

УДК 541.64:539.2

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДЕЛИ ПОЛИМЕРНОЙ СТЕКЛЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЫ

Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А.

Рассмотрена температурно-частотная зависимость вязкоупругих свойств в области α -перехода (механическое стеклование) на основе предложенной ранее молекулярной модели полимерной стеклющейся системы. Получено кинетическое уравнение, описывающее в приближении линейной реакции динамическое поведение цепочки, находящейся в эффективной самосогласованной среде. Решение этого уравнения привело к выражению для комплексной податливости, удовлетворяющему принципу температурно-частотного приведения, и позволило объяснить неаррениусовский вид температурно-частотной зависимости максимума механических (диэлектрических) потерь.

Температурно-частотная зависимость вязкоупругих свойств в условиях периодического режима нагружения (динамических свойств) является одной из основных характеристик блочного полимера. Наиболее существенное изменение свойств последнего происходит в температурно-частотной области α -перехода (механического стеклования), обусловленного усилением или ослаблением сегментальной подвижности макромолекул.

Температурно-частотная зависимость максимума механических или диэлектрических потерь имеет, как известно, неаррениусовский вид, что связано с кооперативным характером подвижности звеньев [1]. Кооперативность в данном случае понимается как зависимость вероятности перехода звена из транс- в гош-состояние от состояния всех других звеньев системы, причем эта зависимость входит как в энергию активации (через энергию взаимодействия), так и в энтропию активации (через вероятность наличия свободной дырки). Существенная роль кооперативности является отличительной чертой α -перехода, и ее следует учитывать прежде всего при построении молекулярной модели.

Ранее [2] нами была предложена молекулярная трактовка структурного стеклования, которая, основываясь на представлении о взаимодействующих структурах дырках, позволила качественно объяснить характер аномальной релаксации объема в интервале перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. В настоящей работе мы покажем, что модель взаимодействующих дырок при определенных условиях может быть успешно использована для понимания температурно-частотной зависимости комплексной податливости, определяемой так же, как и в теории линейной вязкоупругости [3].

Следуя [2], будем считать, что переход звена некоторой цепи из транс- в гош-состояние приводит к образованию структурной дырки, а обратный переход ее уничтожает. Дырки притягиваются с энергией, пропорциональной энергии когезии среды. Пусть рассматриваемая система находится в равновесии. Возбудим ее, приложив деформирующую силу $f(t) = \sigma e^{i\omega t}$, где σ — амплитуда, ω — частота. Нас будет интересовать при этом проекция «реакций» векторов звеньев некоторой цепочки на выделенное направление — направление деформации — ось y .

Для построения кинетического уравнения, описывающего линейную реакцию на указанное выше возбуждение, характеризуем проекцию вектора k -го звена* выделенной цепочки ($k=0, 1, \dots, L$, где L – число звеньев в цепи) на направление деформации переменной s_k , принимающей значения $s_k = +1$ и $s_k = -1$ соответственно для транс- и гош-состояний. Тогда аналогично [2] вероятность перехода звена из состояния s_k в $-s_k$ имеет вид (энтропия перехода явно не учитывается)

$$w(s_k) = \frac{1}{2\tau} \left[1 + s_k \operatorname{th} \beta E_k - \frac{\gamma}{2} (\operatorname{th} \beta E_k + s_k) (s_{k-1} + s_{k+1}) \right], \quad (1)$$

где $\beta = 1/T$, T – температура в энергетических единицах, $\gamma = \operatorname{th} \beta I$, I – энергия стыка между транс- и гош-звеньями, τ – время релаксации поворотно-изомерного состояния в отсутствие взаимодействий, E_k – работа, совершаемая k -м звеном при образовании дырки, за счет проекции локального поля на направление деформации. Работа имеет вид

$$E_k = -\frac{h}{2} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq k}^L \varphi(|r_{kj}|) |r_{kj}^y| s_j - \frac{1}{2} g_k(s_{L+1}, \dots, s_N, t), \quad (2)$$

