

УДК 541.64:539.3

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРЕДЕЛА
ВЫНУЖДЕННОЙ ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ
В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Барченев Г. М., Сидорова Т. Н.

В рамках известной модели об активационном механизме переходов сегментов под действием напряжения, на основе учета статистики таких переходов по всем направлениям, предложено уравнение температурной зависимости предела вынужденной высокоэластичности некристаллических полимеров. Численное решение показало, что уравнение позволяет качественно правильно описать температурную зависимость предела вынужденной высокоэластичности некристаллических полимеров на всем интервале температур от температуры хрупкости до температуры стеклования. Показано, что время релаксации, характеризующее подвижность сегмента в поле сил растяжения (ниже температуры стеклования), зависит от напряжения иначе, чем время релаксации при деформации сдвига в процессе вязкого течения.

Вынужденноэластическое поведение некристаллических линейных полимеров в стеклообразном состоянии наиболее обстоятельно изучено Александровым [1] и Лазуркиным [2, 3]. Проведены исследования и на эластомерах [4, 5].

В первом приближении зависимость времени релаксации сегментов, с перегруппировками которых связана высокоэластическая деформация, от температуры T и напряжения растяжения σ может быть представлена следующим образом [1]:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U-v\sigma}{kT}} \quad (1)$$

В этой формуле Александрова – Гуревича τ_0 – постоянная, равная периоду колебаний сегмента около положения равновесия (обычно принимается, что для сегмента эластомеров $\tau_0=10^{-12}$ с); U – энергия активации, определяемая потенциальными барьерами, которые преодолевают сегменты при переходе из одного равновесного положения в другое; v – постоянная, соответствующая объему, занимаемому сегментом; k – постоянная Больцмана.

Из формулы (1) следует линейная зависимость предела вынужденной высокоэластичности σ_b от температуры

$$\sigma_b = \frac{U}{v} - \frac{kT}{v} \ln \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (2)$$

где τ – предельное время релаксации, при котором $\frac{d\sigma}{de} \approx 0$; e – деформация, вызываемая приложенным напряжением σ .

В работе [2] обсуждалось уравнение для предела вынужденной высокоэластичности, которое следует из максвелловской схемы упруговязкого тела

$$\sigma_b = gE_0\tau; \quad (3)$$

где $g=de/dt$ – постоянная скорость растяжения, E_0 – модуль упругости, τ – время релаксации высокоэластической деформации.

При подстановке (1) в (3) получается примерно линейная зависимость σ_b от температуры, но существует и заметное систематическое отличие хода расчетных кривых от расположения экспериментальных точек. Значения τ в работе [2] зада-

вали также формулой, следующей из теории неильтоновского вязкого течения Эйринга

$$\tau = C_0 e^{U/kT} \frac{\sigma}{\sinh \frac{v\sigma}{kT}}, \quad (4)$$

которая при достаточно больших напряжениях $\sigma \gg kT/v$ сводится к выражению

$$\tau \approx C \sigma e^{\frac{U-v\sigma}{kT}}, \quad (5)$$

отличающемуся от формулы (1) множителем C , C – размерный коэффициент, имеющий иной смысл, нежели τ_0 .

Лазуркин [2] отмечает, что применение формулы (4) приводит к неоднозначному определению констант U и v и что формула эта не соответствует наблюдаемой зависимости σ_v от температуры.

Таким образом, анализ существующих представлений о вынужденной высокоэластичности показывает, что их применимость ограничивается за-ведомой приближенностью сведений о процессах релаксации напряжения

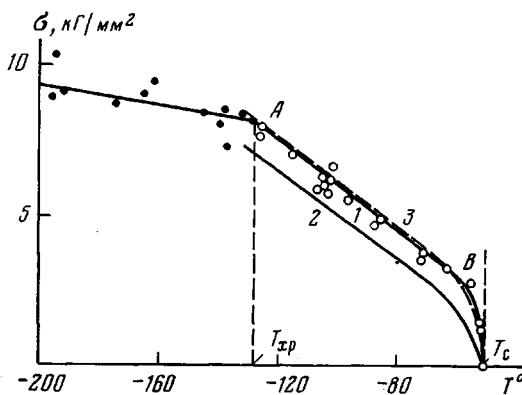


Рис. 1. Температурная зависимость предела вынужденной высокоэластичности для бутадиенстирольного эластомера СКС-30:

1 — экспериментальная, 2, 3 — расчетные кривые (3 — кривая сдвига вверх на 1 кГ/мм²); $T_c = -51^\circ$, $T_{xp} = -128^\circ$

в твердых полимерах. Вследствие этого отсутствует уравнение, описывающее ход кривой σ_v на всем интервале температур от температуры хрупкости T_{xp} до температуры стеклования T_c , поскольку все ранее обсуждавшиеся формулы относятся лишь к линейной части AB кривой σ_v (рис. 1).

