

ZUSTANDSGLEICHUNGEN DER STRUKTURRHEOLOGIE

Von

I. MONDVAI und L. HALÁSZ

Lehrstuhl für Kunststoff- und Gummiindustrie, Technische Universität,
Budapest

Eingegangen am 11. Juli 1979

Vorgelegt von Prof. Dr. Gy. HARDY

Die Strukturgleichungen beruhen auf der Annahme bestimmter vereinfachter Modelle der polymeren Systeme. Ausgehend von den Charakteristiken der Molekularstruktur, lassen sich die Transporteigenschaften einfacher struktureller, atomarer oder aus einfachen Molekülen bestehender Flüssigkeiten, sowie ihre Strömung mit Hilfe der statistischen Mechanik beschreiben. Die einzelnen kinetischen Größen dieser Flüssigkeiten werden durch den Ortsvektor und den Momentenvektor charakterisiert, der lokale Spannungstensor ist das diadische Produkt aus den zwischen den kinetischen Größen bestehenden Wechselwirkungen der Kräfte (bzw. Potentiale) und den die Größen trennenden Ortsvektoren.

Das Modell der statistischen Mechanik läßt sich mit bestimmten Vereinfachungen auch auf die Polymersysteme anwenden. Die Wechselwirkungen der Kräfte können selbstverständlich nicht für die einzelnen Atome der Moleküle angegeben werden, es ist sogar schwer, die einzelnen Moleküle mit der Wechselwirkung nur eines einzigen Potentials zu charakterisieren. Die Strukturtheorien der Polymersysteme beruhen auf vereinfachten Modellen der statistischen Mechanik, deren Hauptelemente im folgenden zusammengefaßt wurden [1—9].

Ein zum Zeitpunkt t untersuchtes Polymersystem besteht aus n -Strukturelementen (Makromolekül, Segment, Netz-Segment usw.), deren durchschnittliche, zahlenmäßige Konzentration $v(t)$ ist. Ein gegebenes, z. B. das i -te Strukturelement, läßt sich mit einem Ortsvektor h_i (z. B. mit dem Vektor zwischen den Enden der Makromoleküle) beschreiben. Die zwischen den Strukturelementen bestehende Wechselwirkung, z. B. die bei dem i -ten Strukturelement auftretende Wechselwirkung, kann mit Hilfe des Kraftvektors f_i charakterisiert werden. Der lokale Spannungstensor läßt sich mit Hilfe des aus diesen Kräften und dem das gegebene Strukturelement charakterisierenden Ortsvektor gebildeten diadischen Produktes darstellen, ähnlich der Wechselwirkung des Spannungstensors der statistischen Mechanik:

$$\tau_i(t) = v(t)f_i o h_i \quad (1)$$

Der makroskopische Spannungstensor läßt sich mit Hilfe des Durchschnittes der ganzen Menge der Strukturelemente ausdrücken:

$$\tau(t) = \frac{\nu(t)}{n} \sum_{i=1}^n (f_i \circ h_i) = \nu(t) \int_V (f_i \circ h_i) p(h_i, t) dV \quad (2)$$

wobei $p(h_i, t)$ eine von der Zeit abhängige Verteilungsfunktion ist, die die augenblickliche Struktur des Polymersystems zum Zeitpunkt t beschreibt (z. B. die Verteilungsfunktion der Entfernung zwischen den Enden der Makromoleküle). Die Struktur des Systems hängt von seinem augenblicklichen Deformationszustand sowie von seinem früheren Zustand (vom Ablauf der Deformations- und thermischen Vorgänge) ab. Die Verteilungsfunktion läßt sich mit der Kontinuitätsgleichung angeben (analog der Liouville-Gleichung der statistischen Mechanik):

$$\frac{\partial p(h_i, t)}{\partial t} + \operatorname{div} [p(h_i, t) v] + \frac{\partial n}{\partial t} \left[\frac{\partial p(h_i, t)}{\partial n} \right] - \left[\frac{\partial p(h_i, t)}{\partial t} \right]_{\text{kin}} = 0 \quad (3)$$

