

واژه‌های کلیدی:

رئولوژی
ویسکوالاستیسیته خطی
مدل‌های لوله
پلیمرهای خطی
مدول آسودگی

مروری بر سازوکارهای آسودگی از تنش برای پلیمرهای خطی براساس مدل لوله

مهداد کریمیان‌پور گروسی، نادره گلشن ابراهیمی*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

ویسکوالاستیسیته خطی، در بررسی رفتار رئولوژیکی پلیمرها جنبه‌ای ضروری است. از این حیث که خصوصیات ساختاری پلیمر (وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی و ...) را به خصوصیات رئولوژیکی پلیمر (توزیع زمان‌های آسودگی، مدول اتلافی، مدول ذخیره و ...) مرتبط می‌کند. در واقع مشخص شدن این خصوصیات کمک به سزایی در دستیابی به خواص مطلوب در صنعت پلیمر دارد. برای پیش‌بینی ویسکوالاستیسیته خطی از مدل‌های لوله استفاده می‌شود و مطالعه نحوه‌ی آسودگی از تنش زنجیرهای گره خورده پلیمری ضروری است. در این مقاله سازوکارهای آسودگی از تنش و برخی از مدل‌های مولکولی بر پایه مدل لوله، برای پلیمرهای خطی مرور می‌شود.

* پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
ebrahimn@modares.ac.ir

۱ مقدمه

آسودگی از تنش مطرح کرد. این سازوکار با اشاره به حرکت‌های روبه جلو و عقب زنجیر در راستای مسیر اولیه، باعث خروج زنجیر از لوله می‌شود. علت این حرکت‌های مارگونه، نفوذ مرکز جرم زنجیر است. حرکت مارگونه، به عنوان تنها سازوکار آسودگی از تنش در مدل DE استفاده شد. دی ژن کاربرد مستقیم این سازوکار را در معادله (۱) ارائه کرد [۳]:

$$p(t) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{-(2n+1)^2 t}{\tau_{rep}}\right] \quad (1)$$

در این معادله $p(t)$ کسر بخش‌های (Segment) آسوده نشده از تنش است که به عنوان تابع کرنل شناخته می‌شود و به زمان و وزن مولکولی وابسته است. T_{rep} زمان حرکت مارگونه است که با معادله (۲) به وزن مولکولی مرتبط می‌شود:

$$\tau_{rep} = kM^\alpha \quad (2)$$

ثابت‌های K و α به صورت تجربی برای هر ماده تعیین می‌شوند. سپس مدول آسودگی برای موندیسپرس با معادله (۳-۱) بیان می‌شود:

$$G(t) = G_N^0 p(t) \quad (3)$$

در این معادله G_N^0 مدول در ناحیه مسطح است. با این که مدل DE در ناحیه غیرخطی، پاسخ رئولوژیکی پلیمرهای گره خورده در کرنش‌های پله‌ای را با موفقیت پیش بینی نموده، اما اشکالاتی در هر دو ناحیه خطی و غیرخطی وجود دارد که در این مقاله به برخی از آن‌ها در محدوده ناحیه خطی اشاره می‌شود [۴].

این مدل زمان حرکت مارگونه و گرانیروی برشی صفر (Zero-Shear Viscosity) را توان سوم از وزن مولکولی پیش بینی کرده، درحالی‌که از روش تجربی مقدار توان $3/4$ است. مدل DE، کاهش مدول اتلاف در بسامدهای بیشتر از نقطه تقاطع منحنی‌های مدول ذخیره و اتلاف را متناسب با توان $0/5$ - از بسامد $(\omega^{0.5})$ پیش بینی می‌کند؛ در حالی که مقادیر توان بین $0/25$ - تا صفر مشاهده شده است. این مدل در پیش بینی رفتار بالا رفت (Upturn) در منحنی‌های مدول اتلاف و ذخیره در بسامدهای بالا ناتوان است.

بررسی رفتار مذاب‌های پلیمری به دلیل وجود زنجیرهای بلند گره خورده، پیچیده‌تر از سامانه‌های رقیق پلیمری است. برای مثال اگر زنجیری از مذاب پلیمری توسط کرنش پله‌ای کشیده شود، می‌تواند با کشیدن زنجیرهای اطرافش، باعث ایجاد اصطکاک شود. پس مهم‌ترین عامل در رهايش از تنش پلیمرها، بررسی گره خوردگی‌هاست. اولین مدل مولکولی برای پیش بینی خصوصیات رئولوژیکی سامانه‌های پلیمری گره خورده، را دی ژن (De Gennes) مطرح کرد که توسط دوی و ادوارد (Doi-Edwards (DE)) به مدل اساسی برای پیش بینی رئولوژی خطی و غیر خطی مذاب‌های پلیمری موندیسپرس بهبود یافت. آن‌ها حرکت آزادانه و بلند مقیاس در راستای جانبی زنجیر را غیر محتمل فرض کردند و زنجیرهای اطراف زنجیر اصلی را به صورت لوله تصور کردند. این مدل در رئولوژی، به مدل لوله معروف است. از پارامترهای این مدل می‌توان به قطر تیوب (a) و ضریب اصطکاک (ξ) اشاره کرد [۱].

