

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 10

УДК 541.64:539.3

ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ, РАСТЯГИВАЕМЫХ ЗА КОНЦЫ ВНЕШНЕЙ СИЛОЙ

Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский

Для полимерных цепей, растягиваемых за концы постоянной внешней силой, построены кинетические уравнения для средних проекций звеньев цепи на направление, параллельное и перпендикулярное внешней силе. Рассмотрены два механизма движения в молекуле: континуальный и поворотно-изомерный. Показано, что времена релаксации, характеризующие релаксационные свойства растянутой цепи под действием слабого электрического поля, выражаются через средние проекции и средние квадраты проекций на направление поля соответствующих дипольных моментов цепи. Времена релаксации для поворотно-изомерного механизма зависят также от скоростей изменения средних квадратов проекций дипольных моментов за счет перескоков кинетических единиц. Исследована зависимость максимальных времен релаксации от величины растягивающей силы. Для континуального механизма подвижности эти времена убывают с ростом силы тем быстрее, чем больше термодинамическая жесткость цепи. Для поворотно-изомерного механизма эти времена определяются также средним коэффициентом диффузии атомов основной цепи, зависящим от величины и направления внешней силы.

Для интерпретации динамических свойств деформированных аморфных полимеров (или аморфных прослоек в аморфно-кристаллических полимерах) оказывается необходимым учитывать и изучать изменение релаксационных свойств макромолекул, на которые наложены большие растягивающие и ориентирующие усилия. Некоторые теоретические исследования в этом направлении проводились в работах Бароша и Хазановича [1, 2]. Эта же задача возникает и при анализе механизмов внутримолекулярной подвижности полимеров в предразрывном состоянии, в частности, закономерностей конформационных изменений и релаксации напряжений вблизи устья растущих микротрещин или при изучении влияния скорости деформации на прочностные свойства [3].

Можно указать несколько основных механизмов влияния наложения сильных внешних полей на релаксационные свойства макромолекул в блочных полимерах: 1) изменение межмолекулярного порядка и взаимодействий (включая кристаллизацию); 2) изменения потенциальных барьеров внутреннего вращения за счет деформации валентных углов и связей; 3) изменения времен релаксаций и формы релаксационных спектров за счет изменения конформационного набора и ориентации макромолекул, находящихся под действием поля.

Теоретическое изучение влияния первого механизма может быть основано лишь на корректной теории межмолекулярной упорядоченности в аморфных областях блочных полимеров, пока еще неразработанной. Второй механизм является, вероятно, существенным уже при изучении самого механизма разрушения. Данное исследование посвящено разработке теоретического метода, позволяющего учитывать влияние ориентации макромолекулы и обединения ее конформационного набора на релаксационный спектр.

Вклад этого механизма может оказаться определяющим или, по крайней мере, значительным вплоть до самых больших деформаций. Кроме того, можно надеяться, что из сопоставления экспериментальных данных по механическим, диэлектрическим и другим релаксационным свойствам, проявляющихся при наложении слабых переменных внешних полей на деформированные полимеры (или при релаксации после выключения таких полей), можно будет сделать выводы о доминирующем механизме.

В ряде наших работ [4–9] разработан метод рассмотрения динамики моделей полимерной цепи с жестким кинетическим элементом. Получены кинетические уравнения для средних проекций ξ_k звеньев цепи на выделенное направление в пространстве. Эти уравнения имеют вид

$$\frac{d}{dt} \xi_k = \sum_{p,s} T_{kp} C_{ps} \xi_s, \quad (1)$$

где $\xi_k = \langle \cos \theta_k \rangle$ – средняя проекция единичного вектора k -го звена, C_{ps} – коэффициенты силового тензора, связывающего ξ_s с силой, действующей на p -е звено, которые определяются равновесными статистическими свойствами цепи, T_{kp} – коэффициенты тензора подвижности, связывающего скорость ξ_k с силой, действующей на p -е звено.

