwie fundamentalna teoria molekularna nie może dać wyników wystarczająco operatywnych do zastosowania w standardowych metodach badawczych lub procesach technicznych. Oczywiście każda teoria musi być dostatecznie operatywna, aby można było z niej wyciągnąć wnioski mające sens fizyczny, lecz poprawa operatywności kosztem fundamentalności lub ogólności teorii wydaje się w tym przypadku niecelowa.

Celem niniejszego artykułu jest omówienie pewnych ogólnych zasad konstruowania molekularnych teorii układów polimerowych i określenie miejsca takich teorii w stosunku do mechaniki statystycznej i mechaniki continuum. Niektóre z poglądów występujących w tym artykule sformułowane były w bardziej prymitywnej i surowej formie na V Międzynarodowym Kongresie Reologicznym w Kyoto [5]. Artykuł niniejszy stanowi zmodyfikowaną wersję referatu wygłoszonego przez autora na Międzynarodowym Sympozjum na temat Makrocząsteczek IUPAC w Leiden, w sierpniu 1970 roku.

2. Mechanika statystyczna i uproszczone teorie molekularne

Mechanika statystyczna rozważająca układ N prostych jednostek kinematycznych (atomy lub proste cząsteczki) stanowi najbardziej fundamentalną podstawę wszelkich teorii molekularnych. Położenia \mathbf{q} i pędy \mathbf{p} wszystkich rozważanych jednostek tworzą wówczas $6N$ -wymiarową przestrzeń zmiennych konfiguracyjnych. W przestrzeni tej zdefiniować można tzw. N -cząsteczkową funkcję rozkładu

$$(2.1) \quad dn = \text{const} e^{(N)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N; t) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{p}_1, \dots, d\mathbf{q}_N d\mathbf{p}_N.$$

Rozważa się również zredukowane, n -cząsteczkowe funkcje rozkładu ($n < N$) w przestrzeniach $6n$ -wymiarowych

$$(2.2) \quad e^{(n)} = \int \dots \int e^{(N)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n, \mathbf{q}_{n+1}, \mathbf{p}_{n+1}, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N; t) d\mathbf{q}_{n+1} d\mathbf{p}_{n+1}, \dots, d\mathbf{q}_N, d\mathbf{p}_N.$$

Znajomość takich funkcji (wyznaczonych z odpowiednich równań kinetycznych) pozwala na uśrednienie lokalnych charakterystyk jednej cząsteczki lub zespołu cząsteczek i uzyskanie makroskopowych charakterystyk fizycznych całego układu. Tak np. dla każdej pary cząstek (i, j) oddziałującej z potencjałem $U^{(ij)}$ i rozdzielonej wektorem $\mathbf{R}^{(ij)}$ można określić siłę oddziaływania $\mathbf{f}^{(ij)}$ i odpowiednią lokalną diadę naprężeń $\boldsymbol{\sigma}^{(ij)}$

$$(2.3) \quad \mathbf{f}^{(ij)} = \text{grad } U^{(ij)} [1 + \dots],$$

$$(2.4) \quad \boldsymbol{\sigma}^{(ij)} = c \mathbf{f}^{(ij)} \mathbf{R}^{(ij)T} \approx c \text{grad } U^{(ij)} \mathbf{R}^{(ij)T}.$$

Makroskopowy tensor naprężeń $\boldsymbol{\sigma}$ składa się z dwóch części

$$(2.5) \quad \boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^{(K)} + \boldsymbol{\sigma}^{(U)}.$$

Część kinetyczna (decydująca o zachowaniu się gazów, mniej istotna w układach skondensowanych) zależy od rozkładu pędów poszczególnych cząstek

$$(2.6) \quad \sigma^{(K)} = (c/m)[\langle \mathbf{p}\mathbf{p}^T \rangle - \langle \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} \rangle^T].$$

Część zależna od oddziaływań, dla niezbyt gęstych układów i niezbyt wielkich potencjałów, określona jest przez oddziaływania cząstek parami

$$(2.7) \quad \sigma^{(U)} = c \langle \mathbf{f}\mathbf{R}^T \rangle \approx c \langle \text{grad} U \mathbf{R}^T \rangle;$$

c oznacza liczbę cząstek w jednostce objętości układu, m — masę cząstki, a $\langle \rangle$ uśrednienie po całym układzie. Uśrednienie takie jest równoważne całkowaniu z unormowaną funkcją rozkładu $\varrho^{(N)}$ lub funkcjami zredukowanymi $\varrho^{(n)}$. Tak np., uśrednienie wyrazu kinetycznego (2.6) przeprowadzać można przez całkowanie z jednocząsteczkową funkcją rozkładu $\varrho^{(1)}$, a wyrazu oddziaływań (2.7) z funkcją dwucząsteczkową $\varrho^{(2)}$ (funkcją rozkładu par).

Ujęcie tego rodzaju stosowane było z powodzeniem w molekularnej teorii gazów i cieczy jednoatomowych [6, 7]. W przypadku układów bardziej skomplikowanych napotyka się jednak na poważne trudności. DAHLER i SCRIVEN [8] dyskutowali przypadek cząsteczek wieloatomowych traktując je jako pojedyncze jednostki kinetyczne oddziałujące z niecentralnym potencjałem, co prowadziło do ogólnie niesymetrycznego tensora naprężeń. Sens fizyczny takiego potencjału nie jest jednak jasny, tym bardziej, że autorzy nie precyzowali bliżej jego formy.

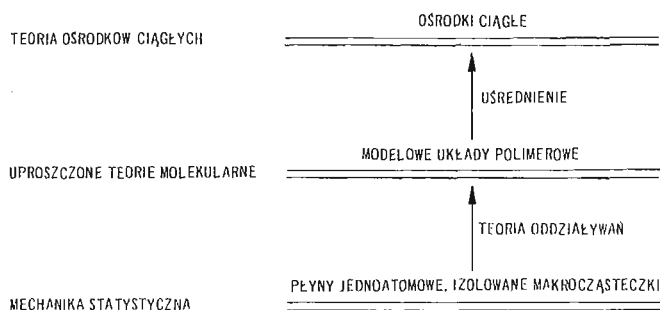
Jeszcze poważniejsze trudności pojawiają się, gdy w grę wchodzi układy makrocząsteczkowe. Długie cząsteczki łańcuchowe o wielu tysiącach ogniw i odpowiednio wielkiej liczbie wewnętrznych stopni swobody nie mogą być traktowane jako proste jednostki kinetyczne z pojedynczym potencjałem oddziaływań. Gdybyśmy, z drugiej strony, wybrali jako jednostki kinetyczne poszczególne atomy tworzące makrocząsteczki (i cząsteczki rozpuszczalnika, jeśli taki występuje w układzie), to spotkalibyśmy się z pewną liczbą nierównoważnych oddziałujących par atomów, jak na przykład dwa atomy sąsiadujące w jednej makrocząsteczce (połączone wiązaniem chemicznym), dwa odległe atomy w tym samym łańcuchu, atomy należące do dwóch różnych makrocząsteczek itp. Tak złożony charakter oddziaływań w układzie wyklucza możliwość zbudowania teorii molekularnej na podstawie «czystej», niezmięnionej mechaniki statystycznej, bez wprowadzenia dodatkowych upraszczających koncepcji.

Teorie zawierające dodatkowe założenia modelowe i uproszczenia będą z konieczności mniej fundamentalne niż teorie oparte na «czystej» mechanice statystycznej i będą zajmowały pozycję pośrednią pomiędzy mechaniką statystyczną i fenomenologiczną mechaniką continuum (rys. 1). Jeżeli taką pośrednią teorię mamy traktować jako «molekularną», uproszczony model strukturalny musi być fizycznie uzasadniony, tzn. zgodny z faktyczną strukturą odpowiadającego mu układu rzeczywistego, a uproszczone oddziaływania muszą posiadać jasny sens fizyczny, w miarę możliwości wyprowadzony z bardziej fundamentalnych rozważań mechaniki statystycznej. Niestety wiele opublikowanych teorii układów polimerowych nie spełnia tych warunków zawierając dowolne i niesprawdzalne założenia o strukturze układu i występujących w nim oddziaływaniach.

W uproszczonych teoriach molekularnych wybiera się pewne jednostki strukturalne, specyficzne dla danego układu, które zastępują atomy w ujęciu mechaniki statystycznej.