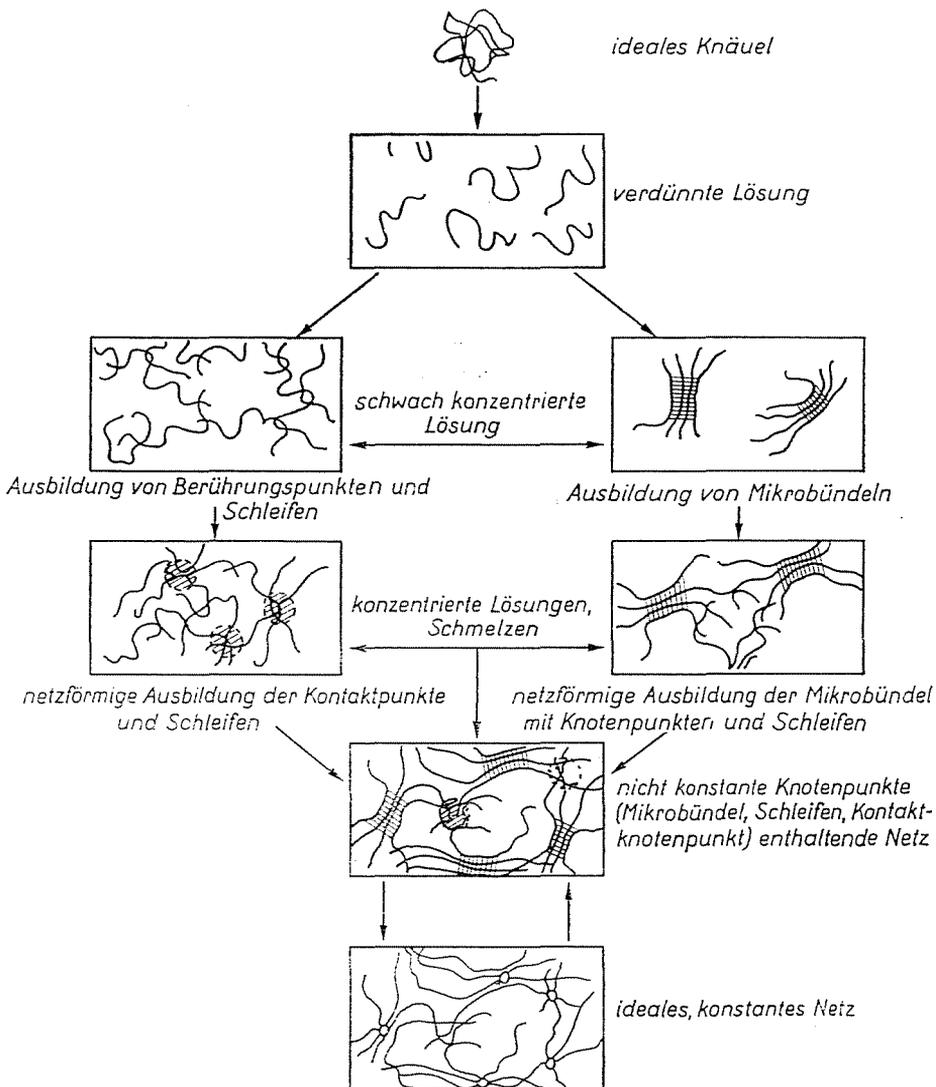
wobei das erste Glied die lokale Veränderung, das zweite den konvektiven Strom ausdrückt, während das dritte und vierte Glied je nach dem Ursprung zu interpretieren sind und die Änderungsgeschwindigkeit der Zahl der Strukturgrößen angeben. Zur Lösung der Gleichung (3) muß das die Bewegung der Strukturelemente beschreibende kinetische Gleichungssystem bekannt sein, aus dem man den Geschwindigkeitsvektor berechnen kann.

