

УДК 541.64:532.135

## НЬЮТОНОВСКОЕ С НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ КАК РАЗВИТИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДИСЛОКАЦИЙ

*B. Хольцмюллер*

Рассмотрены возможности использования ЯМР-спектроскопии для оценки природы молекулярной подвижности в полимерах при реализации ньютоновского и неニュтоновского течения.

Вязкоупругие свойства полимеров во многом определяются их молекуларной подвижностью.

При деформации полимеров может происходить мгновенное изменение расстояния между атомами и наступающие одновременно деформации валентных углов. Такие деформации называются чисто упругими. Вместо наблюдающихся у металлов значений модулей в пределах 5000—

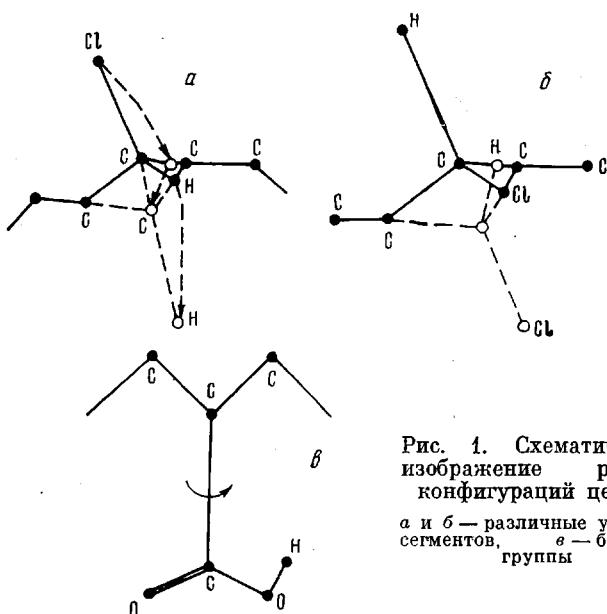


Рис. 1. Схематическое изображение различных конфигураций цепей:  
а и б — различные участки сегментов, в — боковые группы

20 000 кГ/мм<sup>2</sup> здесь встречаются численные значения в пределах 200—1000 кГ/мм<sup>2</sup>.

Выше температуры стеклования дополнительно происходят перемещения сегментов концевых и боковых групп. В отличие от предыдущего случая эти процессы вследствие взаимодействия фононов с элементами решетки происходят не мгновенно. При этом в высокоэластической или вязкоупругой областях сохраняется основная структура (сетка зацеплений), определяющая внешнюю форму материала. Обратимые дислокации

расширяют возможность упругого деформирования полимеров до значений удлинения 800 %, что связано с ориентацией молекул или деформацией сеток.

Наконец, может происходить разрушение временной сетки зацеплений у несшитых систем вскоре после начала деформации с образованием новой. Это характерно для области течения. Каждая полная деформация содержит все эти три типа деформации.

Рассмотрим частицу А (сегмент, боковая группа) (рис. 1), возможные положения которой относительно второй частицы (В) определяются независимой от температуры энергией химической связи  $\Delta U$ . Частица А вследствие стохастических взаимодействий с вероятностью, пропорциональной  $-e^{-\Delta U/kT}$ , переходит из положения 1 в положение 2 и обратно. Это справедливо при условии, что при независимых тепловых колебаниях частиц А и В энергия активации  $\Delta U$  не изменяется. Каждая дислокация образуется в результате термического взаимодействия не менее двух частиц. Сначала на основании атомных сил притяжения и отталкивания определяется необходимый потенциальный барьер  $\Delta U$  (или  $\Delta U \pm A$  при воздействии внешних сил) (рис. 2). Энергия, необходимая для преодоления этого потенциального барьера, может быть передана совместными тепловыми колебаниями участвующих частиц.