Rolę takich jednostek mogą odgrywać poszczególne makrocząsteczki, segmenty łańcuchów, agregaty molekularne itp. Konfigurację każdej takiej jednostki opisuje się za pomocą N zmiennych $\mathbf{u} = (u_1, u_2, \dots, u_N)$, które zastępują zmienne \mathbf{q} i \mathbf{p} w mechanice statystycznej. Zależna od czasu funkcja rozkładu dla pojedynczej jednostki strukturalnej określona jest przez równanie ciągłości w N -wymiarowej przestrzeni konfiguracyjnej

$$(2.8) \quad \partial\Psi/\partial t + (\partial^T/\partial\mathbf{u})(\Psi\dot{\mathbf{u}}) = \dot{\Psi}_{\text{kin}},$$



Rys. 1

Można zauważyć, że w równaniu (2.8) pojawia się obok zwykłego wyrazu dywergencji i zmian czasowych — czynnik kinetyczny $\dot{\Psi}_{\text{kin}}$ równy szybkości powstawania nowych jednostek strukturalnych w układzie. Podstawowe równania teorii obejmują również równania kinematyczne

$$(2.9) \quad \dot{\mathbf{u}} = \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{u}, \Psi, t)$$

i równanie opisujące kinetykę powstawania i rozpadu jednostek strukturalnych

$$(2.10) \quad \dot{\Psi}_{\text{kin}} = \dot{\Psi}_{\text{kin}}(\mathbf{u}, \dot{\mathbf{u}}, \Psi).$$

Równania te muszą być sformułowane w oparciu o niezależne rozważania kinematyczne i kinetyczne. Uwzględnienie oddziaływań pomiędzy określonymi «centrami oddziaływań» jednostek strukturalnych prowadzi do siły oddziaływań

$$(2.11) \quad \mathbf{f} = \mathbf{f}(\mathbf{u}, \dot{\mathbf{u}}, \Psi),$$

która po pomnożeniu przez odpowiedni wektor \mathbf{R} i stężenie c daje lokalną diadę naprężeń

$$(2.12) \quad \alpha_{\text{loc}} = c\mathbf{f}\mathbf{R}^T.$$

Makroskopowy tensor naprężeń (podobnie jak każdą inną wielkość makroskopową α zależną do konfiguracji układu) otrzymuje się przez uśrednienie charakterystyk lokalnych zgodnie z funkcją rozkładu Ψ

$$(2.13) \quad \alpha_{\text{macro}} = \langle \alpha_{\text{loc}} \rangle = \int \dots \int \alpha_{\text{loc}} \Psi(\mathbf{u}, t) d^N \mathbf{u}.$$

Równanie ciągłości, równania kinematyczne, kinetyczne i dynamiczne (2.11) tworzą podstawowy układ równań teorii molekularnej i muszą być rozwiązane wraz z właściwymi warunkami początkowymi i brzegowymi. Omówiony wyżej schemat pozwala na uwzględnienie rozmaitych warunków zewnętrznych (wchodzących do równań jako para-

metry zależne od czasu) łącznie z odkształceniami niejednorodnymi, niestacjonarnymi itp. [5]. W ostatnim rozdziale tej pracy sformułujemy i przedyskutujemy podstawowe równania teorii rozcieńczonych roztworów polimerów i układów sieciowych.

3. Uproszczony opis niektórych oddziaływań w układach makrocząsteczkowych

Aby zbudować molekularną teorię układów wielkocząsteczkowych należy uprościć złożone oddziaływania molekularne tak, aby uzyskać wystarczająco proste zależności do wstawienia do równań dynamicznych (2.11) i kinematycznych. Szczegółowy przegląd możliwych oddziaływań wykraczałby poza zakres niniejszego artykułu; ograniczymy się tu tylko do kilku przykładów, które będą zastosowane następnie przy budowie teorii rozcieńczonych roztworów i sieci.

3.1. Oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe w łańcuchach polimerów. Rozważania statystyczne pozwalają na wprowadzenie dokładnych rozkładów konformacji dla liniowych makrocząsteczek o określonych długościach wiązań z , kątach wartościowości α i potencjałach rotacji $U(\varphi)$. Odpowiednie metody obliczeniowe i przegląd wyników znaleźć można w monografiach [9–11]. Analizowano również zagadnienia konformacji makrocząsteczek obdarzonych ładunkami elektrycznymi (por. [12] i literaturę tam cytowaną).

W celu zbudowania teorii układów polimerowych, a nie izolowanych makrocząsteczek, dokładne lecz bardziej skomplikowane rozkłady konformacji należy zastąpić uproszczonymi modelami. Jednym z najbardziej popularnych modeli tego rodzaju jest tzw. «łańcuch swobodnie połączonych segmentów statystycznych» [9–11].

Rzeczywistą makrocząsteczkę łańcuchową składającą się z M ogniów o długości z , o stałych kątach wartościowości α i potencjale rotacji dokoła wiązania w łańcuchu $U(\varphi)$, rys. 2, zastępuje się układem swobodnie połączonych M' segmentów statystycznych o długości a ($a > z$; $M' < M$) mogących przybierać z równym prawdopodobieństwem dowolne orientacje w przestrzeni (rys. 3). Do takiego układu stosuje się teorię przypadkowego błędzenia, która przewiduje średni kwadrat odległości między końcami łańcucha

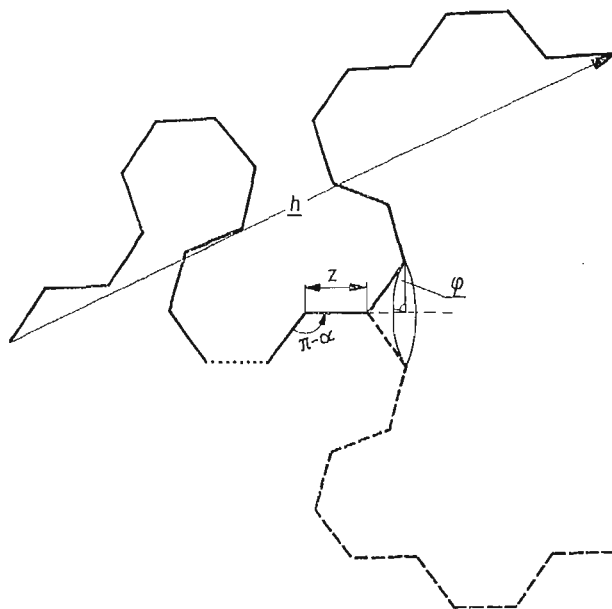
$$(3.1a) \quad \langle h^2 \rangle = M' a^2.$$

Odpowiednią wartość $\langle h^2 \rangle$ dla rzeczywistej makrocząsteczki można wyliczyć z dokładnego modelu molekularnego uwzględniającego ograniczenia rotacji i kąty wartościowości. Obliczenia takie stanowią przedmiot statystycznej teorii polimerów [9–11] i przeprowadzone zostały dla znacznej liczby różnych makrocząsteczek. Tak np. dla dostatecznie długich łańcuchów o symetrycznych i niezbyt wielkich barierach potencjału rotacji $U(\varphi)$ otrzymuje się tzw. wzór TAYLORA [13]

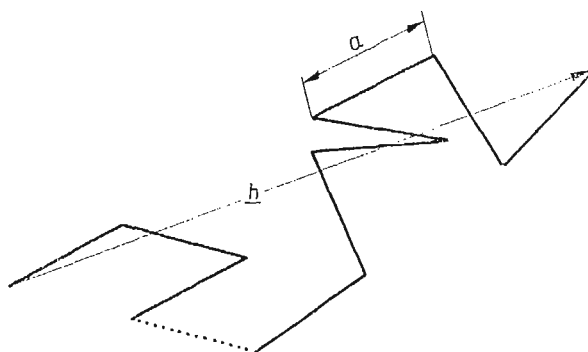
$$(3.1b) \quad \langle h^2 \rangle = Mz^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle},$$

gdzie średni cosinus kąta rotacji φ związany jest z funkcją potencjału rotacji $U(\varphi)$ zależnością

$$(3.2) \quad \langle \cos \varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \varphi \exp[-U(\varphi)/kT] d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp[-U(\varphi)/kT] d\varphi}.$$



Rys. 2. Makrocząsteczka łańcuchowa
 z — długość wiązania w łańcuchu, α — kąt wartościowości, φ — kąt rotacji



Rys. 3. Model swobodnie połączonych segmentów statystycznych

Podobnie można obliczyć tzw. «długość konturową» (lub hydrodynamiczną) makrocząsteczki l , jako sumę długości wszystkich ogniw (dla rzeczywistej cząsteczki)

$$(3.3a) \quad l = Mz$$

lub jako sumę długości segmentów statystycznych (model swobodnie połączonych segmentów)

$$(3.3b) \quad l = M'a.$$

Przyrównując odpowiednio $\langle h^2 \rangle$ i l dla rzeczywistej makrocząsteczki i równoważnego jej modelu, otrzymuje się parametry M' i a w postaci:

$$(3.4) \quad M' = M \frac{1 - \cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \frac{1 - \langle \cos \varphi \rangle}{1 + \langle \cos \varphi \rangle},$$

$$(3.5) \quad a = z \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{\langle 1 - \cos \varphi \rangle}.$$