Weiterhin muß die Änderungsgeschwindigkeit der Strukturgrößen beschreibende kinetische Gleichung bekannt sein, aus der sich das dritte und vierte Glied in Gleichung (3) bestimmen lassen. Zur Berechnung des Spannungstensors muß man noch die Wechselwirkung der Kräfte (f_i) kennen, die aus der dynamischen Gleichung berechnet wird. (Die Kräfte lassen sich aus Zusammenhängen, die sie in Abhängigkeit von den Ortsvektoren und der Zeit angeben, bestimmen.) Zur Aufstellung der dynamischen, kinetischen und kinematischen Gleichungen müssen bestimmte Bedingungen in bezug auf die Strukturgrößen des Systems sowie auf die im System herrschenden Wechselwirkungen gestellt werden.

Bei der Herleitung der Strukturgleichungen der Polymersysteme müssen die dynamischen Probleme gelöst, also die im System auftretenden Wechselwirkungen der Kräfte bestimmt werden. Es sind die kinetischen Probleme zu lösen, irgendein Modell für die Entstehung und das Verschwinden der Strukturgrößen aufzustellen, später auf dieser Grundlage der zeitliche Verlauf der Konzentration der Strukturelemente $\nu(t)$ sowie $\partial p(h_i, t)/\partial t$ zu berechnen. Um die kinematischen Probleme zu lösen, sind die Geschwindigkeitsvektoren der einzelnen Strukturelemente zu bestimmen, weiterhin die Kontinuitätsgleichung zu lösen und die Verteilungsfunktion $p(h_i, t)$ zu bestimmen. Schließlich

wird in Kenntnis der Kräfte und der Verteilungsfunktion der Spannungstensor berechnet.

Abb. 1 zeigt die Struktur verschiedener Polymersysteme. In verdünnten Lösungen herrscht ein den isolierten Makromolekülen naher Zustand, wo sich die einzelnen Makromoleküle frei, ohne Wechselwirkung bewegen. In konzentrierteren Lösungen spielen die zwischen den Molekülen auftretenden Wechselwirkungen schon eine Rolle. Dann bilden sich zwischen den einzelnen Molekülen Berührungspunkte, Schleifen oder im Falle andersartiger Polymere geordnete



te Flächen aus, und so entstehen durch den Zusammenschluß mehrerer Moleküle übermolekulare Strukturelemente. In konzentrierten Lösungen und in der Schmelze wächst die Zahl der Berührungspunkte zwischen den Makromolekülen; ein in dynamischem Gleichgewicht befindliches räumliches Netz bildet sich heraus. Dieser Zustand ist für die meisten Polymerschmelzen charakteristisch. Wenn man annimmt, daß die netzartigen Knotenpunkte konstant sind, erhält man die charakteristische Struktur für die vernetzten, festen Polymere.

In der Gleichgewichtslage nehmen die Polymerelemente eine Knäuelform an, die durch den Abstand der Kettenenden und die Konformationsverteilungsfunktion beschrieben werden kann. Die Stellung der aufeinanderfolgenden Bindungen hängt von der Rotationshemmung der Kettenglieder und den Valenzwinkeln ab. Die Berücksichtigung der vollen Wechselwirkung stößt auf bedeutende mathematische Schwierigkeiten, deshalb werden nur solche Makromoleküle untersucht, die sich aus frei zusammengeschlossenen Bindungen zusammensetzen, deren einzelne Kettenglieder sich frei bewegen können. Im Falle von linearen Polymeren mit verhältnismäßig großem Molekulargewicht kommt diese Modellkette dem Verhalten der wahren Polymerketten sehr nahe.

