

при стационарном течении [4] может быть следствием не столько внутренних свойств самого материала, сколько следствием влияния предшествующего деформирования, свойственного полимерам. Стоит лишь отметить необходимость очень длительного отжига выше  $T_c$  для снятия обсуждаемого эффекта, т. е. наблюданную в данном случае сильно выраженную долговременную «структурную» память материала, проявляемую при одностороннем растяжении, такая «память» в расплавах полимеров, сохраняющаяся после завершения релаксации макроскопических напряжений, проявляется и в других экспериментах (см., например, работу [6]). В каком-то смысле это память о сохраняющихся в материале внутренних напряжениях. Однако они действуют в столь малых микрообъемах, что обнаружить их прямыми методами вряд ли возможно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Соголова Т. И. Ж. техн. физ., 1949, т. 23, вып. 5, с. 551.
2. Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Volosevitch V. V. Appl. Polymer Symp., 1975, № 27, p. 47.
3. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
4. Vinogradov G. V., Fikhman V. D., Raduschkevich B. V., Malkin A. Ya. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, № 5, p. 657.
5. Гуль Б. Е., Геллер Т. И. Коллоидн. ж., 1953, т. 15, № 2, с. 85.
6. Andrianova G. P. J. Polymer Sci. Polymer Phys., Ed., 1975, v. 13, № 1, p. 95.

Таджикский государственный  
университет им. В. И. Ленина  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР  
Научно-производственное объединение  
«Пластмассы»

Поступила в редакцию  
20.V.1981

УДК 541.64:539.3

### РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СПЕКТРОВ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИМЕРАХ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Барменев Г. М., Сидорова Т. Н.

Согласно современным представлениям о строении и механических свойствах полимеров в высокоэластическом состоянии, при температурах, превышающих температуру стеклования, на непрерывном спектре времен релаксации наблюдается мультиплетный процесс  $\lambda$ -релаксации, обусловленный подвижностью связанных сегментов, входящих в микроблоки надсегментальных структур, играющих роль физических узлов молекулярной сетки эластомера [1]. Мультиплетность  $\lambda$ -процессов различна для разных полимеров, но наиболее вероятным является существование трех  $\lambda$ -переходов с временами релаксации  $\tau_\lambda$ ,  $\tau_{\lambda_2}$ ,  $\tau_{\lambda_3}$ .

Идентифицировать те или иные релаксационные механизмы помогают спектры внутреннего трения [1, 2]. Прецизионные исследования механических потерь в эластомерах [3] позволили сопоставить данные по температурной зависимости фактора потерь  $\operatorname{tg} \delta$  или коэффициента механических потерь  $\alpha$  для наполненных и ненаполненных эластомеров с релаксационными спектрами, полученными изотерм релаксации напряжения, и, таким образом, экспериментально доказать существование в высокоэластическом состоянии группы  $\lambda$ -процессов релаксации, обладающих малой интенсивностью по сравнению с  $\alpha$ -процессом (стеклованием). Крылья максимумов механических потерь  $\lambda$ -переходов перекрываются; следовательно, дискретность процессов проявляется слабо. Поэтому возникает во-

прос о разрешающей способности метода внутреннего трения применительно к исследованию релаксационных свойств полимеров в высокоэластическом состоянии.

Вопрос о разрешении дискретных спектров времен релаксации рассматривался в работе [4] с помощью численного моделирования наложенных экспоненциальных процессов по формуле

$$\varphi(t) = \sum_{i=1}^n c_i e^{-t/\tau_i}$$

( $c_i \geq 0$ ,  $\tau_1 < \tau_2 < \dots < \tau_n$ )  $c_i$  характеризуют вклад каждого отдельного экспоненциального процесса в общий процесс  $\varphi(t)$ ,  $\tau_i$  — времена релаксации. При этом было показано, что два последовательных экспоненциальных процесса четко разрешаются при условии, что отношение времен релаксации  $\tau_i/\tau_{i-1} \geq 10$  ( $i=1, \dots, n$ ).

Для рассмотрения задачи о разрешающей способности спектров времен релаксации в методах релаксационной спектрометрии был моделирован фактор потерь  $\operatorname{tg} \delta$  в условиях изменения соотношения времен и интенсивностей различных релаксационных процессов. При этом мы ограничились рассмотрением модели релаксации сшитого полимера, включающей быструю ( $\alpha$ -переход) и медленную физическую релаксацию ( $\lambda$ -переходы), а также химическую релаксацию ( $\delta$ -переход). Такой модели релаксации соответствует дискретный спектр, используемый во всех дальнейших расчетах

$$\tau_\alpha, \tau_{\lambda_1}, \tau_{\lambda_2}, \tau_{\lambda_3}, \tau_\delta$$

$$E_\alpha, E_{\lambda_1}, E_{\lambda_2}, E_{\lambda_3}, E_\delta$$

или

$$\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5$$

$$E_1, E_2, E_3, E_4, E_5$$

Здесь  $\tau_i$  — времена релаксации  $\alpha$ -,  $\lambda_1$ -,  $\lambda_2$ -,  $\lambda_3$ - и  $\delta$ -процессов соответственно,  $E_i$  — вклады каждого релаксационного механизма в общий процесс релаксации (с размерностью модуля упругости).