В данной работе метод [4–10] обобщается на случай, когда цепи растянуты за концы постоянной внешней силой и внутримолекулярное движение происходит на фоне этого деформированного состояния. Аморфный полимер можно рассматривать [11] как макромолекулярную сетку, спищую или постоянными узлами – химическими связями, или временными узлами – зацеплениями. При эластической или вынужденно-эластической деформации полимерного образца на сеточной модели передача силы на отдельные цепи происходит через эти узлы. При этом участок цепи между узлами растягивается за концы. Действие силы f , растягивающей цепь за концы, эквивалентно действию внешнего поля вида (ср. [12])

$$V_{ext} = - \sum_{k=1}^N f l(\mathbf{e}_k, \mathbf{f}), \quad (2)$$

где \mathbf{e}_k – единичный вектор k -го звена цепи, l – длина звена, N – число звеньев в цепи. Будем рассматривать ансамбль одинаковых цепей из N звеньев ($N \gg 1$), на которые действует постоянное поле (2). При наличии поля (2) равновесные средние проекции звеньев на направление силы (ось x) $\xi_k^{(e)}(x)$ не равны нулю.

Вводим отклонения средних проекций звеньев цепи на оси $x=x, y, z$ от их равновесных значений

$$\xi_k(x_j) = \langle \mathbf{e}_k, \mathbf{x}_j \rangle - \langle \mathbf{e}_k, \mathbf{x}_j \rangle_e \quad (3)$$

Используя тот же метод, что и в [5–9], можно показать, что уравнения для $\xi(x)$, $\xi(y)$ и $\xi(z)$ имеют форму (1). Однако в отличие от изотропного случая (при отсутствии внешнего поля), тензоры T и C будут в общем различными для проекций $\xi(x)$ и $\xi(y)$, $\xi(z)$, т. е. становятся «анизотропными»

$$\frac{d}{dt} \xi_k(x_j) = \sum_{p,s} T_{kp}(x_j) C_{ps}(x_j) \xi_s(x_j), \quad (4)$$

где $x_1=x$; $x_2=y$, $x_3=z$.

Матрица $C_{ps}(x_j)$ имеет вид

$$C_{ps}(x_j) = kT[B^{-1}(x_j)]_{ps}, \quad (5)$$

а

$$B_{ps}(x_j) = \langle (\mathbf{e}_p, \mathbf{x}_j) (\mathbf{e}_s, \mathbf{x}_j) \rangle_e - \langle (\mathbf{e}_p, \mathbf{x}_j) \rangle_e^2, \quad (6)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, а значок e означает, что усреднение в уравнении (6) производится по равновесному ансамблю макромолекул при наличии поля (2). При отсутствии поля второй член в правой части уравнения (6) обращается в нуль, а первый пе-

рестает зависеть от x , и выражение (6) переходит в выражение, полученное авторами в [4] для изотропного случая. Вид тензора подвижности T_{kp} зависит от механизма внутрицепного движения и структуры цепи. В наших работах были рассмотрены два механизма: континуальный и дискретный, поворотно-изомерный [4, 9, 10].

Континуальный механизм внутримолекулярной подвижности может описывать как наложение действительно непрерывных деформационных или колебательных крутильных смещений, так и такие движения, которые, хотя и представляют собой наложение дискретных перескоков (и колебательных смещений), но после осреднения по достаточно большим интервалам времени и пространственным участкам цепи, могут быть описаны как квазиконтинуальные. При поворотно-изомерном механизме движение осуществляется только путем последовательных дискретных перескоков малых конечных участков цепи. Для континуального механизма в [4, 10] было получено выражение для тензора подвижности

$$T_{kp} = \frac{1}{kT} \sum_s U_{ks} (2\delta_{sp} - \delta_{s,p-1} - \delta_{s,p+1}) \quad (7)$$

Вид U определяется моделью цепи, в частности, наличием внутреннего трения.

Из анализа соотношений (7) следует, что введение поля (2) не изменит их вида. Поэтому при таком описании континуального движения наличие внешнего растягивающего усилия будет явно влиять лишь на силовой тензор C , делая его анизотропным в соответствии с выражениями (5) и (6).

Для поворотно-изомерного механизма в отсутствие поля (2) в [6] было получено выражение для T_{kp}

$$T_{kp} = \frac{1}{kT} \sum_n \left[B_0^{(n)} \delta_{kp} + \sum_{m=1}^{d_n} B_m^{(n)} (\delta_{k,p-m} + \delta_{k,p+m}) \right] \quad (8)$$

$$B_m^{(n)} = \bar{W}_n C_m^{(n)}, \quad (9)$$

где суммирование по n есть суммирование по всем возможным кинетическим единицам. \bar{W}_n — средняя частота перескока для n -й кинетической единицы из d_n звеньев, совершающей переход между конформациями

$$\bar{W}_n = \sum_{(\varphi_1, \dots, \varphi_{d_n})} w(\varphi_1 \dots \varphi_{d_n} \rightarrow \varphi_1' \dots \varphi_{d_n}') f_e(\varphi_1 \dots \varphi_{d_n}) \quad (10)$$

