

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Ю. С. Середа, С. А. Аржаков*

Наличие упорядоченности в полимерных стеклах в настоящее время является общизвестным фактом. Однако трудности в оценке степени и характера упорядоченности привели к созданию гипотетических моделей надмолекулярной структуры стеклообразных полимеров, в той или иной мере объясняющих экспериментальные данные [1—3]. Еще более сложная задача — определение связи между элементами структуры и физико-механическими свойствами полимерных тел. Эта проблема до сих пор остается одной из фундаментальных в науке о полимерах.

В работе [4] приведены данные о зависимости величины восстановления образца ПММА от степени его сжатия в цилиндрической пресс-форме при 293° К. Суть эксперимента сводилась к определению ряда величин равновесной деформации при заданных значениях давления. Факт равновесной деформации проверялся по постоянству высоты образца в результате длительной выдержки при фиксированном давлении. Особенностью полученной кривой является ступенчатый характер зависимости, связанный, по мнению авторов, с гетерогенностью структуры полимера, причем отдельные элементы структурных образований имеют различные модули сжатия, в результате чего наблюдается их последовательное вовлечение в процесс деформации.

В предлагаемой работе предпринята попытка определить границы вовлечения отдельных групп структурных образований в процесс деформации при действии на полимер механического поля. Полагая, что каждая точка поверхности исследуемого образца при отсутствии механического поля находится в контакте с внутренней поверхностью несжимаемой цилиндрической пресс-формы, рассмотрим процессы, происходящие в образце при сжатии. Если скорость изменения усилия, приложенного к образцу, является сколь угодно малой, то процесс такой деформации можно считать изотермическим и равновесным в любой момент времени. Тогда в соответствии с теоремой Больцмана относительную деформацию можно рассматривать как разность между двумя равновесными состояниями, отнесенными к исходному равновесному состоянию. Следовательно,

$$(\Delta h/h)_p = \sum_{i=1}^n A_i (1 - e^{-U_i/kT}), \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура;  $(\Delta h/h)_p$  — относительная деформация цилиндрического образца высотой  $h$  при действии давления  $P$ , направленного вдоль образующей цилиндра;  $U_i$  — энергия активации процесса деформации структурных элементов  $i$ -го типа при давлении  $P$  (в дальнейшем — энергия активации).

Из уравнения (1) видно, что  $A_i$  представляет собой относительную деформацию структурных образований  $i$ -го типа, пропорциональную функции распределения проекций этих образований на направление усилия.

Если исследуемый образец аморфного полимера состоит из  $n$  типов структурных образований, то они должны различаться и значениями границ интервалов энергий активации. В пределах каждого  $i$ -го интервала, согласно принципу равного распределения энергии, вероятность взаимодействия внешнего усилия с отдельным структурным образованием  $i$ -го типа является постоянной величиной. Поэтому

$$A_i = \begin{cases} A_i & \text{при } (P_i)_{\min} \leq P \leq (P_i)_{\max} \\ 0 & \text{при } (P_i)_{\min} > P \end{cases} \quad (2)$$

Здесь  $(P_i)_{\min}$  — наименьшее значение величины внешнего усилия, при котором энергия активации структурных образований  $i$ -го типа не равна нулю;  $(P_i)_{\max}$  — наименьшее значение усилия, при котором исчерпываются все степени свободы деформации структурных образований  $i$ -го типа.

В соответствии с изложенным для решения задачи по определению границ интервалов энергий активации для различных типов структурных образований существенно выполнение следующих условий:

$$0 = (P_1)_{\min} < (P_2)_{\min} < \dots < (P_n)_{\min} \quad (3)$$

$$A_i (1 - e^{-U_i/kT}) = A_i \text{ при } P \geq (P_i)_{\max} \quad (4)$$

$$\lim_{dP} \frac{d}{dP} [A_i (1 - e^{-U_i/kT})] \rightarrow 0 \quad (5)$$

$$P \rightarrow (P_i)_{\max} \\ b_i [P - (P_i)_{\min}] = U_i/kT \quad (6)$$

Физический смысл условий (4) и (5) заключается в исчерпании всех степеней свободы процесса деформации структурных образований  $i$ -го типа при достижении определенного значения  $(P_i)_{\max}$  и соответствующего ему  $U_i$ . Следствием этих условий является выражение (6), означающее, что энергия активации пропорциональна приложенному усилию, а  $b_i$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и физических свойств структурных образований  $i$ -го типа. Мы не делаем никаких предположений об аналитическом представлении  $b_i$ , которое в общем случае может быть сложной функциональной зависимостью энергии активации от давления. При малых  $P$ ,  $n = 1$  и соответственно близких к нулю значениях  $U_i$  уравнение (1) описывает упругую деформацию, которую можно оценить в приводимых терминах, разложив  $e^{-U_i/kT}$  в ряд и ограничившись первыми двумя членами