где h – работа за счет внутреннего вандерваальсового давления в блоке, $\varphi(|r_{kj}|) |r_{kj}^y| s_j$ – работа, обусловленная объемным взаимодействием (притяжением с силой $\varphi(|r_{kj}|) r_{kj}$, где r_{kj} – вектор, соединяющий k -ю и j -ю дырки цепи), а r_{kj}^y – проекция r_{kj} на ось y ; $g_k(s_{L+1}, \dots, s_N, t)$ – то же, за счет объемного взаимодействия с дырками среды. Воспользовавшись далее уравнением Глаубера [2], а также тем, что в приближении среднего поля по объемному взаимодействию $\langle s_k s_{k \pm 1} \operatorname{th} \beta E_k \rangle = \langle s_k s_{k \pm 1} \rangle \operatorname{th} \beta \langle E_k \rangle$ получим

$$\tau \frac{d\langle s_k \rangle}{dt} = -\langle s_k \rangle + \frac{\gamma}{2} (\langle s_{k+1} \rangle + \langle s_{k-1} \rangle) - \operatorname{th} \beta \langle E_k \rangle (1 - \gamma \langle s_k s_{k-1} \rangle) \quad (3)$$

В уравнении (3) $\langle \dots \rangle$ – по-прежнему среднее по ансамблю, а

$$\begin{aligned} \langle E_k \rangle &= -\frac{h}{2} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq k}^L \langle \varphi(|r_{kj}|) |r_{kj}^y| s_j \rangle - \frac{1}{2} \langle g_k(s_{L+1}, \dots, s_N, t) \rangle \simeq \\ &\simeq -\frac{h}{2} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq k}^L \varphi(\langle |r_{kj}| \rangle) \langle |r_{kj}^y| \rangle \langle s_j \rangle - \frac{1}{2} g_k(\langle s_{L+1} \rangle, \dots, \langle s_N \rangle, t) \simeq \\ &\simeq -\frac{h}{2} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq k}^L \kappa(|k-j|) \langle s_j \rangle - \frac{1}{2} g_k(\langle s_{L+1} \rangle, \dots, \langle s_N \rangle, t), \end{aligned} \quad (3a)$$

где второе равенство справедливо в приближении среднего поля, а третье получено с учетом того, что $\langle |r_{kj}| \rangle = \langle |\cos \theta_k^{(kj)} + \cos \theta_{k+1}^{(kj)} + \dots + \cos \theta_j^{(kj)}| \rangle \simeq \langle |\cos \theta_k^{(kj)}| \rangle |k-j|^{\eta_k}$ и $\langle |r_{kj}^y| \rangle = \langle |\cos \theta_k^y + \cos \theta_{k+1}^y + \dots + \cos \theta_j^y| \rangle \simeq \langle |\cos \theta_k^y| \rangle |k-j|^{\eta_k}$ ($\theta_p^{(kj)}$ и θ_p^y – углы между вектором p -го звена и вектором r_{kj} и осью y соответственно); кроме того, введено обозначение

$$\varphi(\langle |\cos \theta_k^{(kj)}| \rangle |k-j|^{\eta_k}) \langle |\cos \theta_k^y| \rangle |k-j|^{\eta_k} = \kappa(|k-j|)$$

и учтено, что $\langle s_k s_{k-1} \rangle = \langle s_k s_{k+1} \rangle$.

* Краевые эффекты, связанные с концом цепи, не учитываются, и все звенья считаются одинаковыми.