Так, например, возможно, что частица, препятствующая переносу движения, отклонится в сторону, а при этом соседняя частица почти беспрепятственно сможет пройти через образующуюся «дырку». Если потенциальное поле создается взаимодействием только двух частиц ( $U_1$  — «термический» вклад первой, а  $U - U_1$  — второй частиц), то для дислокации можно записать  $U = U_1 + (U - U_1)$ . Значения времен оседлости в двух возможных положениях в среднем одинаковы и составляют

$$t_{cp} = 1/v_{th} \exp(\Delta U/kT) \quad (1)$$

или

$$t_i/t_2 = \exp[(U_i - U_k)/kT], \quad (2)$$

если положения имеют различную энергию  $U_i$  и  $U_k$  ( $v_{th}$  — частота тепловых колебаний  $10^{13}$  Гц).

Отклонения от состояния термодинамического равновесия, зависящие от времени перераспределения, наступают в следующих случаях: 1) когда первоначальное число заполнения  $Z$ , например левых потенциальных ям выше, чем при равновесии, что может достигаться созданием постоянного дополнительного потока достаточно большого числа частиц (здесь имеется в виду направленная диффузия); 2) когда вследствие воздействия внешних напряжений сдвига, электрических и магнитных полей происходит суперпозиция значений энергии  $U_i$  с дополнительным количеством энергии  $A$ . Следует отметить, что не все частицы  $Z_0$  в единице площади участвуют в такой дислокации. Обозначим зависящую от температуры долю частиц через  $\alpha_{rev}$ . Для дислокаций, образующихся за время  $dt$ , можно записать следующее дифференциальное уравнение:

$$dZ_1 = v_{th} \exp[-(\Delta U_i - A)/kT] \left( \frac{\alpha_{rev} Z_0}{2} - Z_1 \right) - \\ - \exp[-(\Delta U + A)/kT] \left( \frac{\alpha_{rev} Z_0}{2} + Z_1 \right) dt$$

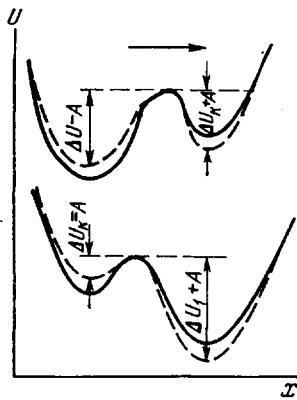


Рис. 2. Схематическое изображение потенциальных кривых, характеризующих перескоки частиц справа налево и слева направо

или

$$dZ_1 = dt v_{th} \exp(-\Delta U/kT) [\alpha_{rev} - Z_0 \operatorname{sh}(A/kT) - 2Z_1 \operatorname{ch}(A/kT)] \quad (3)$$

Если  $A$  не зависит от времени [ $A \neq f(t)$ ], то решение можно получить в виде

$$\begin{aligned} \ln[Z_1 2 \operatorname{ch}(A/kT) - \alpha_{rev} Z_0 \operatorname{sh}(A/kT)] &= \\ &= -2t v_{th} \exp[-\Delta U/kT] \operatorname{ch}(A/kT) + \text{const} \end{aligned}$$

или

$$Z_1 = Z_\infty (1 - \exp(-t/\tau)), \quad (4)$$

где

$$Z_\infty = \frac{\alpha_{rev} - Z_0}{2} \operatorname{th}(A/kT) \text{ и } \tau = \exp(\Delta U/kT) 2 v_{th} \operatorname{ch}(A/kT) \quad (4a)$$

К этим обратимым дислокациям добавляются еще  $Z_2$  необратимых дис-

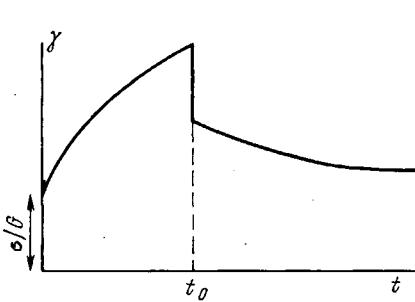


Рис. 3

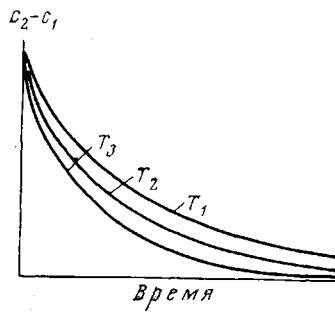


Рис. 4

Рис. 3. Кривые прямого и обратного последействия (кривые ползучести и разгрузки)