Tabelle 1

Die im Polymersystem wirkenden Kräfte

Bezeichnung der Kräfte		Gleichungen zur Beschreibung der Kräfte	
		verdünnte Lösung	konzentrierte Lösung + Schmelze
Kräfte infolge von Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls	elastische Kraft	$f_r = k_B T \ln \text{grad } p(h)_0$ $f_h = k_B T \text{ grad } p(h)$	
	durch Wärmebewegung entstehende Kraft		
Kräfte infolge von Wechselwirkungen zwischen den Molekülen	infolge gehemmter innerer Rotation auftretende innere viskose Kraft	$f_v = a_1 \left[\frac{dh}{dt} + a_2 \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 + \dots \right]$	
	aus der zwischen den Molekülen des Polymers und des Lösungsmittels auftretenden Reibung herrührende Kraft		
Kräfte infolge von Wechselwirkungen zwischen den Molekülen	aus der zwischen den Molekülen des Polymers und des Lösungsmittels auftretenden Reibung herrührende Kraft	$f_{s(ps)} = \zeta a \Delta v (1 + \alpha_1 \Delta v + \dots)$	$f_{s(ps)} = \zeta a \Delta v (1 + \alpha_1 \Delta v + \dots)$
	aus der zwischen den Polymerelementen auftretenden Reibung herrührende Kraft		$f_{s(pp)} = \zeta' \Delta v (1 + \beta_1 \Delta v + \dots)$

In Tabelle 1 wurden die auf in unterschiedlichen Polymersystemen vorkommende Makromoleküle wirkenden Kräfte zusammengefaßt. Die erste Gruppe der Kräfte rührt aus den innerhalb des Moleküls auftretenden Wechselwirkungen, die andere Gruppe aus den Wechselwirkungen zwischen den Molekülen her. Die von den Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls herrührenden Kräfte setzen sich aus der zur Aufrechterhaltung der gegebenen Abstände der Kettenenden notwendigen elastischen Kraft, aus der infolge der Wärmebewegung auftretenden Kraft, sowie aus der durch die Hemmung der inneren Rotation verursachten Kraft (aus der Reibungskraft infolge der »inneren Viskosität«) zusammen. Die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen stammen bei Lösungen aus der Wechselbeziehung zwischen Polymer und Lösung, bei konzentrierten Lösungen und Schmelzen aus Polymer-Polymer-Wechselwirkung. Von den Wechselwirkungen abhängig können sich die in der Tabelle angegebenen Gleichungen modifizieren.

Im Falle vernetzter Knotenpunkte hängt die erwähnte Kraft von der Art des Knotenpunktes ab. In Tabelle 2 wurden die Grundgleichungen der

Tabelle 2
Strukturgleichungen polymerer Systeme

	verdünnte Lösung (isolierte Makromoleküle)	konzentrierte Lösung und Schmelze (Netz in dynamischem Gleichgewicht)
dynamische Gleichung (Kräftegleichgewicht)	$f_{i+1} - f_i + f_s = 0$	$f_{i+1} - f_i - f_s = 0$
Bewegungsgleichung	$\frac{\partial h_i}{\partial t} = \Delta_0 h_i = f_{i+1} - f_i + f_s$	$\frac{\partial h_i}{\partial t} = \Delta_0 h_i$
Kontinuitätsgleichung	$\frac{\partial}{\partial t} p(h) + \frac{\partial}{\partial h} [p(h) h] = 0$	$\frac{\partial}{\partial t} p(h) + \frac{\partial}{\partial h} [p(h) h] =$ $\frac{\partial}{\partial t} [p(h)]_{\text{kin}} - \left\{ \frac{\partial}{\partial n} [p(h)]_{\text{kin}} \right\} \frac{\partial n}{\partial t} =$ $v_k [p(h), t, v] - v_b [p(h), t, v]$
kinematische Gleichung		allgemeine Form nicht angebar
lokaler Spannungstensor	$\sigma_l = c f_i \circ h_i$	$\sigma_l = v(t) f_i \circ h_i$

verdünnten Lösung und der in dynamischem Gleichgewicht befindlichen, vernetzte Knotenpunkte beinhaltenden Systeme (konzentrierte Lösungen und Schmelzen) miteinander verglichen. In verdünnter Lösung wirkt die Reibungs-