Dalsze rozważania statystyczne prowadzi się już w oparciu o model przedstawiony na rys. 3. Istotną charakterystyką statystyczną takiego modelu jest rozkład gęstości prawdopodobieństwa dla wektora \mathbf{h} łączącego końce łańcucha. Dokładną funkcję rozkładu dla łańcucha o dowolnej liczbie segmentów M' można przedstawić w postaci [11]

$$(3.6) \quad \Psi_0(\mathbf{h}) = (2\pi h)^{-1} \int_0^\infty \sin(hs) [\sin(as)/as]^{M'} s ds.$$

Dla dostatecznie dużej liczby ogniw $M' \gg 1$ (a z takimi układami mamy najczęściej do czynienia w przypadku polimerów) można uzyskać przybliżony rozkład [9, 11, 14]

$$(3.6a) \quad \Psi_0(\mathbf{h}) \approx C \exp\left[-(l/a) \int_0^{h/l} L^*(x) dx\right],$$

gdzie $L^*(x) = 3x + \frac{9}{5}x^3 + \dots$ oznacza odwrotną funkcję Langevina, a C jest stałą normalizacyjną.

Funkcja rozkładu (3.6a) opisuje w stosunkowo prosty sposób zachowanie się giętkiej łańcuchowej makrocząsteczki i uwzględnia (za pośrednictwem parametrów l i a) wpływ rzeczywistych stałych molekularnych, takich jak długość wiązań z , kąty wartościowości α i ograniczenia rotacji wiązań $U(\varphi)$.

Wewnętrzna funkcja rozkładu Ψ_0 charakteryzuje równocześnie stan termodynamiczny makrocząsteczki w równowadze przy różnej odległości jej końców. Naturalną konsekwencją tego jest więc istnienie pewnej *równowagowej siły sprężystej*, która pojawia się w łańcuchu odkształconym

$$(3.7) \quad \mathbf{f}_{el} = -kT \text{grad}(\ln \Psi_0) = \frac{kTL^*(h/l)}{ah} \mathbf{h} = \frac{3kT}{la} \left(1 + \frac{3}{5} \frac{h^2}{l^2} + \dots\right) \mathbf{h}.$$

Powyższy model nie przewiduje jednak siły sprężystej związanej z różnicami energii pomiędzy różnymi izomerami rotacyjnymi.

Istnienie pewnych barier energetycznych, które należy pokonać w procesie deformacji łańcucha (tzn. $dU/d\varphi \neq 0$) powoduje również istnienie pewnej siły nierównowagowej \mathbf{f}_v gdy łańcuch jest poddany pewnej szybkości deformacji ($dh/dt \neq 0$)

$$(3.8) \quad \mathbf{f}_v = \text{const} [d|\mathbf{h}|/dt + a_1(d|\mathbf{h}|/dt)^2 + \dots] \frac{\mathbf{h}}{|\mathbf{h}|}.$$

Zjawisko to zostało opisane przez W. KUHNĄ i H. KUHNĄ [15], którzy nazwali je *lepkością wewnętrzną łańcucha*. Biorąc pod uwagę, że stała w równaniu (3.8) jest odwrotnie proporcjonalna do liczby segmentów łańcucha zdolnych do rotacji (a więc odwrotnie proporcjonalna do długości konturowej l) ograniczając się do rozważania małych szybkości

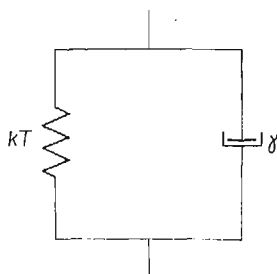
deformacji [liniowy wyraz w równaniu (3.8)] i przedstawiając szybkość deformacji w postaci wektorowej otrzymamy z równania (3.8)

$$(3.8a) \quad \mathbf{f}_v \approx \gamma \frac{\mathbf{h}^T \dot{\mathbf{h}}}{lh^2} \mathbf{h}.$$

Stała γ w (3.8a) określona jest jedynie przez chemiczną strukturę makrocząsteczki i jest praktycznie niezależna od ciężaru cząsteczkowego. W zasadzie γ można wyznaczyć (lub przynajmniej oszacować porównawczo dla szeregu polimerów) stosując metody dwój-łomności strumieniowej [16]. Dotychczas brak dokładnej teorii wiążącej fenomenologiczne pojęcie lepkości wewnętrznej z pierwotnymi charakterystykami molekularnymi. W przybli-żeniu teorii absolutnych szybkości reakcji [17] można spodziewać się, że współczynnik γ będzie związany z różnicą maksimum i minimum energii potencjalnej rotacji $\Delta U = U_{\max} - U_{\min}$, spełniającą rolę «energii aktywacji» dla procesów molekularnych (obroty segmentów dokoła wiązań) i deformacji całej cząsteczki

$$(3.9) \quad \gamma \approx \text{const} \exp[-\Delta U/kT].$$

Tak więc, zachowanie się mechaniczne giętkiej makrocząsteczki łańcuchowej z «lepkością wewnętrzną» (tzn. ograniczeniami rotacji) można traktować jak zachowanie się (niekoniecznie liniowego) elementu lepkosprężystego (rys. 4). Mechanizm sprężystości



Rys. 4. Model mechaniczny łańcuchowej makrocząsteczki z «lepkością wewnętrzną»

związany jest z entropią konfiguracyjną łańcucha zbudowanego z dużej liczby segmentów i zmianami tej entropii przy deformacji (3.6a), (3.7). Załumienie odpowiedzialne są procesy kinetyczne związane z przeskakiwaniem barier potencjalnych rotacji łańcucha («lepkość wewnętrzna», (por. (3.8)). Należy jednak podkreślić, że model mechaniczny na rys. 4 nie stanowi z a ł o ż e n i a w teorii molekularnej, lecz w y n i k a z bardziej fundamentalnych rozważań molekularnych omówionych wyżej. Należy to podkreślić tym bardziej, że istnieją również fenomenologiczne teorie lepkosprężystości polimerów oparte na postu-lowanym połączeniu określonej liczby elementów modelowych (sprężyn i tłumików). Teorie takie nie mają oczywiście charakteru teorii molekularnych jakkolwiek niektórzy autorzy [55] przypisują poszczególnym elementom modelu w sposób mniej lub bardziej dowolny pewien «sens molekularny».

3.2. Oddziaływania międzycząsteczkowe w układach polimerowych. W układach zawierających za-równo cząsteczki polimeru, jak i substancje niskocząsteczkowe, rozpuszczalnik mający cząsteczki o wiele rzędów wielkości mniejsze od makrocząsteczek polimeru można trak-

tować jako lepkie continuum. W takim przybliżeniu dyskretnie w istocie oddziaływania polimer-rozpuszczalnik można opisać kontynualizowanym pojęciem *tarcia polimer-rozpuszczalnik*. Sumaryczna siła tarcia makrocząsteczki o długości konturowej l wynosi wówczas

$$(3.10) \quad \mathbf{f}_{ps} = \zeta l \Delta \mathbf{v} [1 + \alpha_1 |\Delta \mathbf{v}| + \alpha_2 |\Delta \mathbf{v}|^2 + \dots],$$

gdzie $\Delta \mathbf{v}$ oznacza rzeczywistą różnicę prędkości pomiędzy makrocząsteczką i rozpuszczalnikiem, a ζ jest molekularnym współczynnikiem tarcia na jednostkę długości konturowej makrocząsteczki otoczonej rozpuszczalnikiem. ζ zależy od struktury molekularnej polimeru i rozpuszczalnika i od temperatury. Pojęcie tarcia polimer-rozpuszczalnik zostało wprowadzone przez W. KUHNĄ i H. KUHNĄ [18] i od tego czasu było szeroko stosowane w teorii rozcieńczonych roztworów polimerów. W zasadzie współczynniki ζ można wyznaczyć eksperymentalnie dla dowolnej kombinacji polimeru i rozpuszczalnika z pomiarów lepkości lub stałych dyfuzji.

Zgodnie z założeniem ciągłości rozpuszczalnika, *oddziaływania pomiędzy jego cząsteczkami* traktuje się zazwyczaj jak lepkość zwykłej cieczy newtonowskiej.