$(\varphi_1 \dots \varphi_{d_n} \rightarrow \varphi_1' \dots \varphi_{d_n}')$ — частота перескока из конформации I в конформацию II, $f_e(\varphi_1, \dots, \varphi_{d_n})$ — равновесная вероятность конформации $(\varphi_1 \dots \varphi_{d_n})$. Суммирование в уравнении (10) производится по различным конформациям соседей кинетической единицы справа и слева по цепи, т. е. по φ_1 и φ_{d_n} .

Коэффициенты $C_m^{(n)}$ представляются в виде

$$C_m^{(n)} = \sum_{k=1}^{d_n-m} (e_k^{(n)} - e_k'^{(n)}) (e_{k+m}^{(n)} - e_{k+m}'^{(n)}), \quad (11)$$

где $e_k^{(n)}$ и $e_k'^{(n)}$ — единичные векторы k -й связи n -й кинетической единицы в конформациях I и II.

Введение поля (2) приводит к тому, что вероятность определенного набора векторов звеньев цепи $(e_1 \dots e_{d_n})$ зависит не только от их взаимных ориентаций (конформации участка цепи), но и от ориентации векторов e , по отношению к внешнему полю. Поэтому тензор T_{kp} будет разным для проекций на оси x и y , z .

Структура тензора $T_{kp}(x_j)$ для групп из d_n звеньев сохраняется в форме (8), однако коэффициенты $B_m^{(n)}(x_j)$ зависят от x_j и в общем случае не представляются в виде выражения (9)

$$B_m^{(n)}(x_j) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{(e_1 \dots e_{d_n}) \\ d_n = m}} w(\varphi_1 \dots \varphi_{d_n} \rightarrow \varphi'_1 \dots \varphi'_{d_n}) \times \\ \times f_e(e_1 \dots e_{d_n}) \sum_{k=1}^m (e_k - e'_k, x_j) (e_{k+m} - e'_{k+m}, x_j), \quad (12)$$

где суммирование производится по всем ориентациям d_n звеньев n -й кинетической единицы, удовлетворяющих углам внутреннего вращения $(\varphi_1 \dots \varphi_{d_n})$. Тензор C для поворотно-изомерного механизма по-прежнему имеет структуру (5).

Решение уравнения (4) представляется в виде набора нормальных координат $\xi(x_j, \psi)$

$$\xi_k(x_j) = \sum_{\psi} \xi(x_j, \psi) \exp \left(ik\psi - \frac{t}{\tau_{x_j}(\psi)} \right), \quad (13)$$

где ψ — волновое число или сдвиг фаз между смещениями средних проекций соседних по цепи звеньев $\left(\frac{\pi}{N} \leq \psi \leq \pi \right)$ [4–6, 10]. Времена релаксации для отдельных «мод» выражаются через произведения собственных значений матриц $T(x_j)$ и $C(x_j)$

$$\frac{1}{\tau_{x_j}(\psi)} = \lambda_{T(x_j)}(\psi) \lambda_{C(x_j)}(\psi) \quad (14)$$

В силу выражений (5) и (6)

$$\lambda_{C(x_j)}(\psi) = \frac{NkT}{\langle M_{x_j}^2(\psi) \rangle_e - \langle M_{x_j}(\psi) \rangle_e^2}, \quad (15)$$

где $M_{x_j}(\psi)$ — проекция на ось x_j вектора $M(\psi)$

$$M(\psi) = \sum_{p=1}^N e_p \exp(ip\psi) \quad (16)$$

Собственные значения тензора подвижности λ_T для континуального механизма при наличии поля (2) имеют ту же форму, что и в отсутствие поля

$$\lambda_T(\psi) = \frac{2}{kT} (1 - \cos \psi) \lambda_U(\psi), \quad (17)$$

где $\lambda_U(\psi)$ — собственное значение матрицы U в выражении (7). Для поворотно-изомерного механизма, используя (12), можно показать, что

$$\lambda_{T(x_j)}(\psi) = \frac{1}{2kT} \sum_{(d)} \langle (\Delta M_{x_j}(\psi))_d^2 \rangle_e \quad (18)$$