Зависимость тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  от частоты периодических деформаций  $\omega$  и температуры  $T$  определяется следующим выражением теории линейной вязкоупругости [5]:

$$\operatorname{tg} \delta(\omega, T) = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{E_i \omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{E_i \omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2}}, \quad (1)$$

где  $\tau_i = B_i e^{U_i/kT}$ ;  $U_i$  — энергия активации  $i$ -го релаксационного перехода;  $B_i$  — коэффициент, связанный с размерами кинетических единиц.

При наличии  $n$  релаксационных переходов с временами релаксации  $\tau_i$  на частотной или температурной кривой  $\operatorname{tg} \delta$ , рассчитанной по уравнению (1), наблюдается  $(n-1)$  максимумов и фон внутреннего трения [2, 6]. Последний  $n$ -й релаксационный переход с наибольшим временем релаксации не дает максимума, а проявляется в виде монотонно возрастающих потерь (вязкое течение).

Необходимые условия существования экстремумов на кривой получаются из уравнений для частных производных  $\partial \operatorname{tg} \delta / \partial \omega = 0$  и  $\partial \operatorname{tg} \delta / \partial T = 0$ ,

которые соответственно приводятся к уравнениям относительно  $\omega$  и  $T$  вида

$$\sum_{i=1}^n \frac{E_i \tau_i - E_i \omega^2 \tau_i^3}{(1 + \omega^2 \tau_i^2)^2} \sum_{i=1}^n \frac{E_i \tau_i^2}{(1 + \omega^2 \tau_i^2)^2} - 2 \sum_{i=1}^n \frac{E_i \tau_i^2}{(1 + \omega^2 \tau_i^2)^2} \sum_{i=1}^n \frac{E_i \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} = 0 \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{E_i U_i B_i e^{U_i/kT} - E_i U_i B_i^3 \omega^2 e^{3U_i/kT}}{(1 + \omega^2 B_i^2 e^{2U_i/kT})^2} \sum_{i=1}^n \frac{E_i B_i^2 e^{2U_i/kT}}{1 + \omega^2 B_i^2 e^{2U_i/kT}} - 2 \sum_{i=1}^n \frac{U_i E_i B_i^2 e^{2U_i/kT}}{(1 + \omega^2 B_i^2 e^{2U_i/kT})^2} \sum_{i=1}^n \frac{E_i B_i e^{U_i/kT}}{1 + \omega^2 B_i^2 e^{2U_i/kT}} = 0 \quad (3)$$

Эти уравнения, вообще говоря, решаются только численными методами. В простейшем случае при ( $n=2$ ) существует лишь один максимум  $\operatorname{tg} \delta$ . Для этого случая, которому соответствует дискретный спектр

$\tau_1, \tau_2$

$E_1, E_2$ ,

выражение (2) переходит в алгебраическое уравнение четвертой степени

$$x^4 + (3A - B)x^2 + AB = 0,$$

где  $x = \omega \tau_i$ ;  $A = (1 + ab)/(b^2 + ab)$ ;  $B = (1 + ab^2)/(b^2 + ab^2)$ ;  $a = E_2/E_1$ ,  $b = -\tau_2/\tau_1$ . Максимум на частотной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  наблюдается при условии

$$\omega \tau_1 = C_1, \quad (4)$$

где

$$C_1 = \sqrt{\frac{B - 3A}{2}} + \sqrt{\left(\frac{B - 3A}{2}\right)^2 - AB},$$

т. е. положение максимума зависит от соотношения времен релаксации  $\tau_2/\tau_1$  и от соотношения вкладов отдельных переходов  $E_2/E_1$ .

Дискретный спектр, в котором  $\tau_2 \gg \tau_1$  и  $E_2 \leq E_1$ , соответствует многим реальным случаям. При этом  $A \ll B$ , и записанное выше условие (4) преобразуется к виду

$$\omega \tau_1 = C_1 \sim \sqrt{\frac{E_2}{E_1 + E_2}} \quad (5)$$

Таким образом, получается результат, известный в теории линейной вязкоупругости, причем  $0 < C_1 \leq \frac{\sqrt{2}}{2} = 0.7$ . В случае  $E_2 \geq E_1$  имеем,  $\sqrt{2}/2 \leq C_1 < 1$ . Часто по порядку величины принимается  $C_1 \approx 1$ .