فرض‌های اساسی مدل لوله عبارتند از [۱، ۲]:

- زنجیر پلیمر، مستقل از میدان ناشی از زنجیرهای اطراف حرکت می‌کند و لوله ثابت است.
- مسیر اولیه (Primitive Path)، یک زنجیر آزادانه متصل شده (Freely-Jointed Chain) است.
- زنجیر به صورت تصادفی (Random) در راستای خودش حرکت می‌کند.
- تغییر شکل به صورت متناسب (Affine) است.

در این مقاله سازوکارهای آسودگی از تنش در سامانه‌های گره خورده‌ی پلیمری خطی و مدل‌های لوله ارائه شده برای پیش بینی تابع مدول آسودگی، $G(t)$ ، بررسی می‌شود.

۲ سازوکارهای آسودگی از تنش

برای پیش بینی خصوصیات ویسکوالاستیسیته خطی پلیمرها (مدول اتلافی و ذخیره) به درک دینامیک مولکولی سامانه پلیمری و به عبارت دیگر اطلاع از چگونگی آسودگی از تنش گره‌خوردگی‌ها تحت کرنش پله‌ای است. در این بخش به انواع سازوکارهای آسودگی از تنش پرداخته می‌شود.

۲-۱ حرکت مارگونه (Reptation)

دی ژن برای اولین بار حرکت مارگونه را به عنوان سازوکار

۲-۲ نوسانات طول کانتور (Contour Length Fluctuation (CLF))

همان طور که در قسمت پیش ملاحظه شد مدل DE در پیش بینی مقدار توان $3/4$ برای وزن مولکولی (KM^a) موفق نبود، بنابراین دوی با پیشنهاد سازوکار نوسانات طول کانتور، تابع کرنل مدل DE را بهبود داد و میلر و مکلیش (Milner and McLeish) آن را گسترش دادند [۵،۶]. حرکت مارگونه، حرکت مرکز جرم زنجیر است (مد صفرم زنجیر رز (Rouse)). در نظر گرفتن همه مدهای رز به نوسانات بخش‌ها در راستای مسیر اولیه (حول یک متوسط) منجر می‌شود. نوسانات سریع بخش‌ها در انتهای لوله، کمک به زنجیر برای یافتن ناحیه جدیدی در بیرون لوله می‌کند؛ بنابراین سازوکار CLF آسودگی انتهای زنجیر را قبل از اتمام سازوکار حرکت مارگونه (مرکز جرم زنجیر) رقم می‌زند. دوی برای بررسی تأثیر CLF روی آسودگی زنجیر، مسأله را به دو ناحیه زمانی اولیه (مربوط به دو انتهای زنجیر) و دیرین (مربوط به بخش‌های میانی زنجیر) تقسیم کرد. برای زمان‌های دیرین، تابع کرنل از معادله (۴) محاسبه می‌شود [۷]:

$$\mu(t > \tau_R) = G_f(Z) \sum_{p=odd}^{\infty} \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp\left[\frac{-p^2 t}{\tau_{df}(Z)}\right] \quad (4)$$

در این معادله، T_R زمان آسودگی رز، Z تعداد بخش‌ها، (Z) و G_f و $T_{df}(Z)$ پارامترهای نرمالیزه شده و بدون بعد هستند که با تأثیر CLF به صورت معادله (۵) بیان می‌شوند:

$$\tau_{df}(Z) = \tau_d^{(0)} \left(1 - \frac{2C_1}{\sqrt{Z}} + \frac{C_2}{Z} + \dots\right); G_f(Z) = 1 - \frac{C_3}{\sqrt{Z}} + \dots \quad (5)$$