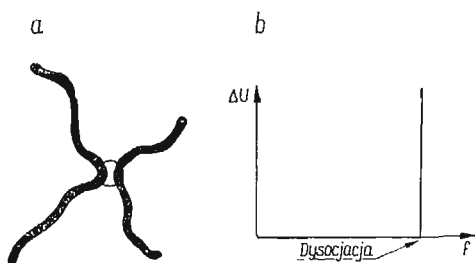
Oddziaływania odległych części tej samej makrocząsteczki w rozcieńczonym roztworze można traktować jako pewne zaburzenia pola prędkości w rozpuszczalniku. Zgodnie ze znaną teorią Oseena [19] zaburzenie prędkości $\Delta \mathbf{v}_p$ w jakimś punkcie p określone jest przez siły tarcia we wszystkich pozostałych punktach q (centrach tarcia) w układzie. Taki typ oddziaływań międzymolekularnych zwany «oddziaływaniami hydrodynamicznymi» dyskutowano szeroko w teoriach rozcieńczonych roztworów polimerów; w układach stężonych jednak wydaje się, że efekt ten można pominąć w porównaniu z *tarciami typu polimer-polimer*. Dla dwu cząsteczek polimeru (lub różnych części tej samej makrocząsteczki) spotykających się w punkcie kontaktu można napisać przez analogię do wzoru (3.10)

$$(3.11) \quad \mathbf{f}_{pp} = \xi \Delta \mathbf{v} [1 + \beta_1 |\Delta \mathbf{v}| + \beta_2 |\Delta \mathbf{v}|^2 + \dots],$$

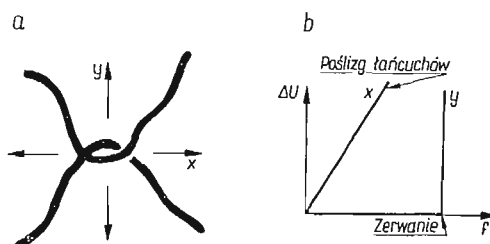
gdzie ξ — molekularny współczynnik tarcia na jeden kontakt polimer-polimer. Taki mechanizm odpowiedzialny jest za zachowanie się bardzo stężonych roztworów sztywnych asymetrycznych cząstek i wnosi przypuszczalnie istotny wkład w zachowanie się wszystkich stężonych układów polimerowych.

Zupełnie inny rodzaj oddziaływań polimer-polimer przejawia się w postaci *zlokalizowanego węzła energetycznego*, tzn. wiązania chemicznego lub quasi-chemicznego (rys. 5). Jeżeli pominiemy małe wahania w obrębie takiego wiązania, węzeł energetyczny można traktować jako ściśle zlokalizowany w określonym położeniu względem obu uczestniczących w nim makrocząsteczek, których względna prędkość $\Delta \mathbf{v}$ jest zawsze równa zeru (rys. 5b). Przyjmuje się, że węzeł taki ma skończoną energię dysocjacji; po osiągnięciu krytycznego poziomu energii, na przykład przez dostarczenie z zewnątrz energii termicznej, mechanicznej itp., węzeł ulega natychmiastowemu zerwaniu i $\Delta \mathbf{v} \rightarrow \infty$.

Inne zachowanie się wykazuje układ przenikających się pętli, które tworzą tzw. *węzeł splątania* (rys. 6). Taki rodzaj oddziaływań, specyficzny dla długich, giętkich łańcuchów prowadzi do wiązań, które nie są zlokalizowane lecz wykazują zdolność do ślizgania się (z pewnym tarcielem kontaktowym) wzdłuż łańcuchów. Dynamiczne zachowanie się węzłów splątania jest anizotropowe: w kierunku odpowiadającym zacieśnieniu się pętli (\mathbf{y}) węzeł



Rys. 5. Węzeł zlokalizowany (energetyczny):
a) schemat, b) szybkość delokalizacji w funkcji przyłożonej energii (lub naprężenia)



Rys. 6. Węzeł niezlokalizowany (splątanie):
a) schemat, b) szybkość delokalizacji w funkcji przyłożonego naprężenia

jest praktycznie zlokalizowany i zachowuje się jak węzeł energetyczny z energią dysocjacji określoną przez zerwanie łańcuchów. Wzdłuż łańcucha (kierunek x) obserwuje się ślizganie się łańcuchów z tarcieniem kontaktowym [por. (3.11)]. Sytuację taką przedstawiono schematycznie na rys. 6b.

4. Przykłady zastosowań do różnych układów polimerowych

Przedstawiony powyżej schemat postępowania pozwala na skonstruowanie teorii dla różnych układów polimerowych. Oczywiście nie jest to jedyny możliwy schemat postępowania w tej dziedzinie, lecz wydaje się, że daje on racjonalną i dogodną podstawę dla uproszczonych rozważań molekularnych.

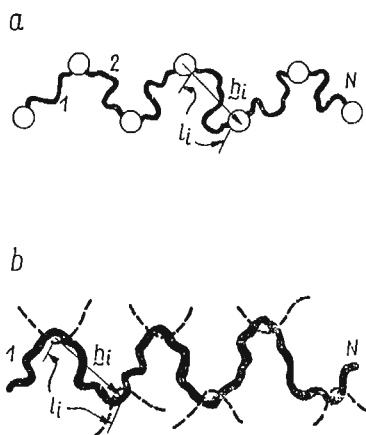
Liczba układów strukturalnych badanych w oparciu o powyższe lub podobne schematy postępowania jest niewielka. Można tu wymienić *rozcieńczone zawiesziny* cząstek sztywnych [20–28] i lepkosprężystych [56] oraz *rozcieńczone roztwory* polimerów o różnych typach oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych z pominięciem oddziaływań międzycząsteczkowych [29–40]. Drugim skrajnym przypadkiem jest *trwała sieć* makromolekularna, którą analizowało wielu autorów poczynając od lat trzydziestych (por. [41] i literaturę tam cytowaną). *Sieci typu «kolezugi»* (tzn. układy utworzone z zamkniętych, przenikających się wzajemnie pętli) dyskutowali ostatnio FRISCH i PRAGER [42] oraz EDWARDS [43]. Oba te modele stwarzają podstawę do molekularnej interpretacji sprężystości kauczuków. Teoria *czasowych sieci* ze zlokalizowanymi wiązaniami opracowana przez GREENA i TOBOLSKY'EGO [44], SCOTTA i STEINA [45], YAMAMOTO [46] i LODGE'A [47] wydaje się właściwa dla układów silnie polarnych (polarne żele, wulkanizowane kauczuki z rozpadającymi się łańcuchami, itp.).

Brak dotychczas teorii stężonych roztworów i stopionych polimerów, w których splątania i ślizganie się łańcuchów odgrywają zasadniczą rolę. Prac opublikowanych przez BUECHE [1], GRAESSLEYA [2], HAYASHI [3], HOFFMANN [48] nie można tu brać pod uwagę, ponieważ zawierają one dowolne założenia [1, 2] lub błędy formalne [3, 58]. Rozszerzenie teorii rozcieńczonych roztworów ROUSE'A [33] na stężone układy ze splątaniem łańcuchów [49–51] jest fizycznie nieprawidłowe. Krytykę tego ujęcia podamy w następnym rozdziale. Ostatnio systematyczne badania nad teorią *sieci splątań* podjęto w Pracowni Fizyki Polimerów IPPT PAN. Niektóre wyniki tej teorii zostały już opublikowane [52–54]

i zostaną przedyskutowane w następnym rozdziale pracy; dalsze badania nad teorią są obecnie w toku.

4.1. Teoria rozcieńczonych roztworów i sieci splątań. Postępując zgodnie ze schematem narysowanym w poprzednich rozdziałach dokonamy obecnie porównawczej analizy dwu teorii molekularnych: *rozcieńczonych roztworów* zawierających giętkie makrocząsteczki w lepkim rozpuszczalniku, oraz *sieci splątań* tworzących się z podobnych makrocząsteczek w układzie stężonym. Porównanie tych dwóch układów wydaje się szczególnie interesujące. Teoria rozcieńczonych roztworów jest dobrze rozwinięta i powszechnie uznana, a więc stanowi dobry przykład do ilustracji ogólniejszych rozważań. Pomimo pewnych formalnych podobieństw pomiędzy modelami molekularnymi rozważanymi w obu teoriach (por. rys. 7) makrocząsteczki w układach sieciowych zachowują się zupełnie inaczej niż w roztworach rozcieńczonych; niemniej w literaturze ukazało się ostatnio kilka prac, w których teorię rozcieńczonych roztworów po wprowadzeniu poprawek na «ograniczoną ruchliwość» lub «efektywny współczynnik tarcia» stosowano do opisu układów sieciowych [49–51].