Уравнение (3) относительно  $T$  при  $\omega = \text{const}$  и  $n=2$  решается только численно. В предельном случае, когда  $\tau_2 \rightarrow \infty$  («стандартное» линейное тело), условие существования максимума на температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  также имеет вид (5) при том, что  $\tau_1 = B_1 e^{U_1/kT}$ .

Необходимо отметить, что исходная формула (1) линейной вязкоупругости не учитывает кооперативности  $\alpha$ - и  $\lambda$ -процессов релаксации, потому она не дает на самом деле возможности установить количественные усло-

вия появления максимумов на кривой  $\lg \delta$ . На практике условия возникновения максимумов типа  $\omega t_i \approx 1$  для полимеров в высокоэластическом состоянии выполняются лишь для мелкомасштабных движений кинетических единиц в области быстрой физической релаксации ( $\gamma$ - и  $\beta$ -процессы). Условие появления максимума механических потерь, соответствующего  $\alpha$ -процессу релаксации, имеет вид  $\omega t_\alpha = C_\alpha \approx 10$ , что экспериментально доказано в серии работ [7–9]. Как показывает опыт, такого же типа условия справедливы и для  $\lambda$ -процессов релаксации ( $\omega t_i = C_\lambda \approx 10$  [1, 3]).

Тем не менее результаты численного моделирования  $\lg \delta$  по формуле (1) представляют интерес, так как дают возможность оценить условия разрешения дискретного спектра в области медленных процессов.

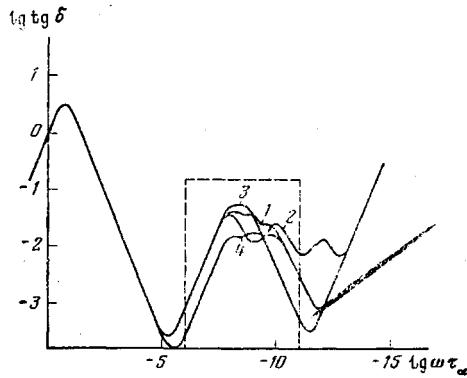


Рис. 1

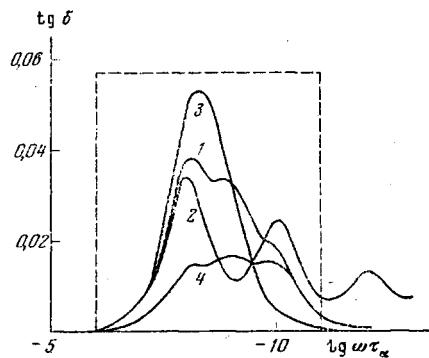


Рис. 2

Рис. 1. Спектр внутреннего трения, построенный в соответствии с формулой (1). Здесь и на рис. 2 1–4 – спектры, рассчитанные при различных соотношениях времен релаксации и вкладов отдельных релаксационных процессов (пояснения в тексте)

Рис. 2. Участок спектра внутреннего трения в области  $\lambda$ -релаксации, выделенный на рис. 1 штриховой рамкой

На рис. 1 в координатах  $\lg \delta - \lg \omega \tau_\alpha$  кривая 1 рассчитана для случая, когда соотношение времен релаксации  $\tau_i$  и вкладов  $E_i$  отдельных релаксационных процессов дискретного спектра сравнимо с данными релаксационной спектрометрии применительно к эластомерам ( $\alpha$ -,  $\lambda$ - и  $\delta$ -релаксация). Например, для сплошных эластомеров наблюдаются  $\alpha$ -процесс (стеклование) с характерным временем  $\tau_\alpha$ , три  $\lambda$ -процесса ( $\tau_{\lambda_1}$ ,  $\tau_{\lambda_2}$  и  $\tau_{\lambda_3}$ ) и процесс химической релаксации  $\tau_\delta$ , причем  $\tau_{\lambda_1}/\tau_\alpha = 10^8$ ,  $\tau_{\lambda_2}/\tau_\alpha = 10^9$ ,  $\tau_{\lambda_3}/\tau_\alpha = 10^{10}$ ,  $\tau_\delta/\tau_\alpha = 10^{15}$ ;  $E_\alpha/E_\delta = 10^3$ ,  $E_{\lambda_1}:E_{\lambda_2}:E_{\lambda_3} = 3:2:1$ ,  $E_\delta/E_{\lambda_1} = 20$ . Для сравнения на этом же рисунке кривая 2 рассчитана для гипотетического случая, когда разница последовательных времен релаксации в группе  $\lambda$ -процессов составляет два порядка величины, т. е.  $\tau_{\lambda_2}/\tau_{\lambda_1} = \tau_{\lambda_3}/\tau_{\lambda_2} = 10^2$ , тогда как в первом случае  $\tau_{\lambda_1}$ ,  $\tau_{\lambda_2}$ ,  $\tau_{\lambda_3}$  отличаются на порядок; соотношение вкладов отдельных процессов такое же, как и принятое при расчета кривой 1. Кривая 3 отличается от кривой 1 тем, что разница последовательных времен релаксации в группе  $\lambda$ -процессов составляет по величине полпорядка ( $\tau_{\lambda_2}/\tau_{\lambda_1} = \tau_{\lambda_3}/\tau_{\lambda_2} = 10^{0.5}$ ). Кривая 4 рассчитана для случая, когда вклады  $\lambda$ -процессов в общий процесс релаксации были бы одинаковыми, а времена релаксации соотносились бы между собой так же, как было принято при расчете кривой 1.

