

УДК 541.64:539.3

**К ТЕОРИИ СПЕКТРА УПРУГОГО ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ
АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Н. И. Малинин

Предложена теория спектра упругого последействия (запаздывания) аморфного полимера, построенная на основе концепции о том, что запаздывание происходит в результате актов переброса под действием флуктуаций теплового движения сегментов различной длины. Получены формулы, описывающие функции распределения времен упругого последействия аморфных полимеров для некоторых конкретных зависимостей вязкости полимера от его молекулярной массы.

Известные молекулярно-кинетические теории релаксационных спектров аморфных полимеров исходят, как правило, из простых гипотез. Для получения конкретных результатов обычно применяется весьма сложный математический аппарат, высокая точность которого не соответствует приближенному характеру исходных гипотез. Излагаемая ниже теория спектра упругого последействия аморфных полимеров также основывается на весьма простых исходных гипотезах.

В кинетической теории упругости аморфных полимеров обычно пре-небрегают ограничениями, накладываемыми валентными углами, и рассматривают задачи об идеализированной цепи со звеньями равной длины, соединенными в отсутствие поля напряжений совершенно беспорядочно [1]. Учет ограничений, вносимых валентными углами, сводится к введению поправочного коэффициента; эти вопросы здесь не рассматриваются. Представление о совершенно беспорядочном соединении надо понимать как в смысле полной независимости направления в пространстве любой данной связи в цепи от направления соседних связей, так и в смысле равновероятности всех направлений. Так, если звенья рассматривать как векторы, направленные из точки 0, то концы их будут равномерно распределены по всей поверхности сферы с центром 0.

Соединение звеньев между собой определяет конформацию макромолекулы в этих условиях.

Полимер представляет собой смесь поворотных изомеров [2], при этом и в отсутствие напряжений в высокоэластическом состоянии полимера одна конформация может переходить в другую при условии, что исходная и конечная конформации равновероятны.

При наложении, например, внешнего растягивающего напряжения, конформации макромолекул изменяются, они становятся более вытянутыми в направлении действующей силы. Вытяжка происходит до тех пор, пока внешние силы не уравновешиваются внутренними силами энтропийной упругости полимера. Переход от начальной неравновесной конформации к конечной, отвечающей условиям равновесия, происходит в результате актов внутреннего вращения некоторых частей (сегментов) молекул полимера вокруг одинарных связей. Как показали Готлиб и Волькенштейн [3], независимый поворот одной части макромолекулы относительно другой невероятен, так как он требует значительной затраты энергии

на перемещение длинного «хвоста» макромолекулы, описывающего дугу при движении его в среде, занятой полимером. Напротив, небольшие части молекулы могут изменить свою форму независимо от соседей, так как повороты около одних связей компенсируются поворотами около других, и «хвосты» молекул остаются неподвижными.

Соответствующие акты внутреннего вращения для одномерной модели цепи молекулы полимера (см., например, [2]) можно представить себе так, как изображено на рис. 1. На рис. 1 представлена одномерная модель части макромолекулы, звенья изображаются в виде черточек между двумя точками, фиксирующими концы звена. Представим себе, что в недеформированном состоянии макромолекула была в достаточной мере свернута (рис. 1, а). Переход от свернутой конформации к более растянутой

Рис. 1. Схема переброса сегмента макромолекулярной цепи для одномерной модели цепи (а), переход короткого сегмента (б) и более длинного сегмента (в, г)

Рис. 2. Механическая модель аморфного полимера

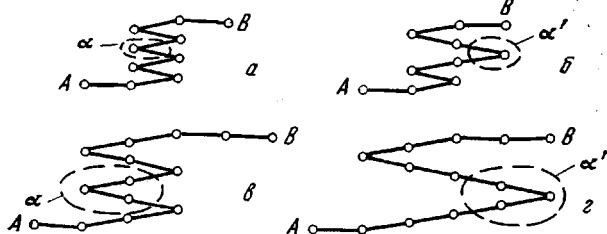


Рис. 1

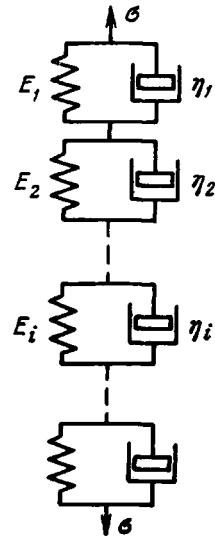


Рис. 2

можно схематически представить себе в виде совокупности актов вращения (рис. 1, а, б). Звенья, обозначенные на рис. 1, а буквой α , повернулись на 180° вокруг оси, представленной штрих-пунктирной линией, и заняли положение, как на рис. 1, б. Однократный акт поворота (рис. 1, а, б) еще не приведет к раздвижению концов цепи (а также концов А и В рассматриваемого участка цепи), однако множество таких актов может привести и к раздвижению концов цепи и концов ее отдельных участков.