$$(\Delta h/h)_p = A_1 (U_1/kT) = (Ab)_1 P \quad (7)$$

Оценка величины  $A_i$  и границ интервала  $U_i$  не представляет сложности, если с учетом условий (3) — (6) и экспериментальной зависимости  $(\Delta h/h)_p = f(P)$  в табличном задании воспользоваться методом наименьших квадратов

$$\sum_{j=1}^l \sum_{i=1}^n \left\{ A_i (1 - e^{b_i [P_j - (P_i)_{\min}]}) - \right. \\ \left. - \left[ \frac{\Delta h}{h} - \sum_{i=1}^n A_{i-1} (1 - e^{-b_i [P_j - (P_{i-1})_{\min}]}) \right] \right\}^2 = \text{мин.}, \quad (8)$$

где  $j = 1, 2, \dots$  — порядковый номер экспериментального значения  $\Delta h/h = f(P)$ ;  $A_{i-1} \equiv 0$  при  $i = 1$ , а величина  $A_i$  ограничена снизу значением  $\Delta h/h$ , предшествующим его скачкообразному приращению.

Расчеты, выполненные для образца ПММА [4], позволили получить по результатам изотермического эксперимента следующее уравнение  $\Delta h/h = f(P)$ :

$$\left( \frac{\Delta h}{h} \right)_p = A_1 (1 - e^{-b_1 P}) + A_2 (1 - e^{-b_2 [P - (P_2)_{\min}]}) + \\ + A_3 (1 - e^{-b_3 [P - (P_3)_{\min}]}) + A_4 (1 - e^{-b_4 [P - (P_4)_{\min}]}), \quad (9)$$

где  $A_1 = 0,03969$ ,  $A_2 = 0,006493$ ,  $A_3 = 0,03044$ ,  $A_4 = 0,02495$ ;  $b_1 = 2,142$ ,  $b_2 = 1,525$ ,  $b_3 = 0,8645$ ,  $b_4 = 1,07$ ;  $(P_2)_{\min} = 1,53$ ,  $(P_3)_{\min} = 3,0$ ,  $(P_4)_{\min} = 5,0$ .

Вычисленные наиболее вероятные значения  $A$  и полученные с помощью ЭВМ методом обратного хода значения  $(P_i)_{\min}$  позволяют по условиям (4) и (6) определить наиболее вероятные значения  $(U_i)_{\max}$  и  $(U_i)_{\min}$  соответственно. Результаты вычислений по уравнению (8), как видно из рис. 1, хорошо согласуются с экспериментальными данными. С учетом того, что эксперимент проведен при 293° К, вычислены границы интервалов энергий активации для всех четырех обнаруженных в процессе вычислений

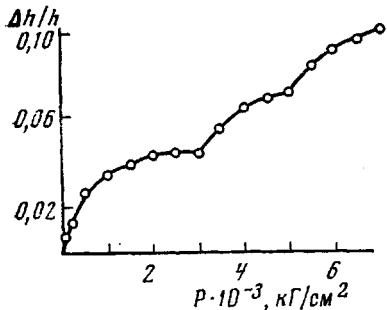


Рис. 1. Кривая  $\Delta h/h = f(P)$ , вычисленная по уравнению (8); точки — экспериментальные данные

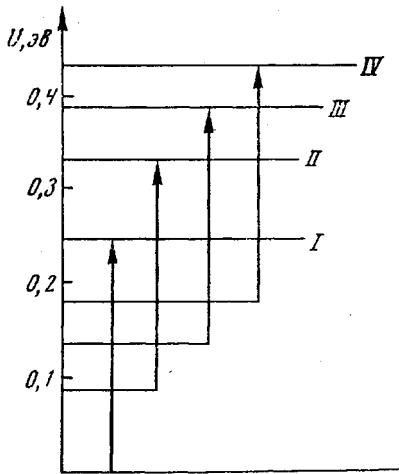


Рис. 2. Спектр энергий активации, вычисленный по результатам эксперимента [4]; I—IV — группы структурных образований

групп структурных образований (рис. 2). Анализ спектра энергий показывает, что при некоторых значениях  $P$  происходит одновременное воздействие внешних сил на структурные образования различных типов, т. е. проявляется характерная для аморфных полимеров неразличимость отдельных типов образований. Спектр  $U_i$ , вычисленный по экспериментальной кривой, по-видимому, можно рассматривать как основу для создания системы критериев, разделяющих типы структурных образований в аморфных полимерах. Вычисления, приведенные в работе, выполнены на ЭВМ.

Поступила в редакцию  
17 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
2. G. S. Y. Jech, J. Macromolec. Sci., B6, 465, 1972.
3. С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.
4. С. А. Аржаков, В. Г. Журавлев, А. Е. Скоробогатова, Высокомолек. соед., B17, 571, 1975.