Рис. 4. Кривые самодиффузии при разных температурах

локаций. Таким образом следует записать еще одно дифференциальное уравнение, которое имеет вид

$$dZ_2 = (Z_0/2) \alpha_{irr} v_{th} [\exp[-(\Delta U - A)/kT] - \exp[-(\Delta U + A/kT)] dt,$$

и его решение, которое можно получить в виде

$$Z_2 = (Z_0/2) \alpha_{irr} v_{th} \exp(-\Delta U/kT) \operatorname{sh}(A/kT) \cdot t. \quad (5)$$

Деформация сдвига  $\gamma$  (рис. 3) состоит из чисто упругой доли  $\gamma_0 = \sigma/G$ ; высокоэластической  $\gamma_1 = Z_1/Z_0 \cdot b/a$  и вязкой долей  $\gamma_2 = Z_2/Z_0 \cdot b/a$ .

Здесь  $a$  — среднее расстояние между смещающимися друг относительно друга слоями,  $b$  — среднее перемещение каждой подвижной частицы на дислокацию,  $\sigma$  — действующее напряжение сдвига,  $G$  — модуль сдвига.

Отсюда, деформация сдвига будет равна

$$\begin{aligned} \gamma = \gamma_0 + \gamma_1 + \gamma_2 &= \sigma/G + Z_\infty/Z_0 \cdot b/a [1 - \exp(-t/\tau)] + \\ &+ (\alpha_{irr}/2 \cdot v_{th} \operatorname{sh}(A/kT)) \exp(\Delta U/kT) t \end{aligned} \quad (6)$$

Если время эксперимента достаточно велико, высокоеэластической составляющей деформации можно пренебречь; тогда

$$\frac{d\gamma}{dt} = \alpha_{irr}/2 \cdot v_{th} \exp(-\Delta U/kT) \operatorname{sh}(A/kT),$$

а вязкость

$$\eta = \sigma / \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\sigma \cdot \exp(\Delta U/kT)}{\alpha_{irr}/2 \cdot v_{th} \operatorname{sh}(A/kT)} \quad (7)$$

При снятии напряжения (рис. 3) сначала происходит непосредственное упругое восстановление ( $\gamma_{\text{час}} = -\sigma/G$ ), а затем вязкоупругое последействие по уравнению

$$\frac{dy}{dt} = v_{\text{th}} \exp(-\Delta U/kT) [(Z_0/2 + Z_\infty - Z) - (Z_0/2 - Z_\infty + Z)], \quad (8)$$

где  $Z$  определяется как  $Z = Z_\infty [1 - e^{-2v_{\text{th}} \exp(-\Delta U/kT) \cdot t}]$ , а деформация последействия, характеризующаяся временем релаксации  $\tau_2 = \exp(\Delta U/kT)/2v_{\text{th}}$ , несколько больше, чем при нагрузке.

Эти же соображения относятся и к диффузионным процессам. Если имеется разность концентрации  $(c_2 - c_1)/\alpha$ , а концентрация  $c$  измеряется в частицах на объемную единицу, тогда перед разделительной перегородкой толщиной  $b$  (ширина дислокации) на величину  $\Delta S_c = (c_2 - c_1)b/d$  плотность частиц будет больше. На единицу площади это будет составлять  $\Delta S_c \cdot b$  частиц. Действительно

$$Z = (c_2 - c_1)b/d,$$

а

$$dZ_2 = -v_{\text{th}} \exp(-\Delta U/kT) [(\alpha_{\text{рев}} Z_0/2 + Z) - (\alpha_{\text{рев}} Z_0/2 - Z)] dt$$

