

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) X

1968

№ 11

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.01:53

#### ОПИСАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Ю. В. Зеленев, И. П. Бородин\*

При описании релаксационных явлений в механических полях методом неравновесной термодинамики, имея в виду один релаксационный механизм, связанный с определенным типом движения конкретных кинетических единиц, получают уравнения типа линейного стандартного тела (для простоты рассматривается линейное напряженное состояние)

$$\dot{\varepsilon} + \frac{1}{\tau} \varepsilon = I_0 \dot{\sigma} + \frac{I_\infty}{\tau} \sigma, \quad \dot{\sigma} + \frac{1}{\tau'} \sigma = E_0 \dot{\varepsilon} + \frac{E_\infty}{\tau'} \varepsilon, \quad (1)$$

где  $\tau = \frac{\kappa(0)}{L}$ ,  $\kappa(0)$  — статическая механическая восприимчивость рассматриваемой системы кинетических единиц;  $L$  — кинетический коэффициент;  $I_0 = 1/E_0$  — нерелаксированная и  $I_\infty = 1/E_\infty$  — релаксированная податливости;  $\tau' = (I_0/I_\infty)\tau$ . Эти соотношения включают в себя одно время запаздывания  $\tau$  (или релаксации  $\tau'$ ) и, как правило, не дают количественного согласия с экспериментом. Набор времен релаксации, позволяющий достигнуть согласия расчетных зависимостей с экспериментальными данными, можно объяснить наличием в теле набора релаксационных механизмов, хотя при этом возникает необходимость и отдельный релаксационный механизм характеризовать набором времен  $\tau'$  (или  $\tau$ ). Возникновение этого набора может быть связано с наличием взаимодействия в рассматриваемой системе кинетических единиц [1]. Действительно, в работе [2] при исследовании упруговязких свойств растворов каучуков было показано, что эластическая деформация в этих растворах описывается простейшим экспоненциальным законом. Очевидно, это можно связать с отсутствием межмолекулярного взаимодействия (или с пренебрежимо малым взаимодействием) в изученных растворах в отличие от полимера в блоке.

Полагая, что зависимость кинетического коэффициента от температуры и энергии активации может быть представлена соотношением арениусского типа  $L = L_0 e^{-U/kT}$ , было сделано предположение [1] о нелинейности феноменологического соотношения неравновесной термодинамики между «потоком» и «обобщенной силой» при наличии взаимодействия в рассматриваемой системе кинетических единиц. При этом для  $L$  было предложено соотношение  $L = L_0 \exp(-(U_0 + \gamma R)/kT)$ , в котором  $R$  характеризует величину отклика системы кинетических единиц на внешнее возмущение. Движение взаимодействующих частиц под влиянием

\* В статье Г. М. Бартенева и др., опубликованной А10, 1052, 1968, на стр. 1053, 12 строка снизу следует читать:  $(T \frac{dS}{dt} - \Psi \frac{d\xi}{dt})$ , стр. 1054 после формулы (11) и стр. 1055, 6 строка сверху:  $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ .

внешней силы является взаимосвязанным и носит кооперативный характер, в связи с чем величина  $\gamma$  или  $a = \gamma/kT$  может характеризовать степень кооперативности релаксационного процесса. Для изотермической деформации при отсутствии вязкого течения можно написать, что

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_0 = I_0\sigma$  — мгновенная деформация,  $\varepsilon_1 = \lambda R$  — вклад в общую деформацию, обусловленный движением рассматриваемой системы кинетических единиц в процессе отклика на внешнее возмущение,  $\lambda$  — коэффициент пропорциональности.

Поскольку нелинейность феноменологического соотношения неравновесной термодинамики не связана с большими отклонениями системы от состояния термодинамического равновесия, то в данном случае, применяя обычный термодинамический формализм, можно получить те же соотношения (1), но при этом

$$\tau = \tau_n \exp [\alpha'(\varepsilon - \varepsilon_0)], \quad \tau' = \tau'_n \exp [\alpha''(\sigma_0 - \sigma)], \quad (3)$$

где  $\alpha' = a/\lambda$ ,  $\alpha'' = a'/E_0$ ,  $\tau_n = A e^{U_0/kT}$ .