В основе нашей формулировки времени релаксации в процессе вынужденной высокоэластичности, которая дает возможность достаточно точно описать температурную зависимость σ_v в пределе малых и больших значений растягивающего напряжения, лежит подход, развитый в работе [6], уточнивший представления о законе вязкого течения аморфных веществ, введенные Эйрингом [7].

Число переходов сегментов из одного равновесного состояния в другое равно $n=t/\tau$, где t — промежуток времени намного больший, чем время релаксации τ , которое в отсутствие напряжения равно τ_* .

$$\tau_* = \tau_0 e^{U/kT} \quad (6)$$

Число переходов в направлении произвольного телесного угла $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ при $\sigma=0$ равно

$$dn = \frac{t}{4\pi\tau_0} e^{-U/kT} d\Omega \quad (7)$$

При наличии внешних сил необходимо учесть влияние поля напряжений на энергетический барьер U по всем направлениям. Элементарная работа, совершаемая за один переход сегмента внешней силой против межмолекулярных сил, равна $\delta A = \lambda \delta F \cos \theta$, где λ — расстояние от положения равновесия до максимума потенциального барьера; δF — растягивающая сила, приходящаяся на один сегмент; угол θ с полярной осью, ориентированной вдоль растягивающей силы, задает произвольное направление перехода сегмента. Так как $\delta F = \sigma / N^b$, где σ — растягивающее напряжение, N — число сегментов в единице объема (примерно равное $1/v$, где v — объем сегмента), то элементарная работа равна $\delta A \approx \lambda v^b \sigma \cos \theta$. Для расчета числа переходов сегмента в направлении произвольного телесного угла необходимо учесть, что энергия активации U уменьшается на величину δA . Учитывая, что приближенно $\lambda v^b \approx v$, и вводя безразмерную переменную

$$Z = v\sigma/kT, \quad (8)$$

получим

$$dn = \frac{t}{4\pi\tau} e^{Z \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi \quad (9)$$

Далее для среднего числа переходов сегмента по всем направлениям с учетом влияния напряжения на энергию активации после интегрирования по всем углам θ и φ получим

$$n(Z) = \frac{t}{\tau} \operatorname{sh} Z \quad (10)$$

Следовательно, время релаксации сегмента в поле напряжений равно

$$\tau = \tau(Z) = \frac{t}{n(Z)} = \tau_* \frac{Z}{\operatorname{sh} Z}, \quad (11)$$

здесь τ_* выражается формулой (6). Раскрывая смысл принятых обозначений, формулу (11) перепишем в виде

$$\tau = \frac{\tau_* v \sigma}{kT} e^{U/kT} \frac{1}{\operatorname{sh} \frac{v \sigma}{kT}} \quad (12)$$

Внешне формула (12) напоминает формулу (4), однако отличается множителем v/kT , а размерные коэффициенты τ_* и C_* имеют разный смысл, причем C_* является дробно-степенной функцией температуры, τ_* — постоянная с размерностью времени.

При $\tau = \text{const}$, где τ имеет прежний смысл (см. пояснения к уравнению (2)), из уравнения (12) следует уравнение для σ_*

$$\sigma_* = \frac{kT}{v} \operatorname{sh} \frac{v \sigma_*}{kT} \exp \left[-\frac{U}{kT} + \ln \frac{\tau}{\tau_*} \right] \quad (13)$$

В пределах малых и больших значений напряжения это уравнение можно упростить. Так, при малых напряжениях $\sigma \ll kT/v$ уравнение для σ_* при замене в уравнении (12) $\frac{\operatorname{sh} Z}{Z} \approx 1 + \frac{Z^2}{6}$ получим в виде

$$\sigma_* = \frac{\sqrt{6} kT}{v} \left(\exp \left[\frac{U}{kT} - \ln \frac{\tau}{\tau_*} \right] - 1 \right)^{1/2} \quad (14)$$

При известной температуре стеклования T_c из этого уравнения легко определить энергию активации U , полагая $\sigma_* = 0$ при $T = T_c$, тогда

$$U \approx kT_c \ln \frac{\tau}{\tau_*} \quad (15)$$

При больших напряжениях $\sigma \gg kT/v$, проведя в уравнении (12) замену $\text{sh } Z \approx e^2/2$, для σ_b получим уравнение

$$\sigma_b = \frac{U}{v} - \frac{kT}{v} \ln \left(\frac{\tau}{2\tau_0} \frac{kT}{v\sigma_b} \right) \quad (16)$$