(здесь  $Z$  и  $dZ$  противоположно направлены). Решение этого уравнения будет иметь вид (рис. 4)

$$c_2 - c_1 = (c_{2a} - c_{1a}) \cdot e^{-2v_{\text{th}} \exp(-\Delta U/kT) \cdot t}$$

При этом первоначальные значения концентрации  $c_{2a}$  и  $c_{1a}$  определяются из уравнения

$$Z_a = (c_{2a} - c_{1a}) \cdot b^2/d$$

Если разность концентрации поддерживается постоянной, то возникает диффузионный поток

$$\frac{dz}{dt} = -2v_{\text{th}} (c_2 - c_1) b^2/d \exp(-\Delta U/kT)$$

или

$$I = -D \frac{dc}{dx} b^2 c \frac{c_2 - c_1}{d} = \frac{dc}{dx} \quad \text{и} \quad D = -2v_{\text{th}} \exp(-\Delta U/kT)$$

Если внешнюю нагрузку  $A$  можно представить в виде периодической функции

$$A = A_0 e^{j\omega t},$$

то можно записать следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{dZ}{dt} = v_{\text{th}} \exp(-\Delta U/kT) \left[ \alpha_{\text{рев}} Z_0 \operatorname{sh} A_0 \frac{e^{j\omega t}}{kT} - 2 \operatorname{zch} A_0 \frac{e^{j\omega t}}{kT} \right]$$

или

$$\frac{dz}{dt} = Q(t) + ZP(t),$$

где

$$Q(t) = v_{\text{th}} \exp(-\Delta U/kT) \alpha_{\text{рев}} Z_0 \operatorname{sh}(A_0 e^{j\omega t}/kT)$$

и

$$P(t) = -2v_{\text{th}} \exp(-\Delta U/kT) \operatorname{ch}(A_0 e^{j\omega t}/kT)$$

Решение записывается в виде соотношения Лагранжа

$$Z = \left[ \int Q(t) \bar{e}^{\int P(t) dt} \cdot dt + \text{const} \right] \exp \int P(t) dt$$

Если  $A_0 \ll T$ , то

$$\frac{dz}{dt} = v_{th} \exp(-\Delta U/kT) \left[ \frac{\alpha_{rev} Z_0}{kT} \cdot A_0 e^{j\omega t} - 2z \right],$$

где

$$Z = \frac{A_0 Z_0 \alpha_{rev}}{2kT} \cdot \frac{e^{j\omega t}}{1 + j\omega\tau} \quad \text{и} \quad \tau = \frac{1}{2v_{th}} \exp(\Delta U/kT)$$

Приведенные выше уравнения содержат некоторые величины, зависящие от температуры, внешнего напряжения  $\sigma$  и межмолекулярного силового взаимодействия  $\Delta U$ ,  $\alpha_{rev}$  и  $\alpha_{irr}$  — доля подвижных сегментов и боковых групп,  $A$  — изменение минимума потенциалов вследствие механической или электрической нагрузки;  $\tau_i$  — время релаксации для различных значений  $\Delta U_i$ .

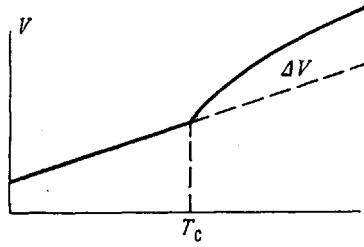


Рис. 5

Рис. 5. Кривые объемного расширения

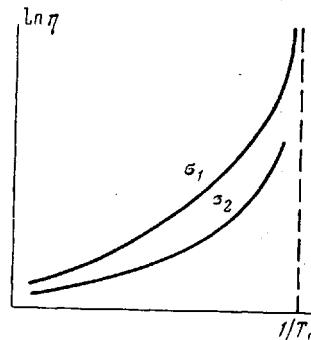


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость вязкости от обратной температуры при различных сдвиговых напряжениях