ثابت‌های C_1 و C_3 برابرند و مقدار بزرگتر از $1/47$ دارند. $T_d^{(0)}$ زمان حرکت مارگونه (بدون CLF) است. دوی برای پیش بینی آسودگی در زمان‌های اولیه، تابع کرنل را برای بخش‌هایی از لوله، که در فاصله x از انتهای لوله و در زمان $t=0$ قرار دارند، به صورت تابع نمایی ساده (Single-Exponential) فرض کرد:

$$\tau(x) = \tau_{early}(x) \approx \frac{9\pi^3}{16} \tau_e \frac{x^4}{a^4} (4-2) \mu(t, x) = \exp\left(-\frac{t}{\tau(x)}\right) \quad (6)$$

در این معادله $T(x)$ زمان عمر متوسط بخش x ، T_e زمان آسودگی تعادلی و a طول پایسته (Persistence Length) است و تابع کرنل کلی با معادله (۷) محاسبه می‌شود:

$$\mu(t < \tau_R) = \frac{1}{L} \int_0^L \mu(t, x) dx \quad (7)$$

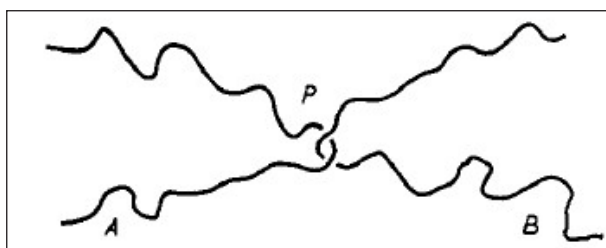
طبق گزارش ارائه شده [۵]، سازوکار CLF در مقایسه با مدل حرکت مارگونه ساده، سرعت فرایند آسودگی را افزایش می‌دهد و در پیش بینی مقدار توان $3/4$ برای وزن مولکولی موفق است.

۲-۳ رهایش از قید (Constraint Release (CR))

لوله که بیانگر قید از زنجیرهای ماتریس است، خود نیز طبق حرکت زنجیرهای ماتریس حرکت می‌کند. این حرکت لوله که در مدل DE ناچیز فرض شده است، به خصوص در سامانه‌های پلی دسپرس (مانند آمیخته‌ها)، بسیار اهمیت دارد. حرکت لوله، باعث ایجاد دو سازوکار جدید برای آسودگی زنجیر می‌شود. در اولین مورد حرکت‌های آرام لوله، به حرکت‌های جانبی نسبتاً زیاد بخش‌های لوله منجر و به عنوان سازوکار رهایش از قید شناخته می‌شود. حرکت‌های سریع لوله، افزایش قطر لوله را در پی دارد که به آن رقیق شونده‌گی دینامیکی لوله ((Dynamic Tube Dilution (DTD) می‌گویند. شکل ۱ نشانگر تصویری مولکولی از زنجیر اصلی است که به وسیله نفوذ زنجیرهای ماتریس، رهایش می‌کند. هنگام نفوذ زنجیرهای ماتریس، بخش‌های زنجیر اصلی آزادی لازم برای پرش محلی (Local Jump) را به دست می‌آورند، زنجیرهای ماتریس پس از این پرش موضعی، نزدیک زنجیر اصلی می‌شوند و برای بخش‌های آن قید ایجاد می‌کنند. تجمع پرش‌های موضعی بخش‌ها، به سازوکار CR در سراسر زنجیر اصلی منجر می‌شود [۸]. سازوکار CR، همچنین به عنوان فرایند تجدید لوله (Tube Renewal) یا سازماندهی مجدد لوله (Tube Reorganization) شناخته می‌شود که اثری چند زنجیری است. در واقع CR با اشاره به تخریب قیدهای توپولوژیکی (در اثر آسودگی زنجیرهای ماتریس حول زنجیر اصلی)، دینامیک زنجیر را نیز سرعت می‌بخشد [۹].

۲-۵ حرکت مارگونه دوگانه ((Double Reptation (DR))

مدل DR اولین بار توسط سَنگلو (Tsenoglou) و دس کلازیوس (Des Cloizeaux) پیشنهاد شد که بر پایه مدل DE همراه با سازوکار CR است. سنگلو دینامیک مولکولی سامانه‌های پلیمری پلی دیسپرس با طول زنجیرهای متفاوت را بررسی و فرض کرد جفت شدن زنجیر با زنجیرهای دیگر، برای ایجاد گره‌خوردگی به صورت تصادفی و متناسب با کسر حجمی اجزا در اختلاط است [۵]. دس کلازیوس بر این باور بود که اگر یکی از دو زنجیر A و B آسوده شود، نقطه تنش تشکیل شده (P) به وسیله گره‌خوردگی‌ها از بین می‌رود (شکل ۲).