Соотношения (1) в случае релаксации напряжения и ползучести можно решить относительно времени с учетом (3). При этом наблюдается удовлетворительное совпадение расчетных зависимостей с экспериментом [1]. С другой стороны, их можно проинтегрировать относительно  $\sigma$  и  $\varepsilon$ , при этом получим

$$\sigma = E_\infty \varepsilon + E' \varepsilon e^{-f(t)}, \quad \varepsilon = I_\infty \sigma - \lambda \kappa \sigma e^{-\Phi(t)}, \quad (4)$$

$$\text{где } f(t) = \int_0^t \frac{dt'}{\tau_n \exp [\alpha''(\sigma_0 - \sigma(t'))]}, \quad \Phi(t) = \int_0^t \frac{dt'}{\tau_n \exp [\alpha'(\varepsilon(t') - \varepsilon_0)]}.$$

Вид функций  $f(t)$  и  $\Phi(t)$  можно установить из экспериментальных данных, используя соотношения (3). Для ряда рассмотренных материалов [1] имеют место соотношения

$$\tau = \frac{1}{kb} (t + t_0)^{1-k} = \tau_n e^{\alpha'(\varepsilon(t) - \varepsilon_0)} \quad (5)$$

$$\tau' = \frac{1}{ka} (t + t_0)^{1-k} = \tau'_n e^{\alpha''(\sigma_0 - \sigma(t))},$$

где  $t_0$  — константа, которая введена в виду того, что при  $t = 0$   $\tau \neq 0$ , а  $\tau = \tau_n$ . При этом  $t_0$  малая величина и ею можно пренебречь во всех временных интервалах за исключением начальных промежутков времени. Такая зависимость  $\tau$  и  $\tau'$  от времени с учетом (4) приводит к соотношениям типа Кольрауша. С другой стороны, очевидно, во всех интервалах времен, где имеют место соотношения (5), будут иметь место известные логарифмические соотношения для релаксации напряжения и ползучести (в случае пренебрежения  $t_0$ ).

$$\sigma = \sigma_0' - k'' \ln t; \quad \varepsilon = \varepsilon_0' + k' \ln t, \quad (6)$$

$$\text{где } \sigma_0' = \sigma_0 + \frac{\ln \tau_n'}{\alpha''} + \frac{\ln ka}{\alpha''}; \quad k'' = \frac{1-k}{\alpha''};$$

$$\varepsilon_0' = \varepsilon_0 - \frac{\ln \tau_n}{\alpha'} - \frac{\ln kb}{\alpha'}; \quad k' = \frac{1-k}{\alpha'}.$$

Таким образом, из изложенного следует, что экспериментальные данные, описываемые соотношениями типа Кольрауша, будут описываться и соотношениями (6), которые, как видно, будут иметь место при не слишком малых и не слишком больших временах.

В качестве иллюстрации на рис. 1, а и б приведены экспериментальные данные для синтетического каучука, блочного изотактического полипропилена и полиэтилена высокой плотности в полулогарифмических координатах, взятые из [3, 4, 9], которые были описаны там соотношениями Кольрауша при значениях констант  $\sigma_\infty = E_\infty \cdot \varepsilon = 15,68 \text{ кГ/см}^2$ ,  $\sigma' = E' \varepsilon = 8,82 \text{ кГ/см}^2$ ,  $k = 0,25$ ;  $a = 0,38$ ;  $\sigma_0 = 102 \text{ кГ/см}^2$ ;  $\sigma_0 = E_0 \varepsilon = 299,3 \text{ кГ/см}^2$ ,  $k = 0,2$ ;  $a = 0,708$ ;  $\sigma_\infty = 80 \text{ кГ/см}^2$ ;  $\sigma' = 100 \text{ кГ/см}^2$ ;  $k = 0,25$ ;  $a = 0,465$  соответственно. Эти же данные были описаны в [1]