Pierwsza różnica pomiędzy obydwooma układami molekularnymi polega na sposobie, w jaki siły zewnętrzne przyłożone do brzegów próbki przekazywane są poszczególnym makrocząsteczkom. W układach o rozdzielonych makrocząsteczkach (rozcieńczone roztwory) siły przekazywane są poprzez lepkie continuum (rozpuszczalnik) jako siły tarcia.



Rys. 7. Modele molekularne łańcuchowej makrocząsteczki: a) w rozcieńczonych roztworach; N sub-łańcuchów z centrami tarcia, b) w roztworach stężonych lub w stopach; N łańcuchów sieci z węzłami splątań

W koherentnej sieci utworzonej z makrocząsteczek połączonych węzłami, siła przekazywana jest poprzez węzły, a siły tarcia, jeśli występują, wnoszą jedynie pewien wkład do dynamicznej reakcji poszczególnych makrocząsteczek lub ich części.

W odróżnieniu od rozcieńczonych roztworów, gdzie wszystkie *sub-łańcuchy* (patrz rys. 7a) mają *ex definitione* ten sam ciężar cząsteczkowy (i długości konturowe l), *łańcuchy sieci*, tzn. odcinki makrocząsteczek zawarte pomiędzy sąsiednimi węzłami mają różne i zmieniające się w czasie długości l . Dlatego też molekularna teoria takich układów powinna brać pod uwagę rozkład długości konturowych l jako niezależnych zmiennych

i uwzględniać szybkości ślizgania się \dot{l} jako zmienne kinematyczne oprócz zwykle rozważanych wektorów łączących sąsiednie węzły \mathbf{h} i prędkości węzłów $\dot{\mathbf{h}}$.

Wreszcie, «czasowe» układy sieciowe dopuszczają istnienie procesów kinetycznych rozpadu i odtwarzania się węzłów, co nie ma miejsca w rozcieńczonych roztworach z rozdzielonymi makrocząsteczkami.

Dokonajmy teraz systematycznego przeglądu obu teorii. Będziemy rozważać rozkłady konfiguracji pierwotnej makrocząsteczki składającej się z N sub-łańcuchów (rozcieńczony roztwór, rys. 7a) lub N łańcuchów sieciowych (sieć splątań, rys. 7b). W ten sposób zespół niezależnych zmiennych konfiguracyjnych dla rozcieńczonego roztworu obejmuje $3N$ składowych wektorów \mathbf{h}_i poszczególnych sub-łańcuchów, podczas gdy długości konturowe wszystkich elementów są równe $l_i = L/N$ ($L =$ długość konturowa całej makrocząsteczki). W układzie sieciowym mamy $4N-1$ niezależnych zmiennych: $3N$ składowych wektorów \mathbf{h}_i i N długości konturowych, l_i wraz z warunkiem normalizacji

$$(4.1) \quad \sum_{i=1}^N l_i = L.$$

Funkcja rozkładu dla rozcieńczonych roztworów zdefiniowana jest jako gęstość prawdopodobieństwa w $3N$ -wymiarowej przestrzeni konfiguracyjnej

$$(4.2) \quad \Psi(\mathbf{h}, t) d^{3N}\mathbf{h} = dn/n_0,$$

podczas gdy dla sieci splątań

$$(4.3) \quad \Psi^*(\mathbf{h}, \mathbf{l}, t) d^{3N}\mathbf{h} d^N\mathbf{l} = dn^*/n_0^*,$$

przy czym gwiazdka oznacza charakterystyki odnoszące się do układu sieciowego, a \mathbf{h} , \mathbf{l} są wektorami

$$\mathbf{h} = (x_1, x_2, \dots, x_N, y_1, y_2, \dots, z_N),$$

$$\mathbf{l} = (l_1, l_2, \dots, l_N).$$

Napężenie w i -tym sub-łańcuchu makrocząsteczki w rozcieńczonym roztworze \mathbf{f}_i obejmuje składniki sprężystości i lepkości wewnętrznej

$$(4.4) \quad \mathbf{f}_i = kT \left[\frac{3}{la} \left(1 + \frac{3}{5} \frac{h_i^2}{l^2} + \dots \right) \mathbf{h}_i + \frac{\partial \ln \Psi}{\partial \mathbf{h}_i} \right] + \gamma \frac{\mathbf{h}_i^T \dot{\mathbf{h}}_i}{lh_i^2} \mathbf{h}_i.$$

Ze względu na prostotę, oddziaływania hydrodynamiczne zwykle uwzględniane w teorii rozcieńczonych roztworów pominiemy w niniejszej dyskusji.

Podobne napężenie w i -tym łańcuchu sieci splątań obejmuje oprócz wyrazów występujących w równaniu (4.4) również efekty tarcia przy ślizganiu się łańcuchów:

$$(4.5) \quad \mathbf{f}_i^* = \mathbf{f}_i - \frac{1}{2} K(\zeta, \xi) \mathbf{h}_i \mathbf{B}_{ij} \dot{l}_j + \xi \mathbf{C}_{ij} \dot{l}_j,$$

gdzie K oznacza całkowity współczynnik tarcia kontaktowego (polimer-rozpuszczalnik i polimer-polimer), a macierze związane są z tarciem kontaktowym samego łańcucha (\mathbf{B}) i tarciem węzła splątań (\mathbf{C}) [53].

Równania kinematyczne dla rozcieńczonych roztworów otrzymuje się bezpośrednio z bilansu sił dla i -tego centrum tarcia (perełki) łączącego sub-łańcuchy i i $i+1$. W przyjętej notacji warunek bilansu sił przybiera postać (przyspieszenia pominięto)

$$(4.6) \quad \mathbf{f}_{\text{ext}}^i = -\mathbf{f}_{f_r}^i = \mathbf{f}_{i+1} - \mathbf{f}_i$$

lub

$$(4.6a) \quad \mathbf{f}_{f_r}^i + \mathbf{f}_{i+1} - \mathbf{f}_i = 0,$$

gdzie $\mathbf{f}_{\text{ext}}^i$ oznacza siłę zewnętrzną, a $\mathbf{f}_{f_r}^i$ — siłę tarcia działającą na i -te centrum tarcia [por. (3.10)]. \mathbf{f}_i , \mathbf{f}_{i+1} oznaczają naprężenia łańcuchów i oraz $i+1$ określone równaniem (4.4). Stosując liniowe (stokesowskie) przybliżenie na siłę tarcia i wyrażając efektywną różnicę prędkości dla i -tego centrum tarcia poprzez prędkości \mathbf{h}_i otrzymuje się dobrze znany wynik

$$(4.7) \quad \mathbf{h}_i = \dot{\epsilon}_0 \mathbf{h}_i - (\zeta l)^{-1} A_{ij} \mathbf{f}_j$$

i z definicji modelu

$$(4.8) \quad \dot{l}_i \equiv 0.$$

$\dot{\epsilon}_0$ jest makroskopowym względnym gradientem prędkości, a \mathbf{A} oznacza macierz

$$(4.9) \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & & & 0 \\ -1 & 2 & -1 & & \\ & -1 & 2 & -1 & \\ & & & \dots & \\ 0 & & -1 & 2 & - \\ & & -1 & 2 & 1 \end{pmatrix}.$$

Dla układu sieciowego, w którym siły zewnętrzne przekazywane są nie przez rozpuszczalnik, lecz przez same łańcuchy sieci, równanie bilansu sił dla i -tego węzła ma postać [53]