شکل (۲) زنجیر A و B که در نقطه تنش P، گره خورده اند [۳]

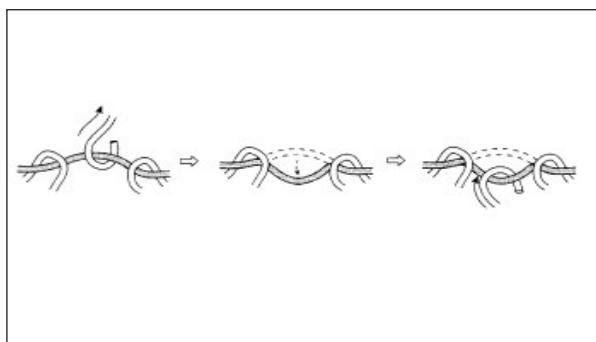
برای محاسبه مدول آسودگی با استفاده از مدل DR دس کلازیوس معادله (۱۱)، که قانون اختلاط نام دارد، را پیشنهاد کرد [۳]:

$$G(t) = G_N^0 \sum_{A,B} \phi_A \phi_B p_A(t) p_B(t) = G_N^0 \left(\sum_A \phi_A p_A(t) \right)^2 \quad (11)$$

در این معادله ϕ_A و ϕ_B کسر حجمی زنجیر A و B، $p_A(t)$ و $p_B(t)$ کسر آسوده نشده از زنجیر A و B است. شکل دیگری از قانون اختلاط که از آن برای پیش بینی مدول آسودگی استفاده می‌شود، با معادله (۱۲) بیان می‌شود [۱۲]:

$$G(t) = G_N^0 \left(\int_{\log M_e}^{\infty} [F(t, M)]^{\frac{1}{\beta}} w(M) d \log M \right)^{\beta} \quad (12)$$

در این معادله $w(M) d \log M$ کسر وزنی زنجیرها، $F(t, M)$ تابع کرنل، M_e وزن مولکولی بین گره خوردگی‌ها و β توان اختلاط است. مقدار β برای مدل حرکت مارگونه ساده برابر ۱، برای حرکت مارگونه دوگانه برابر ۲ و به طور کلی مقدار آن بیشتر از ۲ است که دربرگیرنده سازوکار DTD در سامانه است.



شکل (۱) سازوکار CR [۸]

۲-۴ رقیق شوندگی دینامیکی لوله

ماروسی (Marrucci) بر پایه مفهوم بزرگ‌تر شدن لوله اطراف زنجیر، به همان اندازه که فرایند آسودگی پیش می‌رود، سازوکار DTD را پیشنهاد کرد و بال و مکلیش (Ball and Mcleish) آن را برای پلیمرهای ستاره ای گسترش دادند [۵]. تحرک زنجیرهای اطراف لوله به طور پیوسته باعث از بین رفتن و تشکیل دوباره قید در زنجیر می‌شود. بنابراین زنجیر قادر به حرکت جانبی و پیدا کردن نواحی بیشتر با گذشت زمان است. به عبارت دیگر قطر لوله در فرایند آسودگی، تابع افزایشی از زمان است. ماروسی بخش‌های آسوده شده از زنجیرهای اطراف را به عنوان حلال برای زنجیر آسوده نشده فرض کرد. پس غلظت حلال نیز با پیشرفت فرایند آسودگی به تدریج افزایش می‌یابد [۹، ۱۰]. قطر لوله بزرگ شده با معادله (۸) به کسر آسوده نشده زنجیر مرتبط می‌شود [۵]:

$$a(t) = a_0 (\varphi(t))^{-\frac{\alpha}{2}} \quad (8)$$

در این معادله a_0 قطر لوله در زمان صفر، $\varphi(t)$ کسر آسوده نشده از زنجیر و α توان رقیق شوندگی است. $G(t)$ را می‌توان با معادله (۹) محاسبه کرد:

$$G(t) = \frac{\rho RT}{M_e(t)} \varphi(t) = G_N^0 (\varphi(t))^{\alpha+1} \quad (9)$$

که در آن p چگالی پلیمر، R ثابت جهانی گازها، T دمای مطلق و $M_e(t)$ وزن مولکولی بین گره خوردگی‌ها در زمان t است و با معادله (۱۰) محاسبه می‌شود:

$$M_e(t) = M_e(0) (\varphi(t))^{-\alpha} \quad (10)$$

۲-۶ آسودگی رز بسامد بالا (High-Frequency Rouse Relaxation)