где $\langle (\Delta M_{x_j}(\psi))_d^2 \rangle_e$ — средний квадрат изменения в единицу времени проекции на ось x_j вектора M за счет перескоков кинетических единиц из d звеньев. Если ввести времена релаксации для цепей в отсутствие поля (2) $\tau_0(\psi)$, то для континуального механизма получим

$$\tau_{x_j}(\psi) = \tau_0(\psi) \frac{\langle M_{x_j}^2(\psi) \rangle_e - \langle M_{x_j}(\psi) \rangle_e^2}{1/3 \langle M^2(\psi) \rangle_0} \quad (19)$$

(значок «0» указывает, что усреднение производится по равновесному ансамблю в отсутствие поля (2)), а для поворотно-изомерного механизма

$$\tau_{x_j}(\psi) = \tau_0(\psi) \frac{[\langle M_{x_j}^2(\psi) \rangle_e - \langle M_{x_j}(\psi) \rangle_e^2] \sum_{(d)} \frac{1}{3} \langle (\Delta M(\psi))_d^2 \rangle_0}{\frac{1}{3} \langle M^2(\psi) \rangle_0 \sum_{(d)} \langle (\Delta M_{x_j}(\psi))_d^2 \rangle_e} \quad (20)$$

Каждому значению ψ отвечает определенное распределение дипольных моментов вдоль цепи [4, 10], при котором возбуждается именно данная мода

$$\mu_p = \mu_0 \exp(ip\psi) \quad (21)$$

Слабое электрическое поле, приложенное вдоль оси x_j к растянутым вдоль оси x_1 длинным цепям с распределением дипольных моментов (21), будет возбуждать «моды» с временами релаксации $\tau_{x_j}(\psi)$. Вектор $M(\psi)$ пропорционален дипольному моменту цепи с распределением дипольных моментов (21). Вклад в уравнение (20) будут вносить только такие перескоки, при которых изменяется проекция M_{x_j} . При $\psi_{\min} = \pi/N \rightarrow 0$ [5] вектор $M(\psi)$ пропорционален вектору длины цепи

$$\frac{\mathbf{h}}{l} = \sum_p \mathbf{e}_p \quad (22)$$

Случаю ψ_{\max} соответствует максимальное время релаксации из набора (14). Если к растянутой вдоль оси x_1 полем (2) цепи приложить дополнительную малую растягивающую силу f_0 вдоль оси x_j , а после достижения равновесия выключить эту силу, то возникшее дополнительное среднее растяжение $\langle \Delta x_j \rangle_e$ будет релаксировать с характерным временем

$$\langle \Delta x_j \rangle_e = \frac{f_0}{kT} [\langle h_{x_j}^2 \rangle_e - \langle h_{x_j} \rangle_e^2] \exp\left(-\frac{t}{\tau_{x_j}\left(\frac{\pi}{N}\right)}\right) \quad (23)$$

Строго говоря, при малом растяжении конечной (хотя бы и длинной) цепи из N звеньев за концы возникает релаксационный спектр, наивероятнейшее время которого (см., например, [11]) $\tau = \tau\left(\frac{\pi}{N}\right)$. В нашем рассмотрении мы заменяем спектр единственным процессом с $\tau_{\text{наивер}} = \tau(\pi/N)$.

При континуальном механизме подвижности

$$\tau_{x_j}\left(\frac{\pi}{N}\right) = \tau_0\left(\frac{\pi}{N}\right) \frac{\langle h_{x_j}^2 \rangle_e - \langle h_{x_j} \rangle_e^2}{\frac{1}{3} \langle h^2 \rangle_0} \quad (24)$$

Для поворотно-изомерного механизма при ψ_{\min} можно ввести по аналогии с [13] понятие эффективного коэффициента диффузии D_{x_j} одного атома скелета цепи вдоль оси x_j , который не зависит от ψ

$$\lambda_{T(x_j)}(\psi) = \frac{4}{kT} (1 - \cos \psi_{\min}) D_{x_j}, \quad (25)$$

где

$$D_{x_j} = \frac{1}{6} \sum_{(d)} \sum_{(\mathbf{e}_1 \dots \mathbf{e}_d)} [w(\mathbf{e}_1 \dots \mathbf{e}_d \rightarrow \mathbf{e}'_1 \dots \mathbf{e}'_d) f_e \times \\ \times (\mathbf{e}_1 \dots \mathbf{e}_d) \sum_{k=p}^d \sum_{p=1}^d (\Delta_k^{(d)}(x_j) \Delta_p^{(d)}(x_j))] \quad (26)$$