Максимумы на спектре внутреннего трения (рис. 1) разрешены при условии, что времена релаксации отдельных релаксационных процессов различаются по меньшей мере на порядок. При  $\tau_{\lambda_i}/\tau_{\lambda_{i-1}} = 10^2$  в группе  $\lambda$ -процессов релаксации ( $i=2, 3$ ) максимумы потерь отчетливо разрешены; при  $\tau_{\lambda_i}/\tau_{\lambda_{i-1}} = 10$  крылья максимумов перекрываются, но тем не ме-

нее нечетко выраженные максимумы все еще сохраняются; при  $\tau_{\lambda_1}/\tau_{\lambda_{i-1}} = 10^{0.5}$  — отдельные максимумы сливаются, образуя размытый пик в области  $\lambda$ -процессов. При равенстве вкладов  $\lambda$ -процессов и различии времен релаксации  $\tau_{\lambda_1}, \tau_{\lambda_2}, \tau_{\lambda_3}$  на порядок пик в области  $\lambda$ -процессов приобретает платообразную форму, и триплетность группы проявляется слабо. Во всех случаях отчетливо разрешены максимумы механических потерь, относящиеся к  $\alpha$ - и  $\beta$  всей группе  $\lambda$ -процессов релаксации. Пик в области химической релаксации не наблюдается, механические потери здесь монотонно возрастают (химическое течение).

На рис. 2 в координатах  $\text{tg } \delta - \lg \omega_{ta}$  показана часть спектра, относящаяся к  $\lambda$ -релаксации, выделенная на рис. 1 штриховой рамкой. В этих координатах  $\lambda$ -максимумы проявляются более отчетливо.

Следует отметить, что спектр внутреннего трения дает принципиальную возможность идентифицировать  $\lambda$ -релаксацию в высокоэластическом состоянии. Различие на порядок времен релаксации  $\lambda$ -переходов при условии неравенства их вкладов в общий процесс релаксации позволяет установить существование группы дискретных процессов в области медленной физической релаксации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
2. Постников В. С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1969.
3. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Алексеев В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1020.
4. Balarin M. Experimentelle Techn. der Phys., 1978, B. 26, № 3, S. 229.
5. Ferry J. D. Viscoelastic Properties of Polymers. N. Y.: Wiley & Sons Inc., 1970.
6. Мешков С. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Воронеж: Воронежск. политехн. ин-т, 1964.
7. Бартенев Г. М., Зайцева В. Д. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 9, с. 1309.
8. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Каучук и резина, 1960, № 8, с. 18.
9. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 1, с. 66.

Институт физической  
химии АН СССР

Поступила в редакцию  
21.V.1981

УДК 541.64:547 (538.141+633)

#### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ИНИЦИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА — ДИМЕТИЛАНИЛИН

*Галибей В. И., Волошановский И. С., Эпимахов Ю. К.*

Несмотря на то что полимеризацию виниловых мономеров, инициированную окислительно-восстановительными системами диацильные пероксиды — третичные амины, изучали многие исследователи [1], некоторые детали процесса остаются невыясненными.

Нами показано, что характер кинетических кривых глубина полимеризации — время определяется соотношением концентраций компонентов инициирующей системы пероксид бензоила (ПБ) — диметиланилин (DMA). На рис. 1 в качестве примера приведено несколько первичных кинетических кривых. Так, в случае, когда концентрация диметиланилина больше концентрации пероксида бензоила, на сравнительно низкой глубине превращения наступает достаточно резкое замедление и остановка полимеризации (кривая 1). Остановка полимеризации может быть вызвана быстрым исчерпанием ПБ в системе при данном соотношении концентраций компонентов инициирующей системы. Если же [DMA] <