В отличие от уравнения (2), следующего из формулы Александрова — Гуревича, уравнение (16) содержит член $\frac{kT}{v} \ln \frac{kT}{v\sigma_b}$, что приводит к за-

висимости производной $d\sigma_b/dT$ от температуры, тогда как из опыта известно, что при больших напряжениях зависимость σ_b от T имеет приближенно линейный вид, и, следовательно, $d\sigma_b/dT = \text{const}$. Вследствие нелинейности уравнения (16) в предложенной модели выбор параметра v становится неоднозначным. Трудность эту можно обойти, учитывая логарифмический член как поправку в первом приближении к линейной части уравнения (16), т. е. в реальном диапазоне температур от T_A до T_B , где экспериментальная кривая линейна, заменим $\ln \frac{kT}{v\sigma_b}$ постоянным значе-

нием $\ln (kT/v_0\sigma_b)^*$, где $(kT/v_0\sigma_b)^*$ — среднее значение отношения в интервале от T_A до T_B , причем v_0 определяется по наклону прямой AB (рис. 1). Тогда уравнение для оценки v примет вид

$$\frac{d\sigma_b}{dT} = -\frac{k}{v} \ln \left[\frac{\tau}{2\tau_0} \left(\frac{kT}{v_0\sigma_b} \right)^* \right] = \text{const} \quad (17)$$

В качестве примера применения уравнения (13) рассмотрим температурные зависимости предела вынужденной высокомодульности бутадиен-стирольного эластомера СКС-30 [8] и поливинилхлорида [3] ($T_c = -51$ и 80°).

Энергия активации для СКС-30 согласно формуле (15) $U = 14,3 \text{ ккал/моль}$, для ПВХ $U = 22,7 \text{ ккал/моль}$. Значения эти представляются вполне допустимыми. Так, например, для СКС-30 в работе [9] для энергии активации структурного стеклования, при котором наблюдается переход из высокоэластического в стеклообразное состояние, приводится величина $U = 13,8 \text{ ккал/моль}$. Далее, объем сегмента v определяли из уравнения (17). Для СКС-30 $v = 0,58 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$, для ПВХ $v = 0,54 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$.

По данным работ [10, 11], минимальное число звеньев, входящих в сегмент, составляет величину не менее 3–5. Если принять, что сегмент включает от трех до пяти звеньев, то объем сегмента находится в пределах $(0,4–0,7) \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$. Так что по порядку величины рассчитанные объемы сегментов согласуются с данными конформационной статистики полимеров.

Численное решение уравнения (13) с использованием вышеприведенных значений U и v показало, что расчетная кривая для СКС-30 (рис. 1) занижена по сравнению с экспериментальными значениями, хотя качественно верно отражает общий ход температурной зависимости σ_b . Для ПВХ (рис. 2) совпадение расчетных и экспериментальных значений лучше. Все расчеты проводили при $\tau = 10^2 \text{ с}$, что обычно реализуется в эксперименте на разрывных машинах.

Следует заметить, что при сдвиге расчетной кривой (рис. 1) вверх на 1 кГ/мм^2 она совпадает полностью с экспериментальными данными (рис. 1, кривая 3). Совпадение расчетных и экспериментальных значений σ_b для СКС-30 (рис. 1, кривая 1) также можно добиться, приняв, что объем сегмента v зависит от температуры. Расчеты показали, что величина v меняется от $0,2 \cdot 10^{-21}$ до $0,6 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$ при понижении температуры от T_c до T_{xp} .

Таким образом, несмотря на приближенность используемой модели, уравнение (13), полученное в результате учета статистики переходов сегментов по всем направлениям в поле сил растягивающего напряжения, позволяет качественно правильно описать температурную зависимость предела вынужденной высокомодульности σ_v во всем интервале температур. Для многих полимеров наблюдаемая температурная зависимость σ_v сложнее, чем в приведенных случаях, что, по данным работы [12], связано с релаксационными переходами ниже температуры стеклования.