Tabelle 3
Übersicht über die Strukturtheorien

	Literatur	untersuchtes System	untersuchte Kräfte	Funktionen der einfachen Querströme			Theorie ist anwendbar für die Beschreibung			
				$\frac{\tau_{12}}{\gamma}$	$\frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{\gamma^2}$	$\frac{\tau_{12} - \tau_{21}}{\gamma^2}$	der Spannungsrelaxation	des Kriechens	des dynamischen Modulus	des Aufbaues der Spannung
Theorie der Lageveränderung	[10, 11]	Flüssigkeit aus angenommenen Kugeln	$f_s(ps)$	Gleichung der viskosen Flüssigkeit	—	—	—	—	—	—
Ketten (Perlenreihen)-Theorie	[12]	verdünnte Lösung	$f_s(ps)$	$f(\gamma\lambda_1)$	—	—	+	+	+	—
	[7]	verdünnte Lösung	$f_s(ps)$	$\eta_0 k_B T \sum_n \lambda_1$	$2 \eta_0 k_B T \sum_n \lambda_1^2$	0	+	+	+	—
	[13, 14]	verdünnte Lösung	f_r, f_h	$f(\gamma\lambda_1)$	$120/63 \lambda_1^2 \eta_0 \gamma^2$	$3/7 \lambda_1 \eta_0$	—	—	—	—
	[15]	verdünnte Lösung	f_r, f_h	$a_1 n \zeta_0 L h^2$	$a_2 (\zeta_0 L h^2)^2 / T$	0	+	+	+	+
	[16]	verdünnte Lösung	f_r, f_h	$f(\gamma\lambda)$	$f(\gamma^2 \lambda^2)$	0	+	+	+	—

Netzplantheorie	[17—19]	konzentrierte Lösung und Schmelze	$f_{s(pp)}$	$f(\gamma\lambda_1)$	—	—	—	—	—	—
	[20]	konzentrierte Lösung und Schmelze	$f_{s(pp)}$	$\frac{\eta_0}{1 + a_1\eta_0\tau}$	—	—	+	+	+	—
	[21, 22]	konzentrierte Lösung und Schmelze	$f_{s(pp)}$ f_r, f_h	$cvl_B T\lambda_1$	$2cvl_B T\lambda_1^2$	—	—	—	+	—

kraft auf das sich bewegende Polymermolekül wie eine äußere Kraft, die das Lösungsmittel auf das Molekül überträgt, während im Falle der Vernetzung auch die Reibungskraft Teil der infolge der Wirkung der äußeren Kraft an der Kette entstehenden Kraft ist. Im Falle von verdünnten Lösungen enthält die Kontinuitätsgleichung kein kinematisches Glied, da ja kein Strukturelement entsteht oder zerfällt. In der Netzplantheorie spielen die Zerfalls (v_b)- und die Entstehungsgeschwindigkeit (v_k) des Netzknotenpunktes eine bedeutende Rolle.

In Tabelle 3 wurden die Parameter einiger wichtiger Strukturtheorien zusammengefaßt. Es wurden die durch die Theorie untersuchten Systeme, die in Betracht gezogenen Kräfte, die für die einfache Querströmung erhaltenen Funktionen sowie der Ausdruck der Dehnungsviskosität angeführt. Sofern mit Hilfe der Theorie die Spannungsrelaxation, das Kriechen, der dynamische Modul und die Ausbildung der Spannung beschrieben werden konnten, wurde das besonders angegeben (+).

Der Zusammenhang zwischen den einfachsten kontinuumrheologischen und strukturellen Gleichungen ist klar. Die das elastische Verhalten beschreibende kontinuumrheologische Gleichung ist der auf der Grundlage der konstanten Netzplantheorie erhaltenen Elastizitätsgleichung äquivalent, während die für die Kontinuumrheologie in viskosen Flüssigkeiten gültige Gleichung, der Gleichung der Ortsveränderungstheorie äquivalent ist. Äquivalenz zeigt sich ebenfalls zwischen den Kettenmodellen der strukturellen Theorien und den Netzplantheorien nach Lodge. Die rheologische Zustandsgleichung beider Modelle läßt sich folgendermaßen aufschreiben:

$$1 + \left\{ \begin{array}{l} \lambda \\ 1/v_b \end{array} \right\} \frac{\delta}{\delta t} (\tau - 2\eta\Delta) = 2 k_B T \left\{ \begin{array}{l} v_s \lambda \\ v_i/v_b \end{array} \right\} \Delta \quad (4)$$

wobei λ die Relaxationszeit des Kettenmodells, v_s die Größe der Kette, v_i die Zahl der vernetzten Ketten in Volumeneinheiten angeben. Aus der Gleichung (4) ist ersichtlich, daß die Relaxationszeit im Kettenmodell die Reziproke der Zerfallsgeschwindigkeit des Knotenpunktes in der Netzplantheorie ist.