Воспользовавшись уравнением (3), получим кинетическое уравнение для линейной реакции $\delta\langle s_k \rangle = x_k - \langle s_k \rangle_e$

$$\tau \frac{dx_k}{dt} = -x_k + \frac{\gamma}{2}(x_{k-1} + x_{k+1}) - \frac{\delta}{\delta\langle E_k \rangle} [\operatorname{th} \beta\langle E_k \rangle (1-\gamma)\langle s_k s_{k-1} \rangle]_{\langle E_k \rangle = \langle E_k \rangle_e} \delta\langle E_k \rangle, \quad (4)$$

где $\langle \dots \rangle_e$ — среднее по равновесному ансамблю, $\delta/\delta\langle E_k \rangle$ — производная

по локальному полю $\langle E_k \rangle_e = -\frac{h}{2} - \frac{\tilde{x}(0)}{2}\langle s \rangle_e - \frac{1}{2}g(\langle s \rangle_e)$ и не зависит от

индекса, а $\tilde{x}(0) = \sum_{j \neq k} \chi(|k-j|)$. Используя выражение

$$\langle s_k s_{k-1} \rangle_e = 1 - \frac{2e^{-\beta I} (e^{\beta I} \operatorname{sh}^2 \beta\langle E \rangle_e + e^{-\beta I})^{-\frac{1}{2}}}{e^{\beta I/2} \operatorname{ch} \beta\langle E \rangle_e + (e^{\beta I} \operatorname{sh}^2 \beta\langle E \rangle_e + e^{-\beta I})^{\frac{1}{2}}},$$

полученное дифференцированием по I статсуммы цепочки в поле [4], из выражений (3а) и (4) приходим к уравнению

$$\begin{aligned} \tau \frac{dx_k}{dt} &= -x_k + \frac{\gamma}{2}(x_{k-1} + x_{k+1}) + \\ &+ \frac{(1-\gamma)e^{-2\beta I} \operatorname{ch} \beta\langle E \rangle_e \beta}{(\operatorname{sh}^2 \beta\langle E \rangle_e + e^{-2\beta I})^{\frac{1}{2}}} \left[h_k(x_{L+1}, \dots, x_N, t) + \sum_{j \neq k} \chi(|k-j|) x_j \right], \end{aligned} \quad (5)$$

где $h_k(x_{L+1}, \dots, x_N, t) = \delta g_k(\langle s_{L+1} \rangle, \dots, \langle s_N \rangle, t)$.

Из уравнения (5) видно, что внешняя сила, возбуждающая цепочку $\frac{1}{l} h_k(x_{L+1}, \dots, x_N, t)$, где l — вклад транс-гош-перехода в деформацию, не является заданной, а определяется совместным решением системы уравнений для дырок среды и цепочки при заданной деформирующей силе $f(t)$.

Характер приложения к цепочке возбуждающей силы $\frac{1}{l} h_k(x_{L+1}, \dots, x_N, t)$ в приближении линейной реакции определяется ее (цепочки) равновесным конфигурационным состоянием [5]. Пусть последнее таково, что сила прикладывается только к нулевой дырке *. Тогда в том же приближении считаем влияние возбуждения цепочки на среду пренебрежимо малым, что позволяет в указанной выше системе уравнений положить $x_1 = x_2 = \dots = x_L = 0$ и получить для дырок среды решение $\tilde{x}_{L+1}(t), \dots, \tilde{x}_N(t)$. Подставляя последнее в уравнение (5), получим для дырок цепочки

$$\begin{aligned} \tau \frac{dx_k}{dt} &= -x_k + \frac{\gamma}{2}(x_{k-1} + x_{k+1}) + \\ &+ \frac{(1-\gamma)e^{-2\beta I} \operatorname{ch} \beta\langle E \rangle_e}{(\operatorname{sh}^2 \beta\langle E \rangle_e + e^{-2\beta I})^{\frac{1}{2}}} \beta \left[\delta_{0k} h(\tilde{x}_{L+1}(t), \dots, \tilde{x}_N(t), t) + \sum_{j \neq k} \chi(|k-j|) x_j \right], \end{aligned} \quad (6)$$

где $\delta_{0k} = \begin{cases} 1 & \text{при } k=0 \\ 0 & \text{при } k \neq 0 \end{cases}$, а $\frac{\delta_{0k}}{l} h(\tilde{x}_{L+1}(t), \dots, \tilde{x}_N(t), t)$ — эффективная внешняя сила, действующая на k -ю дырку цепочки.