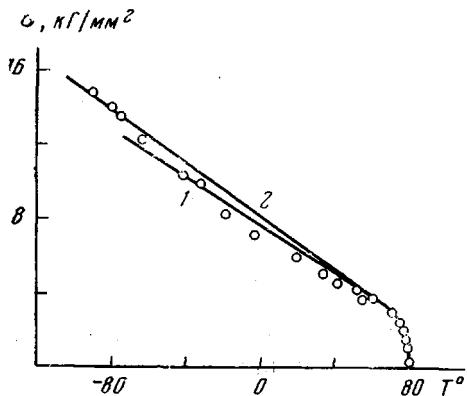


Рис. 2. Температурная зависимость предела вынужденной высокомодульности для ПВХ: 1 – экспериментальная и 2 – расчетная кривые

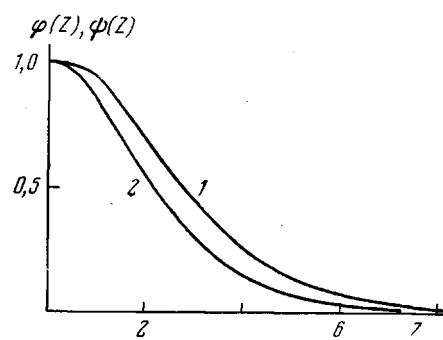


Рис. 3. Сравнение двух функций в зависимости от параметра $Z = v\sigma/kT$. 1 – функция $\phi(Z)$, 2 – функция $\psi(Z)$

Интересно отметить также следующее. Как известно, формула Эйринга для вязкости неионетоновского течения выведена им в предположении о том, что при наличии тангенциальной силы все тепловые перескоки частиц можно рассматривать происходящими преимущественно в двух направлениях – прямом и обратном по отношению к направлению действия силы. В работе [6] это упрощение снимается. Учет статистики переходов сегментов в поле напряжений по всем направлениям приводит к более точной и, в рамках принятой модели об активационном механизме таких переходов, более обоснованной формулировке закона вязкого неионетоновского течения (формула (8) в работе [6]).

Результаты нашей работы показывают, что времена релаксации при деформациях сдвига и растяжения различаются. Так, согласно работе [6], время релаксации при деформации сдвига (вязкое течение) равно

$$\tau = \tau_0 \cdot \frac{Z^3}{3Z \operatorname{ch} Z - 3 \operatorname{sh} Z} = \tau_0 \cdot \phi(Z) \quad (18)$$

Но при деформации растяжения согласно уравнению (12) имеем

$$\tau = \tau_0 \cdot \frac{Z}{\operatorname{sh} Z} = \tau_0 \cdot \psi(Z) \quad (19)$$

Из сравнения двух функций $\phi(Z)$ и $\psi(Z)$ (рис. 3) следует, что время релаксации, характеризующее подвижность сегмента, в поле сил растяжения (ниже T_c) зависит от напряжения иначе, чем время релаксации при деформации сдвига (вязкое течение). При $Z \rightarrow 0$ или $\sigma \rightarrow 0$, т. е. практически для области малых напряжений, времена релаксации при сдвиге и растяжении совпадают и равны τ_0 .

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Александров, Сборник трудов I и II Конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 49.
2. Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, Ж. техн. физики, 21, 267, 1951.
3. J. S. Lazurkin, J. Polymer Sci., 30, 595, 1958.
4. Ю. С. Лазуркин, Г. М. Бартенев, Г. П. Ушаков, М. В. Воеводская, Высокомолек. соед., 6, 504, 1964.
5. Г. М. Бартенев, М. В. Воеводская, Каучук и резина, 1964, № 12, 14.
6. Г. М. Бартенев, Ж. физ. химии, 29, 2006, 1955.
7. A. Tobolsky, R. E. Powell, H. Eyring, The Chemistry of Large Molecules, N. Y., 1943.
8. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, «Химия», 1964, стр. 70.
9. Г. М. Бартенев, В. Д. Зайцева, Высокомолек. соед., 1, 1309, 1959.
10. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
11. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., А11, 2400, 1969.
12. В. А. Верштейн, Л. Г. Разгуляева, А. Б. Синани, В. А. Степанов, Физика твердого тела, 18, 3017, 1976.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF FORCED HIGHELASTICITY LIMIT OF POLYMERS IN GLASS-LIKE STATE

Bartenev G. M., Sidorova T. N.

Summary

Within the framework of the known model on the activation mechanism of units transition under a stress action, based on the account of statistics of such transitions along overall directions, the equation for temperature dependence of forced high-elasticity limit of non-crystalline polymers has been proposed. A numerical solution demonstrated that the equation allows qualitatively true to describe the temperature dependence of forced high-elasticity limit of non-crystalline polymers within total temperature interval — from the brittleness temperature to the glass transition temperature. It was shown that the relaxation time, characterizing a mobility of segment in the elongation forces field (below the glass transition temperature), depends on the stress differently than the relaxation time at shear deformation in the process of viscous flow.