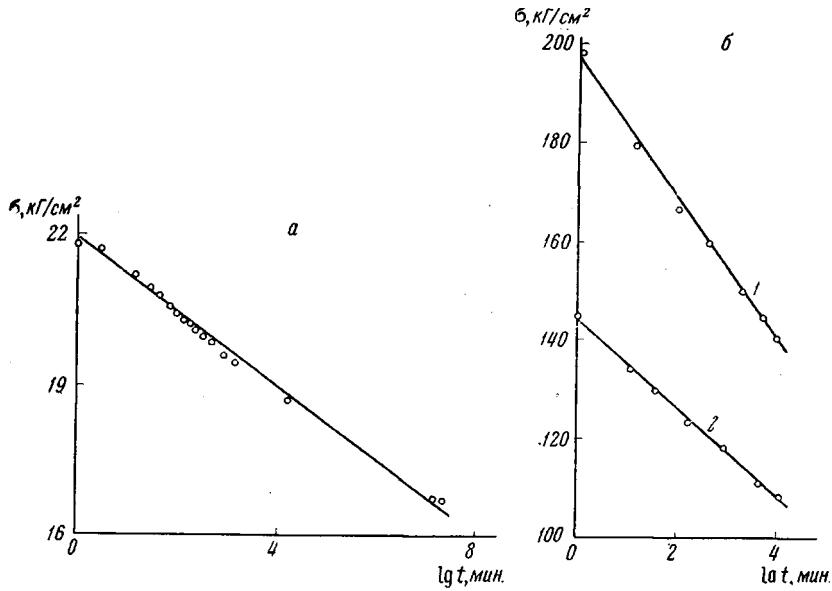


Рис. 1. Данные по релаксации напряжения для синтетического каучука СКС-30 при деформации растяжения 0,545 (а) и для блочного изотактического полипропилена (б) при 18° и деформации сжатия 5,7% (1), полиэтилена высокой плотности при 20° и деформации растяжения 2,5% (2).

По оси абсцисс  $\ln t$ , мин. вместо  $\lg t$ , мин.

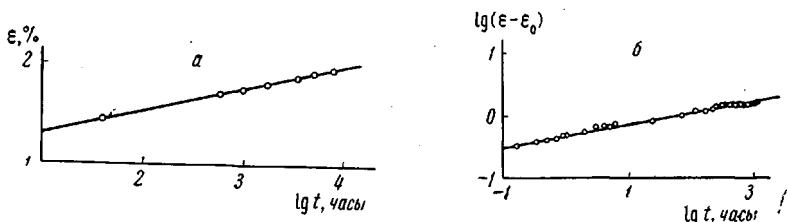


Рис. 2. Данные по ползучести полиметилметакрилата при комнатной температуре и постоянном напряжении 252 кГ/см² (а) и по ползучести полиэтилена высокой плотности при 40° и  $\sigma = 66 \text{ кГ/см}^2$  в двойных логарифмических координатах (б). Сплошная линия рассчитана из соотношения (6)

По оси абсцисс рис. 2, а  $\ln t$ , часы вместо  $\lg t$ , часы

соотношениями, следующими из уравнений (1) при решении их относительно времени с учетом (3) при значениях постоянных  $a'' = 1,03 \text{ кГ/см}^2$ ;  $\tau_n' = 0,759 \text{ мин.}$  и  $a'' = 0,057 \text{ кГ/см}^2$ ;  $\tau_n' = 0,0227 \text{ мин.}$ ;  $a'' = 0,083 \text{ кГ/см}^2$ ;  $\tau_n' = 0,45 \text{ мин.}$ , соответственно. Сплошные линии на рис. 1 рассчитаны из соотношений (6) при вышеприведенных значениях констант.

На рис. 2, а то же сделано для случая ползучести полиметилметакрилата по данным работы [5]. Они могут быть описаны степенным законом вида  $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon' b t^k$ , который следует из соотношения (4) в случае, когда

справедливы соотношения (5) и когда в (4) можно ограничиться двумя членами разложения экспоненты. Очевидно, что интервал времени, в котором можно пользоваться степенным выражением, будет тем больше, чем меньше константа  $b$ . Рассматриваемые данные могут быть описаны соотношением Кольрауша при  $b = 0,006$ . Сплошная линия на рис. 2, а рассчитана при значениях констант  $\tau_h$ ,  $a'$ ,  $k$  и  $b$ , при которых эти данные описываются степенным законом ( $\ln \tau_h = 4,3979$ ,  $a' \times 100\% = 398$ ;  $k = 0,152$ ;  $\epsilon_0 = 0,437\%$ ).

Степенное соотношение, так же как и соотношение (6), теряет смысл при  $t \rightarrow \infty$ . Что касается соотношений (6), то они представляют собой приближенную аппроксимацию

экспериментальных данных. В определенных интервалах не слишком малых и не слишком больших времен они будут иметь место в случае одного релаксационного