Die Gleichheit der Integralgleichungen und der auf der Grundlage der Strukturtheorien erhaltenen Gleichungen läßt sich mit Hilfe der Lodge-Gleichung leicht nachweisen. Das Oldroyd-Derivat in Gleichung (4) durch das partielle Derivat nach der Zeit ersetzt, erhält man die folgende Integralgleichung:

$$\tau = \eta \frac{\partial C}{\partial t} + \int_{-\infty}^t \Psi(t-t') C(t') dt' \quad (5)$$

Die Speicherfunktion lautet:

$$\Psi(x) = k_B T \left\{ \begin{array}{l} v_s/\lambda \exp(x/\lambda) \\ v_b v_l \exp(v_b x) \end{array} \right\} \quad (6)$$

So spielen die strukturrheologischen Gleichungen eine wichtige Rolle in der Bestimmung der Speicherfunktionen der Integralgleichungen.

Zusammenfassung

Die Strukturtheorien der Polymersysteme beruhen auf vereinfachten Modellen der statistischen Mechanik. Die Verfasser befassen sich mit der Lageveränderungstheorie, der Ketten (Perlenreihe)-Theorie, sodann mit der neueren Netzplantheorie. Die Zusammenhänge der kontinuumsrheologischer und struktureller Gleichungen werden erörtert.

Literatur

1. ZIABICKI, A.—TAKSERMAN-KROZER, R.: J. Pol. Sci. A2, 7, 2005 (1969)
2. ZIABICKI, A.: Proc. Fifth Int. Cong. Rheol. Univ. Press, Tokyo (1970)
3. TAKSERMAN-KROZER, R.: Rheol. Acta 10, 243 (1971)
4. ZIABICKI, A.: Pure and Appl. Chem. 26, 481 (1971)
5. TAKSERMAN-KROZER, R., ZIABICKI, A.: J. Pol. Sci. A2, 8, 321 (1970)
6. BUECHE, F.: J. Chem. Phys. 20, 1959 (1952)
7. ROUSE, P. E.: J. Chem. Phys. 21, 1272 (1953)
8. ZIMM, B.: J. Chem. Phys. 24, 269 (1956)
9. POKROVSZKI, V. N.: Meh. Polim. 225 (1968)
10. REE, T.—EYRING, H.: J. Appl. Phys. 26, 793 (1955)
11. REE, T.—EYRING, H.: J. Appl. Phys. 26, 800 (1955)
12. BUECHE, F.: J. Chem. Phys. 25, 599 (1956)
13. WILLIAMS, M. C.: A. I. Ch. E. Journal 12, 1064 (1966)
14. WILLIAMS, M. C.: A. I. Ch. E. Journal 13, 534, 955 (1967)
15. POKROVSZKI, V. N.: Koll. Zs. 29, 576 (1967)
16. KRAMERS, H. A.: J. Chem. Phys. 14, 415 (1946)
17. GRAESSLEY, W.: J. Chem. Phys. 43, 1696 (1965)
18. GRAESSLEY, W.: J. Chem. Phys. 47, 1942 (1967)
19. GRAESSLEY, W., SEGAL, L.: Macromol. 2, 49 (1969)
20. FURUKAWA, J.: J. Pol. Sci. 15, 193 (1955)
21. LODGE, A. S.: Trans. Faraday Soc. 52, 120 (1956)
22. LODGE, A. S.: Rheol. Acta 7, 379 (1968)

Dr. Imre MONDVAI } H-1521 Budapest
 Dr. László HALÁSZ }