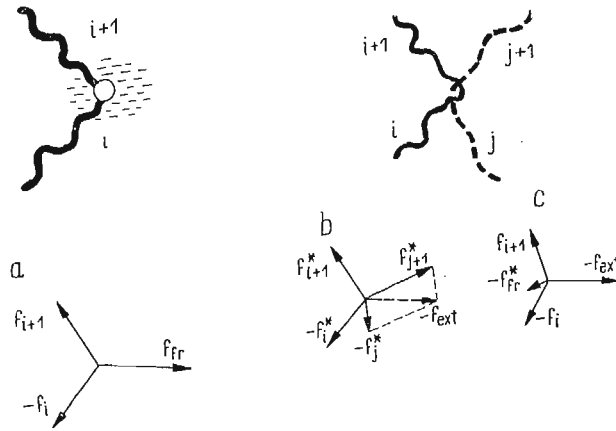
$$(4.10) \quad \mathbf{f}_{\text{ext}}^i = \mathbf{f}_{i+1}^* - \mathbf{f}_i^* = \mathbf{f}_j^* - \mathbf{f}_{j+1}^*,$$

gdzie \mathbf{f}_i^* , \mathbf{f}_{i+1}^* są pełnymi naprężeniami łańcuchów sieci i , $i+1$ [por. (4.5)] należących do rozpatrywanej makrocząsteczki, a \mathbf{f}_j^* , \mathbf{f}_{j+1}^* — są podobnymi naprężeniami pozostałych łańcuchów należących do innej makrocząsteczki biorącej udział w tworzeniu węzła (rys. 8b). Należy zauważyć, że w odróżnieniu od \mathbf{f}_i , naprężenia łańcuchów sieci \mathbf{f}_i^* obejmują również efekty tarcia. Przez analogię do równania (4.6a) można napisać

$$(4.10a) \quad \mathbf{f}_{i+1} - \mathbf{f}_i - \mathbf{f}_{f_r}^{*i} = \mathbf{f}_{\text{ext}}^i,$$

gdzie $\mathbf{f}_{f_r}^{*i}$ jest całkowitą siłą tarcia w węźle i . Jak widać, w roztworach rozcieńczonych siła tarcia działa jako siła zewnętrzna przekazując siły z powierzchni układu do poszczególnych elementów strukturalnych; w układzie sieciowym $\mathbf{f}_{f_r}^{*i}$ stanowi natomiast część reakcji łańcucha na siłę zewnętrzną przyłożoną poprzez inne łańcuchy sieciowe do rozpatrywanego węzła. Obie te sytuacje zilustrowano schematycznie na rys. 8.

Różnice pomiędzy równaniami bilansu sił prowadzą do odmiennego kinematycznego zachowania się makrocząsteczek w rozcieńczonych roztworach i układach sieciowych. Prędkości węzłów \mathbf{h}_i dla sieci nie są jednoznacznie określone przez równanie bilansu sił (4.10) i (4.10a) ponieważ $\mathbf{f}_{\text{ext}}^i$ nie jest określone, a równanie zawiera dwie niewiadome,



Rys. 8. Bilans sił dla i -tego centrum oddziaływań: a) w rozcieńczonym roztworze z izolowanymi makrocząsteczkami, b), c) w sieci splątania; f_{ext} = siła zewnętrzna, f_{fr} = siła tarcia, $f_i, f_{i+1}, (f_i^*, f_{i+1}^*)$ = naprężenia odpowiednich sub-łańcuchów (łańcuchów sieci)

\mathbf{h} i \mathbf{l} . Zauważmy jednak, że na skutek spójności sieci lokalne gradienty prędkości $\dot{\mathbf{e}}_i$ muszą być średnio równe makroskopowemu gradientowi prędkości $\dot{\mathbf{e}}_0$. Załóżmy w pierwszym przybliżeniu, że wszystkie $\dot{\mathbf{e}}_i$ są identyczne

$$(4.11) \quad \dot{\mathbf{e}}_i = \dot{\mathbf{e}}_0,$$

a zatem

$$(4.12) \quad \dot{\mathbf{h}}_i = \dot{\mathbf{e}}_0 \mathbf{h}_i.$$

Drugą zmienną kinematyczną, $\dot{\mathbf{l}}$ można uzyskać z uproszczonego równania bilansu sił wstawiając $\dot{\mathbf{h}}$ z (4.12) i uwzględniając uśrednione oddziaływania z innymi makrocząsteczkami [54]. Szybkości ślizgania otrzymuje się wówczas w następującej postaci

$$(4.13) \quad \dot{\mathbf{l}}_i = \mathbf{D}_{ij} |\mathbf{f}_j|$$

gdzie $\mathbf{D} = \mathbf{D}(K, \xi, \mathbf{B}, \mathbf{C})$ oznacza macierz zależną od tarcia w kontaktach i w splątaniach, a \mathbf{f}_j są naprężeniami łańcuchów nie uwzględniającymi tarcia [por. (4.4)]. W przypadku skrajnym, gdy tarcie w splątaniu można pominąć w porównaniu z tarcie w kontaktach ($\xi \ll Kh$) otrzymuje się

$$(4.14a) \quad \mathbf{D} = K^{-1} \mathbf{E} |\mathbf{h}_i|^{-1};$$

w drugim przypadku skrajnym (znikome tarcie w kontaktach ($\xi \gg Kh$))

$$(4.14b) \quad \mathbf{D} = \xi^{-1} \mathbf{A},$$

gdzie

$$(4.15) \quad \mathbf{E} = \begin{pmatrix} 2 & & & 0 \\ -4 & 2 & & \\ 4 & -4 & 2 & \\ 12 & 4 & -4 & 2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & -4 & 2 \end{pmatrix}.$$

Równania kinematyczne dla sieci (4.12) i (4.13) są zupełnie różne od równań dla rozcieńczonych roztworów (4.7) i (4.8) nawet wówczas gdy pojawia się w nich macierz \mathbf{A} znana z teorii rozcieńczonych roztworów. Można więc oczekiwać, że również fizyczne własności obu układów będą różne.

Dalszym elementem teorii jest kinetyka powstawania i dysocjacji elementów strukturalnych. Proces taki nie występuje w rozcieńczonych roztworach, dla których można napisać

$$(4.16) \quad \dot{\Psi}_{\text{kin}} \equiv 0.$$

Z drugiej strony, w sieciach splątań istnienie swobodnych końców makrocząsteczek umożliwia wślizgiwanie się i wyslizgiwanie się łańcuchów z pętli stwarzając w ten sposób podstawę do kinetycznych zmian funkcji rozkładu (rys. 9). Wyraz kinetyczny obejmuje zmianę



Rys. 9. Mechanizm molekularny rozpadu (powstawania) węzłów w sieci splątań na skutek wyslizgiwania się (wślizgiwania się) swobodnych końców łańcuchów

netto funkcji rozkładu, $\dot{\Psi}_{\text{kin}}^*$ oraz szybkość zmiany liczby węzłów przypadających na makrocząsteczkę \dot{N} . Teoria tych procesów nie została jeszcze całkowicie opracowana, lecz można przewidywać, że $\dot{\Psi}_{\text{kin}}^*$ będzie miało postać sumy kilku wyrażeń całkowych

$$(4.17) \quad \dot{\Psi}_{\text{kin}}^*(\mathbf{h}, \mathbf{l}, \dot{\mathbf{h}}, \dot{\mathbf{l}}, \Psi) = \sum_k \int \dots \int F^k(\mathbf{h}, \tilde{\mathbf{h}}, \mathbf{l}, \tilde{\mathbf{l}}, \dot{\mathbf{h}}, \tilde{\dot{\mathbf{h}}}, \dot{\mathbf{l}}, \tilde{\dot{\mathbf{l}}}) \Psi^*(\tilde{\mathbf{h}}, \tilde{\mathbf{l}}) \times \\ \times \Psi^*(\mathbf{h} + \tilde{\mathbf{h}}, \mathbf{l} + \tilde{\mathbf{l}}) d^3 \tilde{\mathbf{h}} d^3 \tilde{\mathbf{l}},$$

gdzie $F^k(\mathbf{h} \dots)$ oznacza czynnik częstości dla k -tego procesu molekularnego dysocjacji lub tworzenia się węzła sieci. Procesy takie mają charakter kooperatywny i obejmują kilka łańcuchów sieci należących do dwóch różnych makrocząsteczek. Stąd pojawiają się sploty całkowe w równaniu (4.17). Warto zauważyć, że podobne wyrażenia kinetyczne dla sieci energetycznych uzyskali SCOTT i STEIN [45].

Obecnie możemy napisać równanie ciągłości dla obu rozpatrywanych modeli molekularnych

$$(4.18) \quad \partial \Psi / \partial t + \frac{\partial^r}{\partial \mathbf{h}} (\Psi \dot{\mathbf{h}}) = 0$$

dla rozcieńczonych roztworów, oraz

$$(4.19) \quad \partial \Psi^* / \partial t + \frac{\partial^r}{\partial \mathbf{h}} (\Psi^* \dot{\mathbf{h}}) + \frac{\partial^r}{\partial \mathbf{l}} (\Psi^* \dot{\mathbf{l}}) = \dot{\Psi}_{\text{kin}}^* - \dot{N} (\partial \Psi^* / \partial N)$$

dla układów sieciowych.