Для получения приближенного значения величины $h(\tilde{x}_{L+1}(t), \dots, \tilde{x}_N(t), t)$ воспользуемся следующими независимыми соображениями. Пусть деформирующая сила $f(t)$ приводит к возникновению однородного градиента скорости деформации $\dot{u}(t)$. Если $f(t)$ меняется достаточно мед-

* Точнее, нумерация звеньев (дырок) цепи меняется таким образом, что выбранное звено (дырка) становится нулевым, а нумерующий индекс k пробегает значения $k=0, \pm 1, \dots, \pm L/2$.

ленно, это позволяет приближенно записать

$$\dot{u}(t) = \frac{h(\tilde{x}_{L+1}(t), \dots, \tilde{x}_N(t), t)}{l\tilde{\eta}} = \frac{f(t)}{\eta}, \quad (7)$$

где $\tilde{\eta}$ — локальная вязкость, а η — макровязкость системы при $\omega \rightarrow 0$. Очевидно локальная вязкость $\tilde{\eta} = c_1 \frac{\tau}{1-\gamma}$, где c_1 — слабо зависит от температуры. Для оценки макровязкости η воспользуемся эмпирическим выражением Тобольского [6], полученным интегрированием клинообразной части

$$\text{спектра времен релаксации и имеющего вид } \eta = 2c_2 \tau_{\min} \left(\sqrt{\frac{\tau_0}{\tau_{\min}}} - 1 \right),$$

где c_2 — слабая функция температуры, τ_{\min} и τ_0 — минимальное и максимальное времена релаксации (см. ниже). Эти оценки вместе с уравнением (7) позволяют получить из (6) (учитывая также, что в интересующей нас области температур $\tau_0/\tau_{\min} \gg 1$)

$$\begin{aligned} \tau \frac{dx_k}{dt} = & -x_k + \frac{\gamma}{2}(x_{k-1} + x_{k+1}) + \\ & + \frac{(1-\gamma)e^{-2\beta I} \operatorname{ch} \beta \langle E \rangle_e}{(\operatorname{sh}^2 \beta \langle E \rangle_e + e^{-2\beta I})^{1/2}} \beta \left[\frac{c\tau \delta_{0k} lf(t)}{(1-\gamma)\sqrt{\tau_{\min}\tau_0}} + \sum_{j \neq k} \kappa(|k-j|) x_j \right], \end{aligned} \quad (8)$$

где $c = c_1/2c_2$.

Для решения уравнения (8) перейдем в нем к фурье-компонентам

$$x(q) = \frac{1}{L} \sum_k x_k e^{iqk}; \quad \tilde{x}(q) = \sum_j \kappa(|k-j|) e^{iq(k-j)} \quad (9)$$

Получим уравнение

$$\tau \frac{dx(q)}{dt} = -[1-\gamma \cos q - (1-\gamma)M(\beta)\beta \tilde{x}(q)]x(q) + \frac{cM(\beta)\beta \tau lf(t)}{\sqrt{\tau_{\min}\tau_0}}, \quad (10)$$

где $M(\beta) = \frac{e^{-2\beta I} \operatorname{ch} \beta \langle E \rangle_e}{(\operatorname{sh}^2 \beta \langle E \rangle_e + e^{-2\beta I})^{1/2}}$, решение которого имеет вид

$$x(q) = \frac{cM(\beta)\beta \tau lf(t)}{\sqrt{\tau_{\min}\tau_0}(r_q + i\omega\tau)}, \quad (11)$$

где $r_q = 1 - \gamma \cos q - (1-\gamma)M(\beta)\beta \tilde{x}(q)$, а q — волновой «вектор», по которому идет классификация типов движения (мод) выделенной цепочки.

Переходя в уравнении (9) к непрерывным фурье-спектрам, получим для комплексной податливости, определяемой равенством $Ix_{k=0} = I(\omega) \sigma e^{i\omega t}$

$$I(\omega) = \frac{c\tau M(\beta)\beta l^2}{4\pi\sqrt{\tau_{\min}\tau_0}} \int_0^{2\pi} \frac{\tau_q dq}{1+i\omega\tau_q}, \quad (12)$$

где $\tau_q = \tau/r_q$ — время релаксации (запаздывания) q -й моды.