При переходе группы α (рис. 1, а) в положение α' (рис. 1, б) преодолевается энергетический барьер, вследствие этого переход происходит не сразу после изменения нагрузки, а с некоторым запаздыванием.

На рис. 1, а, б представлен поворот группы минимального объема (по-видимому, состоящей из двух звеньев). Изменение конформации макромолекул может происходить и в результате внутреннего вращения групп большего объема (рис. 1, в, г), когда поворот осуществляется группой, состоящей из четырех звеньев. Очевидно, что чем больше объем совершающей поворот группы, тем большее величина энергетического барьера, препятствующего этому вращению, и тем большее время запаздывания.

Вязкоупругие свойства аморфного полимера в линейной области, таким образом, описываются моделью (рис. 2), представляющей собой последовательное соединение групп Фойгта. Каждая группа, состоящая из пружины жесткостью E_i и вязкого элемента вязкостью η_i , связана с поворотом набора звеньев определенного объема, как на рис. 1. Пусть этот объем количественно характеризуется молекулярной массой m_i . Группы Фойгта расположим в порядке возрастания молекулярных масс.

Для дальнейшего рассмотрения сформулируем следующие гипотезы.

1. Вязкость η_i связана с молекулярной массой набора звеньев m_i той же зависимостью, что и вязкость $\eta = f(m)$ стационарного ньютона течения полимера в функции его молекулярной массы m , т. е.

$$\eta_i = K_\eta f(m_i), \quad (1)$$

где K_η – постоянная.

2. Время упругого последействия τ_i связано с молекулярной массой m_i такой же зависимостью, как и зависимость вязкости от молекулярной массы. По аналогии с уравнением (1), можем записать

$$\tau_i = K_\tau f(m_i), \quad (2)$$

где K_τ – постоянная.

Из уравнений (1) и (2) следует, что податливость I_i группы Фойгта модели на рис. 2 есть постоянная величина

$$I_i = 1/E_i = K_\tau/K_\eta = \text{const} \quad (3)$$

3. Разность Δm_i молекулярных масс наборов звеньев, соответствующих двум смежным группам Фойгта в модели на рис. 2, ничтожно мала по сравнению с молекулярной массой полимера M , так что для Δm_i допустим анализ бесконечно малых. При этом зависимости (1) и (2) можно записать в виде

$$\eta = K_\eta f(m), \quad \tau = K_\tau f(m), \quad (4)$$

а вместо соотношения (3) записать

$$I(m) dm = \frac{K_\tau}{K_\eta} dm = \text{const} dm \quad (5)$$

Соотношение (5) впервые было получено Алфреем [4], который рассматривал процесс упругого последействия как диффузию молекулярных сегментов. При этом Алфреем были использованы гипотезы, отличные от тех, что приняты в настоящей работе.

4. Коэффициент Пуассона считаем равным $1/2$, и зависимость между модулем Юнга E и модулем сдвига G полимера принимаем в виде $E=3G$.

5. В условиях равновесия удовлетворяется соотношение теории кинетической упругости каучука в виде

$$G = \frac{1}{3} E = \frac{\rho RT}{M_*}, \quad (6)$$

где ρ – плотность полимера, M_* – молекулярная масса, отвечающая контурной длине цепей между узлами сетки (для спирального полимера узлы созданы точками вулканизации, для линейного полимера – точками запутывания цепи, а также областями, где проявляются сильные межмолекулярные взаимодействия).

6. Максимальная молекулярная масса сегмента, у которого еще проявляются эффекты запаздывания, равна M_* .