Uwzględniając charakterystyki kinematyczne z równań (4.7), (4.12), (4.13), możemy przepisać te równania w postaci

$$(4.18a) \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial^T}{\partial \mathbf{h}} \left[\Psi \dot{\mathbf{e}}_0 \mathbf{h} + \frac{kT}{\zeta l} \mathbf{A} \left(\frac{3\Psi}{la} \mathbf{h} + \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{h}} \right) \right] = 0$$

oraz

$$(4.19a) \quad \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} + \frac{\partial^T}{\partial \mathbf{h}} [\Psi \dot{\mathbf{e}}_0 \mathbf{h}] + kT \frac{\partial^T}{\partial \mathbf{l}} \mathbf{D} \left[\frac{3\Psi^*}{la} |\mathbf{h}| + |\partial \Psi^* / \partial \mathbf{h}| \right] = \dot{\Psi}_{kin}^* - \dot{N}(\partial \Psi^* / \partial N).$$

Aby znaleźć lokalne i makroskopowe tensory naprężeń będziemy rozważać oddziaływania pomiędzy poszczególnymi perełkami (model sub-łańcuchów) lub węzłami sieci (sieć splątań) traktowanymi jako «centra oddziaływań». Wówczas naprężenia \mathbf{f}_i i \mathbf{f}_i^* opisane równaniami (4.4) i (4.5) można utożsamić z siłami oddziaływań par centrów i oraz $i-1$. Oddziaływania dalekiego zasięgu uwzględnione są w sile \mathbf{f}^* poprzez tarcie kontaktowe. Równocześnie wektory \mathbf{h}_i łączące sąsiednie węzły sieci lub końce sub-łańcuchów odpowiadają wektorom \mathbf{R} z równania (2.12). Tak więc lokalną diadę naprężeń dla obu rozpatrywanych modeli można napisać w postaci

$$(4.20) \quad \boldsymbol{\sigma}_{loc} = c \mathbf{f}_i \mathbf{h}_i^T$$

dla rozcieńczonych roztworów, oraz

$$(4.21) \quad \boldsymbol{\sigma}_{loc}^* = \nu(t) \mathbf{f}_i^* \mathbf{h}_i^T$$

dla układów sieciowych; c oznacza stężenie sub-łańcuchów, a $\nu(t)$ — zależne od czasu stężenie łańcuchów w sieci w rozpatrywanym układzie. Uśrednienie po odpowiednich funkcjach rozkładu daje makroskopowy tensor naprężeń. Dla rozcieńczonych roztworów

$$(4.22) \quad c^{-1} [\boldsymbol{\sigma} + ckT\mathbf{I}] = (3kT/la) \langle \mathbf{h}\mathbf{h}^T (1 + \dots) \rangle + (\gamma/l) \langle (\mathbf{h}^T \dot{\mathbf{h}}) \mathbf{h}\mathbf{h}^T / \mathbf{h}^2 \rangle,$$

a dla sieci z węzłami niezlokalizowanymi

$$(4.23) \quad \nu^{-1} [\boldsymbol{\sigma}^* + \nu kT\mathbf{I}] = (3kT/a) \langle \mathbf{h}\mathbf{h}^T (1 + \dots) / l \rangle + \\ + \gamma \langle (\mathbf{h}^T \dot{\mathbf{h}}) \mathbf{h}\mathbf{h}^T / l\mathbf{h}^2 \rangle - \frac{1}{2} K \langle \mathbf{B} \dot{\mathbf{h}} \mathbf{h}^T \rangle + \xi \langle \mathbf{C} \dot{\mathbf{h}} \mathbf{h}^T \rangle,$$

gdzie pojawiają się dodatkowe wyrazy związane z poślizgiem łańcuchów $\dot{\mathbf{h}}$. Różnice w zachowaniu się tensorów $\boldsymbol{\sigma}$ i $\boldsymbol{\sigma}^*$ dotyczą również sposobu uśrednienia, który w przypadku rozcieńczonych roztworów obejmuje tylko zmienne \mathbf{h} , a dla sieci \mathbf{h} i $\dot{\mathbf{h}}$.

5. Uwagi dotyczące teorii rozcieńczonych roztworów i sieci

Ponieważ ostateczne rozwiązania na funkcję rozkładu konfiguracji sieci splątań nie zostały dotychczas uzyskane, średnich w równaniu (4.23) nie można podać w pełnej postaci, co uniemożliwia szczegółową dyskusję zachowania się takich układów. Jednakże porównanie podstawowych równań teorii sieci z teorią rozcieńczonych roztworów umożliwi wyciągnięcie pewnych ogólnych wniosków.

1. Model sieci z niezlokalizowanymi węzłami splątań dopuszcza nieliniowe lepko-sprężyste zachowanie się układu, zjawiska relaksacji naprężeń i stacjonarnego płynięcia zależne od ciężaru cząsteczkowego pierwotnych makrocząsteczek i stężenia polimeru.

2. Równanie ciągłości dla rozcieńczonych roztworów (4.18), (4.18a) jest liniowe i daje się rozdzielić na część czasową i przestrzenną. Z tego względu zależność czasową funkcji rozkładu Ψ (i wszystkich zależnych od konfiguracji wielkości fizycznych) można dyskutować w kategoriach liniowej teorii lepkosprężystości. Nie jest to słuszne dla układów sieciowych, gdzie występują wyrazy nieliniowe związane z procesami kinetycznymi. W ogólnym przypadku teoria liniowej lepkosprężystości nie stosuje się więc do takich układów.

3. W zakresie gaussowskiej statystyki łańcucha i przy pominięciu lepkości wewnętrznej tensor naprężeń w rozcieńczonych roztworach σ jest jednoznacznie związany z tensorami polaryzowalności optycznej lub elektrycznej, które są wszystkie liniowymi funkcjami diady $\mathbf{h}\mathbf{h}^T$. W układach sieciowych w tym samym przybliżeniu pojawiają się inne efekty naprężeń związane z poślizgiem łańcuchów i związek pomiędzy naprężeniem i polaryzowalnością nie jest jednoznaczny.

4. W zakresie statystyki gaussowskiej przy pominięciu lepkości wewnętrznej równanie ciągłości dla rozcieńczonych roztworów można łatwo znormalizować przez liniowe przekształcenie niezależnej zmiennej \mathbf{h} . Rozpatrzmy przekształcenie ortogonalne

$$(5.1) \quad \mathbf{h} \rightarrow \mathbf{Q}\boldsymbol{\eta}, \quad \mathbf{Q}^T\mathbf{Q} = \mathbf{I},$$

takie, że

$$(5.2) \quad \mathbf{Q}^T\mathbf{A}\mathbf{Q} = \mathbf{M}_{\text{diag}}.$$

Zastosowanie tego przekształcenia do zmiennej \mathbf{h} w równaniu (4.18a) daje równanie ciągłości we współrzędnych normalnych (macierz \mathbf{M} jest diagonalna)

$$(4.18b) \quad \partial\Psi/\partial t + \frac{\partial^T}{\partial\boldsymbol{\eta}} \left[\Psi\mathbf{e}_0\boldsymbol{\eta} + \frac{kT}{\xi l} \mathbf{M} \left(\frac{3\Psi}{la} \boldsymbol{\eta} + \partial\Psi/\partial\boldsymbol{\eta} \right) \right] = 0.$$

Zbadajmy możliwość dokonania podobnego przekształcenia w teorii sieci. Załóżmy na chwilę, że wyrazy kinetyczne stojące po prawej stronie równania (4.19) są liniowe i że macierz \mathbf{D} w równaniach kinematycznych może być diagonalizowana za pomocą ortogonalnego przekształcenia \mathbf{P}

$$(5.3) \quad \begin{aligned} \mathbf{P}^T\mathbf{P} &= \mathbf{I}, \\ \mathbf{P}^T\mathbf{D}\mathbf{P} &= \mathbf{S}_{\text{diag}}. \end{aligned}$$

Obecnie o b i e zmienne konfiguracyjne \mathbf{h} i \mathbf{l} należy przekształcić równocześnie macierzą \mathbf{P} , mianowicie

$$(5.4) \quad \begin{aligned} \mathbf{h} &\rightarrow \mathbf{P}\boldsymbol{\eta}, \\ \mathbf{l} &\rightarrow \mathbf{P}\boldsymbol{\lambda}. \end{aligned}$$

Po dokonaniu tych przekształceń równanie (4.19a) przybiera postać

$$(4.19b) \quad \begin{aligned} \partial\Psi^*/\partial t + \frac{\partial^T}{\partial\boldsymbol{\eta}} (\Psi^*\mathbf{e}_0\boldsymbol{\eta}) + kT \frac{\partial^T}{\partial\boldsymbol{\lambda}} \mathbf{P}^T\mathbf{D} \left[\frac{[3\Psi^*\mathbf{P}|\boldsymbol{\eta}|]}{a\mathbf{P}\boldsymbol{\lambda}} + \right. \\ \left. + \mathbf{P}|\partial\Psi^*/\partial\boldsymbol{\eta}| \right] = \dot{\Psi}_{\text{kin}}^*(\mathbf{P}\boldsymbol{\eta}, \mathbf{P}\boldsymbol{\lambda}) - \dot{N}(\partial\Psi^*/\partial N). \end{aligned}$$

Nawet jeśli pominąć trudności związane z wyrazami kinetycznymi, które na ogół są nieliniowe, to zakładając że \mathbf{D} można zdiagonalizować [co nie zawsze jest słuszne, gdyż \mathbf{D}

może być macierzą niesymetryczną, por. (4.15)] normalizacja równania ciągłości przy zastosowaniu przekształcenia zmiennych \mathbf{h} , \mathbf{I} nie jest możliwa ze względu na występowanie nieliniowych wyrazów typu

$$\mathbf{P}^T \mathbf{D} \frac{\mathbf{P}\eta}{\mathbf{P}\lambda},$$

będących wynikiem równoczesnego przekształcenia obu zmiennych niezależnych. Tak więc metoda współrzędnych normalnych, bardzo owocna w liniowej teorii rozcieńczonych roztworów okazuje się bezskuteczna w przypadku bardziej złożonej teorii układów sieciowych.