Осуществим в уравнении (12) замену переменной интегрирования $q \rightarrow \tau_q$. Заметим для этого, что в силу предположения о большом радиусе взаимодействия $\tilde{x}(q)$ имеет резкий максимум при $q=0$ и в области малых q имеет вид

$$\tilde{x}(q) = \tilde{x}(0)(1-\alpha q^2), \quad (13)$$

где α — большой численный коэффициент [7]. Тогда из уравнения (11а)

заключаем, что τ_q — быстро убывающая функция q и интеграл (12) определяется малыми q . Из уравнений (11а) и (13) получаем

$$\tau_q - \tau_0 = \tau \left(\frac{1}{r_q} - \frac{1}{r_0} \right) = -\frac{\tau_0 \tau_q}{\tau} \left[(1-\gamma) M(\beta) \beta \tilde{x}(0) \alpha + \frac{\gamma}{2} \right] q^2 \quad (14)$$

Производя с помощью уравнения (14) замену переменной интегрирования в (12), получим

$$I(\omega) = \frac{c\tau M(\beta) \beta l^2}{4\pi \sqrt{M(\beta) \beta \tilde{x}(0) \alpha + \gamma/2(1-\gamma)}} \int_{\ln \tau_{\min}}^{\ln \tau_0} \sqrt{\frac{\tau_q}{\tau_0 - \tau_q}} \frac{d \ln \tau_q}{1 + i\omega \tau_q}, \quad (15)$$

где $\tau_0 = \tau/r_0$ — максимальное время релаксации (запаздывания), $\tau_{\min} = \tau_{q=2\pi} \approx \tau/(1-\gamma)$ (см. уравнение (11а)). Отсюда следует вид спектра времени запаздывания

$$L(\tau_q) = \frac{c\tau M(\beta) \beta l^2}{4\pi \sqrt{M(\beta) \beta \tilde{x}(0) + \gamma/2(1-\gamma)}} \sqrt{\frac{\tau_q}{\tau_0 - \tau_q}}, \quad (16)$$

который является типичным для спектра длинноволновых движений одномерной цепочки [5].

Интегрирование в уравнении (15) при условии $\tau_0/\tau \gg 1$ позволяет получить выражения для мнимой и действительной частей податливости в виде

$$I''(\omega) = P(\beta) \frac{\omega \tau_0}{\sqrt{(\omega \tau_0)^2 + 1} \sqrt{1 + \sqrt{(\omega \tau_0)^2 + 1}}}, \quad (17)$$

$$I'(\omega) = P(\beta) \frac{\sqrt{1 + \sqrt{(\omega \tau_0)^2 + 1}}}{\sqrt{(\omega \tau_0)^2 + 1}}, \quad (18)$$

где $P(\beta) = \frac{c\tau M(\beta) \beta l^2}{4\sqrt{2} M(\beta) \beta \tilde{x}(0) \alpha + \gamma/(1-\gamma)}$ относительно слабо меняется с

температурой. Как видно, выражения (17) и (18) удовлетворяют принципу температурно-частотного приведения [3], хотя времена релаксации разных мод меняются по температуре с разной скоростью (см. уравнение (11а)), но, вероятно, доминирующая роль максимального времени релаксации приводит к приближенной справедливости этого принципа.

Из выражения (17) получаем, что максимум потерь достигается при

$$(\omega \tau_0)_{\max} = \sqrt{3} \quad (19)$$

Условие (19) является основным уравнением механического стеклования [1], температура которого лежит всегда выше температуры структурного стеклования (т. е. температуры, удовлетворяющей уравнению $M(\beta) \beta \tilde{x}(0) = 1$), при которой $\tau_0 = \frac{\tau}{(1-\gamma)[1-M(\beta)\beta\tilde{x}(0)]}$ обращается в бес-

конечность (см. уравнение (11а) и работу [2]) и стремится к ней при $\omega \rightarrow 0$.