Из соотношения (5) с учетом гипотез 5 и 6 имеем

$$\int_0^{M_*} I_m dm = \frac{K_\tau}{K_\eta} M_* = \frac{1}{3} \frac{M_*}{\rho RT},$$

откуда

$$K_\tau = \frac{1}{3} \frac{K_n}{\rho R T} \quad (7)$$

В соответствии с соотношением (5) на основе зависимости, связывающей m и τ , можно получить функцию распределения времен запаздывания. Если связь между временем τ и m принять, как это делал Алфрей [4], в виде соотношения Флори, то из уравнения (5) можно легко установить спектр времен релаксации $L(\ln \tau)$ в виде прямоугольного треугольника. Однако, как отмечал ряд исследователей, соотношение Флори применимо лишь для полимер-гомологоев небольшого молекулярного веса. В более широком интервале молекулярных масс для функции $\eta = f(m)$ применима степенная зависимость, так что первую из формул (4) можно записать в виде

$$\eta = K_n m^n, \quad (8)$$

где n — параметр.

Используя зависимость (8), а также вторую формулу (4), правая часть которой также представляет собой степенную функцию, вытекающую из этой формулы связь между $d\tau$ и dm , переходя в формуле (5) от переменной m к переменной τ и выражая в соответствии с выражением (7) K_τ через K_n , имеем формулу

$$I(\tau) d\tau = \frac{3^{\frac{n-1}{n}} \rho^{\frac{n-1}{n}} R^{\frac{n-1}{n}} T^{\frac{n-1}{n}}}{K_n^{2n-1/n}} \cdot \frac{d\tau}{\tau^{\frac{n-1}{n}}}, \quad (9)$$

справедливую в пределах $0 < \tau < \tau_{\max}$ (точнее $\tau_{\min} < \tau < \tau_{\max}$, где $\tau_{\min} = k_\tau m_0^n$, m_0 — минимальная молекулярная масса сегмента, совершающего акт переброса как на рис. 1, $\tau_{\max} = k_\tau M^n$). При $\tau > \tau_{\max} I(\tau) = 0$.

Чаще, чем $I(\tau)$ используется спектр $L(\ln \tau)$ [4, 5]. Между функциями I и L существует зависимость $L = \tau I$. Из соотношения (9) с учетом этой зависимости имеем

$$L(\tau) = \frac{3^{\frac{n-1}{n}} \rho^{\frac{n-1}{n}} R^{\frac{n-1}{n}} T^{\frac{n-1}{n}}}{K_n^{2n-1/n}} \tau^{\frac{1}{n}}. \quad (10)$$

При $\tau > \tau_{\max} L(\tau) = 0$.

Все величины, входящие в формулы (9) и (10), за исключением K_n , имеют ясный физический смысл. Константа K_n подлежит определению из эксперимента.

В значительном интервале молекулярных весов $n=2$ [5]. Из выражения (10) видно, что при этом $L(\tau)$ пропорционально $\sqrt{\tau}$. Прямая пропорциональная зависимость между L и $\sqrt{\tau}$ имеет место для ряда полимеров [5, 6].

Если брать более широкий интервал молекулярных весов, то зависимость в виде степенной функции оказывается справедливой лишь в ограниченных пределах, начиная от малых m (от некоторой массы m_{\min} , в первом приближении можно m_{\min} считать пренебрежимо малой величиной) вплоть до массы M_0 . При $m > M_0$ вязкость не зависит от m , что вполне соответствует концепции Эйринга о сегментарном характере вязкого течения полимеров (см., например, [7]). При этом из выражения (4)

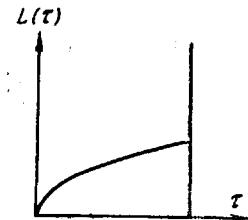


Рис. 3. Спектр упругого последействия (запаздывания) аморфного полимера большого молекулярного веса

имеем, что при $M > m > M_0$, $\tau = k_\eta f(M_0) = \text{const}$, из уравнения (5) вытекает, что времени τ_{\max} в спектре $I(\tau)$ соответствует линия, так что в окрестности точки τ_{\max} функция $I(\tau)$ имеет вид

$$I(\tau) = \frac{K_\tau}{K_\eta} (M_* - M_0) \delta(\tau_{\max}), \quad (11).$$

где δ — дельта-функция Дирака (рис. 3).

Институт механики при Московском
государственном университете

Поступила в редакцию
9 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. *L. Трелоар*, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
 2. *M. B. Волькенштейн*, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
 3. *Ю. Я. Гоглиб, М. В. Волькенштейн*, Ж. техн. физики, 23, 1936, 1953.
 4. *T. Алфрей*, Механические свойства высокополимеров, Изд-во иностр. лит., 1952.
 5. *Дж. Ферри*, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
 6. *A. Тобольский*, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
 7. *B. A. Каргин, Г. Л. Слонимский*, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во МГУ, 1960.
-