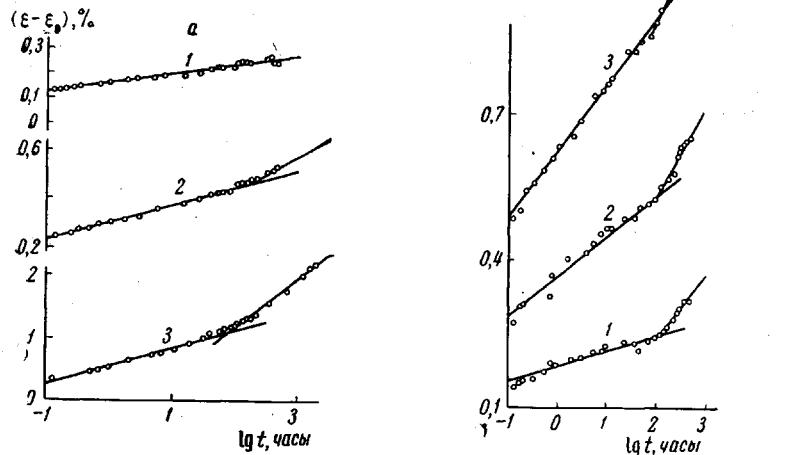


Рис. 3. а — Данные по ползучести полихлортифторэтилена в полулогарифмических координатах при 25° и напряжениях: 1 — 125,55; 2 — 189,8; 3 — 253,1  $\text{kG}/\text{см}^2$ ; б — данные по ползучести полиэтилена в полулогарифмических координатах при 25° и напряжениях: 1 — 5,27; 2 — 10,55; 3 — 15,81; 4 — 21,20  $\text{kG}/\text{см}^2$

Масштаб по оси абсцисс кривой 4, рис. 3, б относится к масштабу оси абсцисс, приведенному на этом же рисунке для кривых 1, 2, 3, как 1,25 : 1

механизма. В качестве примера на рис. 2, б приведены данные в двойных логарифмических координатах для полиэтилена, которые были в [6] аппроксимированы логарифмическим законом. В работе [7] экспериментальные данные по ползучести кристаллического полиэтилена, политрифторхлорэтилена были описаны степенным отношением в интервале до четырех десятичных порядков времени. Эти же данные были обработаны нами в полулогарифмических координатах (рис. 3, а, б). Как видно из рис. 3, на протяжении трех десятичных порядков рассматриваемые данные описываются логарифмическим соотношением (6). В области  $\lg t = 2$  происходит изменение угла наклона  $k'$ , после чего данные по-прежнему укладываются на прямую. Можно было бы предположить, что в области  $\lg t = 2$  проявляется еще какой-то релаксационный механизм, накладывающийся на первый, однако, как следует из [7], эти же данные в двойных логарифмических координатах укладываются на прямую во всем рассмотренном интервале времен, никаких отклонений от нее не наблюдается. Таким образом, рассматриваемые экспериментальные данные описываются степенным законом при неизменных значениях констант  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon' b$  и  $k$ . Это дает основание полагать, что мы имеем здесь дело с определенным

типов движения тех же самых кинетических единиц, т. е. с одним и тем же релаксационным механизмом. Можно считать, что по истечении соответствующего времени, определяемого величиной мгновенного напряжения, температурой и прочими внешними условиями, возникает движение кинетических единиц того же сорта в более плотных частях материала — в элементах кристаллической структуры надмолекулярных образований. Поскольку параметр  $k$  остается неизменным, а  $k'$  увеличивается, из соотношения (6) следует, что будет изменяться величина  $\alpha'$ , характеризующая степень взаимосвязанности частиц при их движении в процессе отклика на внешнее возмущение. Таким образом, с возникновением подвижности кинетических единиц в элементах кристаллической структуры (например, при их разрушении) произойдет изменение подвижности в аморфных областях в связи с уменьшением натяжения макромолекулярных цепей, соединяющих почти неподвижные кристаллические области. В данном случае полихлортифтогенеона находился при температурах ниже  $T_c$ . Однако, как показано в [8], при деформации кристаллического полиэтилентерефталата при температурах ниже  $T_c$  происходит плавление всех форм его кристаллической структуры, в том числе и пространственной решетки, т. е. в данном случае разрушения отдельных элементов кристаллической структуры действительно могли иметь место. Можно полагать, что с уменьшением степени взаимосвязанности кинетических единиц в процессе отклика релаксационный процесс ускорится, что соответствует увеличению  $b = (1/\tau_\sigma)^k$  и уменьшению  $\epsilon'$ . При этом возможно такое их изменение, что величина  $\epsilon' b$  остается неизменной. Величина  $k$  при заданных внешних условиях (температура, величина приложенного напряжения) определяет интервал изменения времени  $t$  от  $\tau_n$  до  $\tau_p$  [1] ( $\tau_p$  — время, характеризующее подвижность частиц, когда релаксационный процесс закончился и в системе установилось состояние термодинамического равновесия). Неизменность  $k$  при неизменных  $\sigma$  и  $T$  означает, что интервал изменения  $t$  остался тем же, хотя релаксационный процесс и стал протекать быстрее.