در این معادله N تعداد بخش‌ها و $T_{Rouse}(M)$ زمان حرکت رز است که با رابطه (۱۴) بیان می‌شود:

$$\tau_{Rouse}(M) = kM^2 \quad (14)$$

۷ نتیجه گیری

مدل لوله، در پیش بینی رئولوژی خطی پلیمرها نقش مهمی دارد و سازوکارهای CLF، CR و DTD باعث سریع‌تر شدن فرایند آسودگی و بهبود پیش بینی مدول آسودگی برای نواحی مختلف بسامد نیز می‌شوند. البته باید با توجه به ساختار پلیمر (خطی یا شاخه ای) و نوع سامانه (مونودیسپرس یا پلی دیسپرس)، از بهترین مدل برای پیش بینی رفتار ویسکوالاستیسیته خطی استفاده کرد. مدل DR توزیع وزن مولکولی را با ویسکوالاستیسیته خطی مرتبط کرده و برای سامانه های پلی دیسپرس از مدل‌های کاربردی است. در این مقاله ضمن برشماری انواع سازوکارهای آسودگی، مدل‌های مولکولی برای پیش‌بینی مدول آسودگی به خصوص برای پلیمرهای خطی بررسی شد.

برای پلیمرهای گره خورده، در زمان‌های بسیار کوچک تر از زمان حرکت مارگونه (بسامد بالا)، سازوکار رز حاکم بر فرایند آسودگی است که به عنوان سازوکار آسودگی رز بسامد بالا شناخته می‌شود. این سازوکار شامل آسودگی از تنش بخش‌هایی از زنجیر اصلی، در زمان‌های کوچک‌تر و بزرگ‌تر از T_e است. بخش‌های زنجیر، در زمان‌های کوچک‌تر از T_e ، قید اعمال شده از لوله را برای اولین بار احساس می‌کنند. از طرف دیگر برای زمان‌های بزرگ‌تر از T_e ، فقط مدهای طولی (Longitudinal Rouse Modes) رز در لوله موجود است. بنابراین با استفاده از تقسیم زمانی فوق، مدول آسودگی رز با معادله (۱۳) محاسبه می‌شود [۴، ۱۲]:

$$G_{Rouse}(t) = G_N^0 \sum_{p=N}^{\infty} \frac{1}{N} \exp\left[\frac{-p^2 t}{\tau_{Rouse}(M)}\right] + \frac{1}{3} G_N^0 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{N} \exp\left[\frac{-p^2 t}{\tau_{Rouse}(M)}\right] \quad (13)$$

مراجع

1. Doi M and Edwards S. F., "Dynamics of Concentrated Polymer Systems .1. Brownian-Motion in Equilibrium State," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **74**, 1789–1801, 1978.
2. Edwards S. F., and Doi M., "Concentrated Polymer Systems," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, **74**, 1818–1832, 1978.
3. Des Cloizeaux J., "Double Reptation Vs. Simple Reptation in Polymer Melts," *Europhys. Lett.*, **5**, 437–442, 1988.
4. Pattamaprom C, Larson R. G., and Van Dyke T. J., "Quantitative Predictions of Linear Viscoelastic Rheological Properties of Entangled Polymers," *Rheol. Acta*, **39**, 517–531, 2000.
5. Van Ruymbeke E., Liu C., and Bailly C., "Quantitative Tube Model Predictions for The Linear Viscoelasticity of Linear Polymers," *Rheology Reviews*, 53–134, 2007.
6. Milner S. T., and Mcleish T. C. B., "Reptation and Contour-Length Fluctuations In Melts of Linear Polymers," *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 725–728, 1998.
7. Likhtman A. E., and Mcleish T. C. B., "Quantitative Theory for Linear Dynamics of Linear Entangled Polymers," *Macromolecules*, **35**, 6332–6343, 2002.
8. Watanabe H., "Viscoelasticity and Dynamics of Entangled Polymers," *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 1253–1403, 1999.
9. Stephanou P. S., and Mavrantzas V. G., "Accurate Prediction of the Linear Viscoelastic Properties of Highly Entangled Mono and Bidisperse Polymer Melts.," *J. Chem. Phys.*, **140**, 214903, 2014.
10. Park S. J., and Larson R. G., "Tube Dilation and Reptation in Binary Blends of Monodisperse Linear Polymers," *Macromolecules*, **37**, 597–604, 2004.
11. Marrucci G., "Relaxation by Reptation and Tube Enlargement : a Model for Polydisperse Polymers," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **23**, 159–177, 1985.
12. Van Ruymbeke E., Keunings R., Stéphenne V., Hagenars A., and Bailly C., "Evaluation of Reptation Models for Predicting the Linear Viscoelastic Properties of Entangled Linear Polymers," *Macromolecules*, **35**, 2689–2699, 2002.