Literatura cytowana w tekście

1. F. BUECHE, J. Chem. Phys., **25** (1956), 599; *ibid.* **20** (1952), 1959.
2. W. W. GRAESSLEY, *ibid.* **43** (1963), 2696; **47** (1967), 1942.
3. S. HAYASHI, J. Phys. Soc. Japan, **18** (1963), 131, 249.
4. В. Н. ПОКРОВСКИЙ, Коллоидный Журнал, (w druku).
5. A. ZIABICKI, Proc. 5th Intern. Congress of Rheology, Kyoto 1968, vol. III, p. 235, Kyoto Univ. Press, 1970.
6. H. GREEN; *Molecular Theory of Fluids*, North Holland 1954.
7. J. G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys., **14** (1946), 180.
8. J. S. DAHLER, L. E. SCRIVEN; Proc. Roy. Soc., **A275** (1963), 504.
9. М. ВОЛКЕНШТЕЙН, Конфигурационная Статистика Полимерных Цепей, Москва 1959.
10. Т. М. БИРШТЕЙН, О. Б. ПТИЦИН, Конформации Макромолекул, Москва 1964.
11. P. J. FLORY, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience, New York 1969.
12. H. MORAWETZ, *Macromolecules in Solution*, Interscience, New York 1965; tłumaczenie polskie, PWN, Warszawa, 1970.
13. W. TAYLOR, J. Chem. Phys. **15** (1947), 412.
14. W. KUHN, F. GRÜN, Kolloid Z., **101** (1942) 248.
15. W. KUHN, H. KUHN, Helv. Chim. Acta, **26** (1943), 1394; **28** (1945) 1533.
16. V. N. TSVETKOV, in, *Newer Methods of Polymer Characterization*, B. Ke, Editor, Interscience, 1964.; W. N. CWIETKOW i in., *Struktura makrocząsteczek w roztworach*, WNT, Warszawa 1968.
17. S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER, H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, McGraw Hill, New York 1941.
18. W. KUHN, H. KUHN, Helv. Chim. Acta, **26** (1943), 1394.
19. J. M. BURGERS, Second Report on Viscosity and Plasticity, Amsterdam Academy of Sciences, 1938.
20. W. KUHN, H. KUHN; Helv. Chim. Acta, **28** (1945), 97.
21. A. PETERLIN; Z. Physik, **111** (1938), 232.
22. J. G. KIRKWOOD, P. J. PLOCK, J. Chem. Phys., **24** (1956) 665.
23. Т. КОТАКА, *ibid.* **30** (1959), 1566.
24. S. PRAGER, Trans. Soc. Rheol., **1** (1957), 53.
25. H. GIESEKUS, Kolloid Z., **147** (1956), 29.
6. H. GIESEKUS, Rheol. Acta, **1** (1962), 50.
27. В. Н. ПОКРОВСКИЙ, Коллоидный Журнал, **29** (1967), 576.
28. R. TAKSERMAN-KROZER, A. ZIABICKI, J. Polymer Sci., **A1** (1963), 507.
29. W. KUHN, H. KUHN, Helv. Chim. Acta **26** (1943), 1394.
30. J. J. HERMANS, Physica, **10** (1943), 777.
31. H. A. KRAMERS, J. Chem. Phys., **14** (1946), 415.
32. В. Н. ЗИММ, *ibid.* **24** (1956), 269.
33. P. E. ROUSE, *ibid.* **21** (1953), 1272.
34. J. G. KIRKWOOD, J. RISEMAN, *ibid.* **16** (1948), 565.

35. R. CERF, J. Phys. Rad., **19** (1958), 122.
36. A. PETERLIN, J. Polymer Sci., **B4** (1966), 287.
37. R. TAKSERMAN-KROZER, J. Polymer Sci., **A1** (1963), 2487.
38. A. PETERLIN, M. ČOPIČ, J. Appl. Phys., **27** (1956), 434.
39. Y. IKEDA, J. Phys. Soc. Japan, **12** (1957), 378.
40. R. B. BIRD, M. W. JOHNSON, Jr, C. F. CURTISS, J. Chem. Phys., **51** (1969), 3093.
41. K. DUŠEK, W. PRINS, Adv. Polymer Sci., **6** (1969), 1.
42. S. PRAGER, H. L. FRISCH, J. Chem. Phys., **46** (1967), 1475.
43. S. F. EDWARDS, Proc. Phys. Soc., **91**, (1967), 513; **92** (1967), 9.
44. M. S. GREEN, A. V. TOBOLSKY, J. Chem. Phys., **14** (1946), 80.
45. K. W. SCOTT, R. S. STEIN, *ibid.* **21** (1953), 1281.
46. M. YAMAMOTO, J. Phys. Soc. Japan, **11** (1956), 413; **12** (1957), 1148; **13** (1958), 1200.
47. A. S. LODGE, Trans. Faraday Soc., **52** (1956), 120; Rheol. Acta, **7** (1968), 379.
48. M. HOFFMANN, Rheol. Acta, **6** (1967), 92.
49. J. A. DUISER, Thesis, Leiden 1965; J. A. DUISER and A. J. STAVERMAN in: *Physics of Non-Crystalline Solids*, North Holland, Amsterdam 1965, 376.
50. A. J. CHÖMPFF, Thesis, Delft 1965; A. J. CHÖMPFF, J. A. DUISER, J. Chem. Phys., **45** (1966) 1505.
51. H. C. BOOIJ, Thesis, Leiden 1970; H. C. BOOIJ and A. J. STAVERMAN, IUPAC Symposium on Macromolecules, Leiden 1970, Preprint, 255.
52. A. ZIABICKI, R. TAKSERMAN-KROZER, J. Polymer Sci., A-2, **7** (1969), 2005.
53. R. TAKSERMAN-KROZER, A. ZIABICKI, *ibid.* **8** (1970), 321.
54. A. ZIABICKI, Prace IPPT PAN, No 13/1970.
55. R. S. MARVIN, H. OSER, J. Res. Natl. Bureau of Standards, **66B** (1962), 171.
56. R. ROSCOE, J. Fluid Mech., **28** (1967), 273.

Р е з ю м е

МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Обсуждаются возможности построения молекулярных теорий полимерных систем, исходя из принципов статистической механики и упрощенных структурных моделей. Основная система уравнений в такой теории состоит из уравнений неразрывности в N -мерном пространстве обобщенных переменных, кинематических уравнений, описывающих движение отдельных структурных элементов, динамических уравнений, связывающих локальные силы воздействий с обобщенными переменными, и кинетического уравнения, определяющего скорость изменения функции распределения в результате возникновения или распада структурных элементов.

Описаны типичные внутри- и межмолекулярные взаимодействия в полимерных системах. Представлен анализ двух структурных моделей: разбавленных растворов гибких цепных макромолекул и сеток перепутанных цепей, характерных для концентрированных растворов или полимерных сплавов.

S u m m a r y

MOLECULAR RHEOLOGY OF POLYMER SYSTEMS

The general principles of construction of molecular theories of polymer systems are discussed. The theories, based on statistical mechanics combined with simplified concepts in molecular structure comprise the following fundamental equations: equation of continuity in an N -dimensional configuration space, kinematic equations describing the motion of the structural units involved, dynamic equations, i.e. relations between the local tension and configuration characteristics and the kinetic equation describing the rate of formation (or dissociation) of structural elements in the system.

Some simplified concepts in intra- and intermolecular interactions in polymer systems are given. Two example model systems are systematically analyzed: a dilute solution of flexible chain-macromolecules and an entangled network system typical for concentrated polymer solutions and melts.

INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI PAN

Praca została złożona w Redakcji dnia 30 listopada 1970 r.