Степенной закон при больших временах, определяемый величиной  $b$ , будет давать завышенные значения  $\epsilon$  в сравнении с экспериментом и соотношением Кольрауша. Ускорение релаксационного процесса (соответствующего увеличению постоянной  $b$  и уменьшению  $\tau_\sigma$ , когда тем же моментам  $t$  соответствуют большие  $\epsilon$ , может привести к тому, что экспериментальные точки по-прежнему будут ложиться на прямую  $\lg(\epsilon - \epsilon_0) = \lg \epsilon' b + k \lg t$  вместо отклонения от нее в сторону меньших значений  $\lg(\epsilon - \epsilon_0)$  при тех же временах  $t$ . При этом изменение  $\alpha'$  обусловлено смешанной внутренней условий, в которых протекает релаксационный процесс (например, изменение натяжения цепей, соединяющих кристаллические области), влияющих на подвижность кинетических единиц, но не со структурными изменениями в этой системе, которые привели бы к изменению параметра  $k$  и к отклонениям экспериментальных данных от прямой в двойных логарифмических координатах. Естественно полагать, что, чем больше приложенное к полимерному образцу напряжение, тем раньше должно происходить изменение ваклона прямой в полулогарифмических координатах при условии идентичности образцов в смысле тепловой и механической истории. Как видно из рис. 3, это действительно имеет место. Таким образом, к прогнозированию механических свойств полимерных материалов при краткосрочных испытаниях ввиду наличия в них многообразия форм кристаллической структуры и надмолекулярных образований следует подходить осторожно. Использование для этих целей степенного соотношения, которое в данном случае выполнялось в большем интервале времени, чем логарифмическое соотношение, также неприемлемо, так как при больших  $t$  оно явно приведет к расхождению с экспериментом.

## Выводы

Экспериментальные данные, описываемые соотношением Кольрауша, могут быть также аппроксимированы логарифмическими соотношениями (6) в интервалах, лежащих между не слишком малыми и не слишком большими временами. При этом, степенной закон ползучести представляет собой приближение соотношения Кольрауша, справедливого в тем большем интервале времен, чем меньше величина  $b$ , т. е. чем меньше скорости протекания релаксационных процессов.

При обработке экспериментальных данных по ползучести для кристаллических полиэтилена и полихлортрифтотилена в полулогарифмических координатах обнаружено влияние длительности проведения эксперимента на монотонный ход релаксационных кривых, что, по-видимому, может быть связано с наличием в образцах многообразия форм их кристаллической структуры.

Московский государственный педагогический  
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
29 X 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Бородин, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., A10, 2256, 1968.
2. А. С. Колбаковский, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 12, 194, 1950.
3. А. П. Бронский, Прикладная математика и механика, 5, 132, 1941.
4. В. И. Павлов, Диссертация, 1965.
5. А. М. Никольский, Пласт. массы, 1963, № 11, 50.
6. Л. А. Кантор, Диссертация, 1968.
7. W. N. Findley, G. Khosla, SPE Journal, 12, 20, 1956.
8. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Высокомолек. соед., 6, 1132, 1964.
9. Л. З. Роговина, Диссертация, 1965.

УДК 66.094.38:678.01:(53+54)

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОТИВООКИСЛИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬДЕГИДНОГО КАУЧУКА

*А. М. Шах-Пароньянц, В. Г. Эпштейн, З. М. Румянцева*

Одним из основных направлений в области стабилизации полимерных материалов является изыскание ингибиторов цепных процессов окисления. Многочисленные опыты по синтезу и исследованию противоокислителей свидетельствуют о сложном механизме их действия, но основным остается тот факт, что эти вещества, действуя на свободные радикалы, прекращают развитие дальнейших процессов окисления [1, 2].

Применяемые обычно низкомолекулярные противоокислители, в частности, вторичные ароматические амины, не препятствуют деструкции молекулярной сетки вулканизата. В связи с этим, является перспективным синтез высокомолекулярных противоокислителей, в которых ингибирующая группа входит в состав молекулы полимера [3]. Каргин [4] высказал предположение, что полимерные противоокислители, вступая в химическое взаимодействие с перекисными соединениями и распадающейся молекулой полимера, обрывают дальнейший процесс окисления без уменьшения молекулярного веса полимера и деструкции трехмерной сетки вулканизата. Полимерные противоокислители обеспечивают хорошую совместимость с каучуком, исключают миграцию на поверхность, позволяют моделировать полимерную цепь стабилизируемого материала. Для получения полимерных противоокислителей представляет интерес применение каучуков с функциональными группами, благодаря которым можно осуществить химические реакции модификации полимеров с рядом веществ.