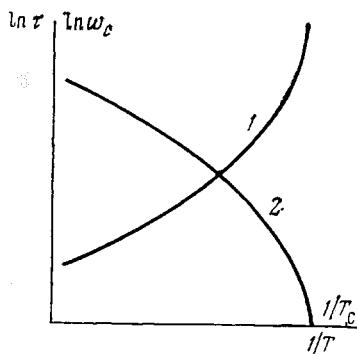


Рис. 7

Рис. 7. Температурная зависимость времени релаксации  $\tau$  (1) и частоты максимума механических потерь  $\omega_c$  (2)

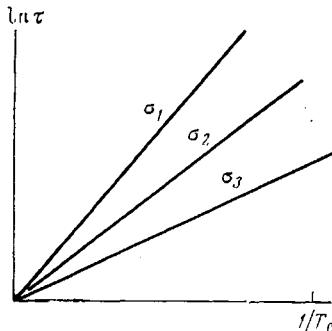


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость логарифма времени релаксации от обратной температуры при высоких напряжениях ( $\sigma_3 > \sigma_2 > \sigma_1$ )

$\alpha_{rev}$ , характеризующиеся местами сцепления, и  $\alpha_{irr}$  тех частиц, которые после перегруппировки не возвращаются в исходное положение, отсутствуют ниже температуры стеклования  $T_c$  (идеальный случай) ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ). Расчет увеличения объема при нагревании выше  $T_c$  можно провести следующим образом:  $\Delta V = V_{T_c} \{1 - \exp[-\Delta\alpha(T - T_c)]\}$  или  $\Delta V = V_{T_c} \Delta\alpha(T - T_c)$

(рис. 5), где  $V_{T_c}$  – объем при температуре стеклования;  $\Delta\alpha$  – увеличение коэффициента термического расширения; величину  $\Delta V$  часто называют свободным объемом. Для  $\alpha$  подвижных единиц составляет примерно  $\Delta V/V$ , так что  $\alpha_{rev}$  или  $\alpha_{irr} = [1 - \exp(-\Delta\alpha(T - T_c))]$ .

Следовательно, на  $m=1/\alpha$  неподвижных частиц приходится одна подвижная частица

$$\frac{1}{\alpha} = m = \frac{1}{1 - \exp(-\Delta\alpha[T - T_c])},$$

где  $m=1$  для  $T \gg T_c$  (все частицы подвижные) и  $m=\infty$  для  $T \leq T_c$ .

Работа упругой деформации  $2A$  на дислокацию равна произведению внешнего напряжения сдвига  $\sigma_a$ , ширины дислокации  $b$  и поперечного сечения  $a^2$ :  $A = \frac{1}{2}\sigma_a \cdot a^2 b$  или  $A = \sigma_a \cdot a^2 / 2$ . Эту работу можно рассчитать также, зная величину упругой деформации  $b$  и путь, на котором она была приложена  $m \cdot b$  (по расстоянию между двумя молекулами, участвующими в дислокации)  $\sigma_a^2 \cdot m \cdot a^2 b / 2G = (\sigma + \Delta\sigma)^2 m \cdot a^2 b / 2G \approx \sigma \cdot \Delta\sigma m \cdot a^2 b / G$ , или при использовании уравнений  $\Delta\sigma/G = b/m b$ ,  $2A = \sigma_a \cdot a^2 b$ .

Несложно показать, что для  $\sigma \geq 10^4$  дин/см<sup>2</sup> эти приближения недопустимы

$$\operatorname{sh}(A/kT) = A/kT \text{ и } \operatorname{ch} A/kT \approx 1$$

Тогда для определения вязкости можно использовать уравнение (рис. 6)

$$\eta = \frac{2\sigma \exp(\Delta U/kT)}{v_{th}(1 - \exp[-\Delta\alpha(T - T_c)])(\operatorname{sh}(\sigma a^2 b/kT))} \quad (10)$$

В случае, когда  $\sigma(a^2 b) \ll kT$  и  $\Delta\alpha(T - T_c) \ll 1$  получим

$$\eta = \frac{2kT \exp(\Delta U/kT)}{v_{th} a^2 b \Delta\alpha(T - T_c)}$$

или

$$\ln \eta = \varphi_1 + \Delta U/kT - \ln(1 - T_c/T),$$

когда  $T > T_c$ .