Записывая выражение (19) в развернутом виде с использованием (11а), а также учитывая, что при $\beta \langle E \rangle_e \ll 1$ и $\beta I \ll 1$ $M(\beta) \approx 1 + \beta I$ (ср. [2]), получим

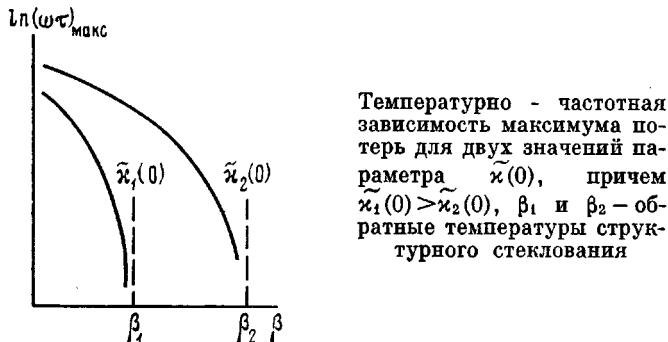
$$\ln(\omega \tau)_{\max} = \ln[\sqrt{3}(1-\gamma)] + \ln[1 - (1+\beta I)\beta \tilde{x}(0)] \quad (20)$$

Уравнение (20) демонстрирует существенно неаррениусовский характер температурно-частотной зависимости максимума потерь (аррениусовский случай возникает при высокой температуре, когда $\beta \tilde{x}(0) \ll 1$), причем

так называемый температурный коэффициент времени релаксации

$$W = -\frac{\partial \ln(\omega\tau)_{\max}}{\partial \beta} \approx \tilde{\chi}(0) \frac{1+2\beta I}{[1-(1+\beta I)\tilde{\chi}(0)]} \quad (21)$$

стремится к бесконечности при температуре структурного стеклования. Из уравнения (21) следует также, что температурный коэффициент времени релаксации тем больше, чем больше $\tilde{\chi}(0)$, т. е. чем выше темпера-



тура структурного стеклования (рисунок). Указанное поведение величины W качественно совпадает с экспериментально наблюдаемым при измерении диэлектрических потерь [8]. Вообще, рост основных молекулярных параметров модели I и $\tilde{\chi}(0)$ повышает температуры структурного и механического стеклования и может быть осуществлен увеличением энергии — когезии полимера (введение боковых полярных групп, спивка и др.). Более детальный анализ требует знания относительного изменения I и $\tilde{\chi}(0)$, что далеко не всегда возможно.

Авторы выражают благодарность И. Я. Ерухимовичу за полезные обсуждения.

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
3 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

- Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976, стр. 95, 241.
- В. Г. Ростиашвили, И. Я. Ерухимович, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A20, № 7, 1978.
- Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
- Э. Монтроль, Сб. Устойчивость и фазовые переходы, «Мир», 1973, стр. 108.
- Ю. Я. Гоглиб, К. М. Салихов, Физика твердого тела, 4, 2461, 1962.
- А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964, стр. 137.
- Р. Браут, Фазовые переходы, «Мир», 1967, стр. 43.
- Сб. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, «Химия», 1970, стр. 213.

DYNAMIC PROPERTIES OF MOLECULAR MODEL OF POLYMERIC GLASS-TRANSITTING SYSTEM

Rostishvili V. G., Irzhak V. I., Rozenberg B. A.

Summary

The temperature-frequency relationship of visco-elastic properties in the region of α -transition (the mechanical vitrification) has been considered on the basis of the molecular model presented earlier for the polymer glass-transitting system. The kinetic equation has been obtained that describes in the linear reaction approximation the dynamic behavior of a chain being in the effective self-coincidenting medium. The solution of the equation led to the expression for complex pliability that satisfies to the principle of temperature-frequency reduction and made it possible to explain the non-Arrhenius form of the temperature-frequency relationship for the maximum of mechanical (dielectric) losses.