величина

$$\Delta_k^{(d)}(x_j) = \sum_{m=1}^k (\mathbf{e}_m - \mathbf{e}_{m'}, \mathbf{x}_j) \quad (27)$$

есть проекция на x_j вектора перемещения k -го атома кинетической единицы из d звеньев при переходе из $(\mathbf{e}_1 \dots \mathbf{e}_d)$ в $(\mathbf{e}'_1 \dots \mathbf{e}'_d)$, а величина $1/w_f$ имеет смысл среднего времени такого перехода. Тогда максимальное время релаксации (запаздывания) для поворотно-изомерного механизма подвижности представляется в виде

$$\tau_{x_j} \left(\frac{\pi}{N} \right) = \tau_0 \left(\frac{\pi}{N} \right) \frac{[\langle h_{x_j}^2 \rangle_e - \langle h_{x_j} \rangle_e^2] D_0}{\frac{1}{3} \langle h^2 \rangle_0 D_{x_j}}, \quad (28)$$

где D_0 — эффективный коэффициент диффузии одного атома нерастянутой цепи, введенный в [13].

В общем случае для расчета $\tau(\psi)$ необходим детальный анализ кинетических единиц, возможных в цепи, и вычисление соответствующих средних $\langle M_{x_j}^2(\psi) \rangle_e$ и $\langle M_{x_j}(\psi) \rangle_e$ для конкретных моделей. Однако для анализа случая дополнительного малого растяжения за концы, т. е. для $\psi = \psi_{\text{макс}}$, можно использовать некоторые общие соотношения. Для цепи, растягиваемой за концы силой f вдоль оси x_1 , можно получить, используя результаты [12]

$$\langle h_{x_j}^2 \rangle_e - \langle h_{x_j} \rangle_e^2 = \frac{\langle h^2 \rangle_0}{3} + b_j \frac{\kappa^2}{10} \left[\langle h^4 \rangle_0 - \frac{5}{3} \langle h^2 \rangle_0^2 \right] + \dots, \quad (29)$$

где

$$\kappa = \frac{f}{kT}; \quad b_j = \begin{cases} 1 & j = 1 \\ \frac{1}{3} & j = 2, 3 \end{cases}$$

(в выражении (29) пренебрегаем членами $\sim \kappa^n$, $n > 2$). Оценка второго «негауссова» члена в уравнении (29) возможна на основе расчетов $\langle h^4 \rangle_0$ и $\langle h^2 \rangle_0$, например, для модели персистентной цепи [14]. Тогда времена релаксации для континуального механизма внутримолекулярной подвижности

$$\tau_{\text{макс}, x_j} \approx \tau_0, \text{ макс} = \left(1 - \frac{22}{15} b_j (\kappa a)^2 + \dots \right) \quad (30)$$

убывают с ростом растягивающей силы f тем быстрее, чем больше персистентная длина цепи a , т. е. чем больше термодинамическая жесткость цепи. Для поворотно-изомерного механизма зависимость $\tau_{\text{макс}, x_j}$ от f определяется, кроме статистического фактора (29), также кинетическим множителем D_{x_j} , который зависит от модели цепи и типов кинетических единиц в ней. Изучение зависимостей D_{x_j} от растяжения для конкретных моделей цепи должно быть, по нашему мнению, следующим шагом в решении задачи, поставленной в настоящей работе.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Bareš, Kolloid. Z. und Z. für Polymere, 239, 552, 1970.
2. Т. Н. Хазанович, Механика полимеров, 1969, 980.
3. F. A. Johnson, J. C. Radon, Engng Fracture Mech., 4, 555, 1972.
4. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Синтез, структура и свойства полимеров. Труды XV научной конференции ИВС, «Наука», 1970.

5. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., A11, 2401, 1969.
 6. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., A12, 2263, 1970.
 7. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Физика твердого тела, 11, 1717, 1969.
 8. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Механизмы релаксационных явлений в твердых телах, «Наука», 1972, стр. 220.
 9. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 283.
 10. Ю. Я. Готлиб, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 263.
 11. J. D. Ferry, Viscoelastic properties of polymers, New York – London, 1970.
 12. M. B. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
 13. K. Iwata, J. Chem. Phys., 54, 12, 1971.
 14. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964, стр. 191.
-