Для течения процесса получим

$$M = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} 2\pi r^2 b$$

$$\eta = \frac{M \exp(\Delta U/kT)}{\pi r^2 l v_{th} (1 - \exp[-\Delta\alpha(T - T_c)]) \operatorname{sh} \frac{Ma^2 b}{2\pi r^2 l \cdot kT}}$$

Для небольших значений  $M$

$$\eta = \frac{2kT \cdot \exp(\Delta U/kT)}{v_{th} a^2 b (1 - \exp[-\alpha(T - T_c)])}$$

Следует сделать еще некоторые замечания о температурной зависимости времени релаксации. По формуле (4а) ожидается экспоненциальная зависимость от  $1/T$ . Это вполне возможно, так как в результате отдельных перемещений макромолекул возможно также вращение боковых групп. Так что при низких температурах графическая зависимость  $\ln \tau$  или  $\ln \omega_c$  от  $1/T$  ( $\omega_c = 1/\tau$ ) является прямой, в то время как при высоких температурах имеется характерная кривизна (рис. 7), которая указывает на меньшие значения энергии активации  $\Delta U$  или требует введения специальной температурной зависимости  $\Delta U(T)$ . Но, по предложению,  $\Delta U$  являются

потенциальными барьерами, определяемыми силами химической связи, которые включают в себя зависимость от температуры. Относительно рассмотренной здесь области  $\alpha$ -релаксации дело не в отдельных дислокациях, а в связанных между собой перемещениях. Если через цепь протекает  $m$  дислокаций, которые в каждом случае делают возможным отдельное перемещение, то приближенно можно получить следующее выражение:

$$\tau^k \approx m\tau = \frac{1}{\alpha} \tau = \frac{\exp \Delta U/kT}{2v_{th} \operatorname{ch}(A/kT)(1 - \exp[\Delta\alpha(T - T_c)])} \quad (11)$$

Времена релаксации вблизи температур стеклования значительно увеличиваются (для  $T \gg T_c$  можно пренебречь поправкой). Зависимость  $\Delta U$  от нагрузки  $A$  очень сильная, однако в первом приближении ее можно выразить через  $\exp(A/2kT)$ .

Тогда

$$\tau = c_2 \exp\left(\frac{\Delta U}{kT} - \frac{A}{kT}\right) = c_2 \exp[(\Delta U - \sigma c_3)/kT] \quad (12)$$

Данная формула совпадает с формулой для определения долговечности пластмасс, найденная рядом авторов. Логарифмируя, получим

$$\lg \tau = \frac{\Delta U - \sigma c_3}{kT} + c_2,$$

что соответствует прямой в координатах  $\ln \tau - 1/T$ , при этом, чем больше нагрузка, тем меньше наклон прямых (рис. 8). Если мы имеем  $A = \text{const } \sigma$ , то на диаграмме  $\lg \tau - \sigma$  эти прямые при низких температурах более круглые, чем при высоких.

В заключение следует указать на то, что можно определить величины  $\Delta U$ , используя метод высокочастотной спектроскопии — ЯМР. В том случае, когда частота дислокаций  $\omega = 4\pi v_{th} \exp(-\Delta U/kT)$  совпадает с частотой ядерного резонанса  $\omega_{rev} = g \cdot \mu_h H_0/h$ , наблюдается характерное сужение полос.

Таким образом, исследования, проведенные с использованием ЯМР, являются существенным дополнением при изучении молекулярной подвижности в полимерах.

Лейпцигский университет  
ГДР

Поступила в редакцию  
23 XII 1971