

УДК 541.64:539 (2+3)

АКТИВАЦИЯ И АКТИВАЦИОННЫЕ ОБЪЕМЫ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ ПРИ КВАЗИУПРУГОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ

Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А.

Изучено влияние квазиупругого деформирования (статической нагрузки) на спектры внутреннего трения линейных полимеров в широком диапазоне температур. Показано, что кроме механической активации процессов релаксации возможно также их «торможение» и отсутствие влияния нагружения. Определены эффективные активационные объемы релаксационных процессов $v(T, \sigma)$ и показано их соответствие активационным объемам вынужденно-эластической деформации. Установлено общее соотношение величин активационного объема для α - и β -переходов в исследованных полимерах и обнаружено, что активационный объем β -релаксации соизмерим с объемом сегмента Куна полимеров.

Уравнение Александрова – Гуревича для времени релаксации

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Q_0 - \sigma v}{kT}\right), \quad (1)$$

где v имеет размерность объема, предполагает активацию релаксационных процессов (молекулярных перегруппировок) в телах вследствие снижения активационного барьера Q_0 под действием напряжения σ . Выражение (1) подтверждается, в частности, явлением вынужденной эластичности полимеров [1], когда напряжение «оживляет» часть релаксационного спектра, «замороженную» при температуре деформирования в отсутствие силового поля [2].

Значительно менее ясен вопрос о влиянии силового поля на релаксационные процессы в полимерах при их квазиупругом деформировании ($\epsilon \ll 10\%$). Вместе с тем именно в этих условиях идет подготовка процесса вынужденной эластичности, а напряжения близки к обычно действующим в полимерных конструкциях. Кроме того, по изменению релаксационных свойств за счет вариации напряжения можно в принципе оценивать активационные объемы процессов релаксации. При $\sigma \rightarrow 0$ последние характеризуют некоторый масштаб актов теплового движения в полимере в отсутствие напряжения, что важно при изучении природы релаксационных переходов.

Экспериментальные возможности для такого исследования дает метод внутреннего трения, измеряемого, например, по затуханию свободных крутильных колебаний маятника при одновременном приложении к исследуемому образцу статической нагрузки [3, 4]. В работе [3] был выполнен также анализ, учитывающий фактор длительности действия нагрузки в условиях «исчерпания» числа возможных релаксационных перегруппировок при квазиупругом (замедленноупругом) деформировании. Эффективное время релаксации $\tau_\theta \approx 1/v_s$, где v_s – частота преодоления асимметричных за счет σ потенциальных барьеров, изменяющаяся во времени вследствие изменения населенностей потенциальных ям, определяется выражением [3]

$$\tau_\theta = \frac{\tau(0)}{\operatorname{ch} \frac{\sigma v}{2kT} \left\{ 1 - \operatorname{th}^2 \frac{\sigma v}{2kT} \left[1 - \exp \left(-t \frac{\operatorname{ch} \sigma v / 2kT}{\tau(0)} \right) \right] \right\}} \quad (2)$$

Здесь $\tau(0) = \tau_0 \exp\left(\frac{Q_0}{kT}\right)$ — «собственное» (при $\sigma=0$) время релаксации, t — время действия статического напряжения σ , T — абсолютная температура и k — постоянная Больцмана. Уравнение (2) описывает сдвиг по температурной шкале одиночного релаксационного пика в функции σ и t . Анализ предсказывает возможность как активации, так и «подавления» подвижности при статическом нагружении [3], что подтверждают некоторые экспериментальные данные, например полученные на неорганических стеклах, ПММА [3, 4] и ориентированных полимерах [5]. Кроме того, в работах [3, 4] получены формулы, позволяющие по изменению спектра внутреннего трения при статическом нагружении оценить эффективный активационный объем релаксации $v(T, \sigma)$. Так, для условий $t \rightarrow 0$ и $T < T_m$ (T_m — температура ближайшего релаксационного максимума)

$$v \cong \frac{kT}{\sigma_m} \sqrt{12 \left(\frac{Q_{\sigma}^{-1}}{Q_0^{-1}} - 1 \right)}, \quad (3)$$

где σ_m — максимальное напряжение сдвига (среднее по длине образца), а Q_0^{-1} и Q_{σ}^{-1} — внутреннее трение при $T=\text{const}$ в отсутствие статической нагрузки и измеренное сразу после ее приложения.

Цель настоящей работы — исследование влияния статического нагружения в квазиупругой области на спектры внутреннего трения полимеров различного строения при широкой вариации условий опытов и оценка на этой основе эффективных активационных объемов процессов релаксации $v(T, \sigma)$.

Опыты проводили на промышленных полимерах — атактических ПММА, ПС, ПВХ, а также на ПЭ и поликарбонате (ПК). Внутреннее трение Q^{-1} измеряли, как и ранее [3, 4], методом затухающих крутильных колебаний на частоте ~ 1 Гц, в вакууме 10^{-3} мм рт. ст., при изменении температуры от ~ 100 К до T_c . Образцами служили нити диаметром $\sim 0,5$ и длиной 80 мм с утолщениями на концах, механически выточенные и отожженные. Логарифмический декремент затухания $\lambda = \pi Q^{-1}$ определяли с помощью оптического рычага. Статическое нагружение (заданный крутящий момент) осуществляли закручиванием одного из захватов на определенный угол при фиксированной температуре. Измерение внутреннего трения при $T=\text{const}$ проводили (с точностью не менее $\pm 5\%$) в ненагруженном состоянии и сразу после приложения статической нагрузки. После этого образец разгружали, выдерживали до восстановления исходных формы и уровня внутреннего трения; затем проводили измерение при следующей температуре.

Необходимые расчетные формулы приведены в работах [3, 4]. Эффективный активационный объем определяли, как и ранее, по относительному изменению внутреннего трения в первые 10–30 с после приложения нагрузки (время, необходимое для одного замера Q^{-1}). Расчет v по формуле (3) дает, строго говоря, усредненную величину для интервала напряжений от нуля до σ_m . Для получения зависимости $v(\sigma)$ нагружение проводили «скачками» $\Delta\sigma_m = \sigma_m'' - \sigma_m'$ с оценкой соответствующего изменения $\Delta(Q_{\sigma}^{-1}/Q_0^{-1})$. В этом случае значения v отвечали заданным интервалам напряжений и вместо формулы (3) использовали более корректную формулу

$$v \cong 2kT \sqrt{\frac{3}{2} \cdot \frac{\Delta(Q_{\sigma}^{-1}/Q_0^{-1})}{\sigma_m \Delta\sigma_m}}, \quad (4)$$

$$\text{где } \sigma_m = \frac{\sigma_m'' + \sigma_m'}{2}.$$

На рис. 1 показаны спектры внутреннего трения и их относительное изменение при статическом нагружении образцов для ПВХ и ПЭ; аналогичные данные были получены для ПММА [4], ПС и ПК. Исходные спектры внутреннего трения полимеров описаны в литературе и характеризуются прежде всего присутствием релаксационных пиков α -перехода стеклования при T_c и ближайшего к нему β -перехода ($T_b < T_c$)¹.

Характер влияния статического нагружения на спектры внутреннего трения оказался качественно одинаковым для всех исследованных поли-

¹ В случае ПЭ вопрос о температуре стеклования и обозначениях релаксационных переходов остается до сих пор дискуссионным [6–8]. Мы располагаем калориметрическими данными (опыты В. М. Егорова), подтверждающими отнесение перехода при -30° к переходу стеклования, а при -130° — к β -переходу.

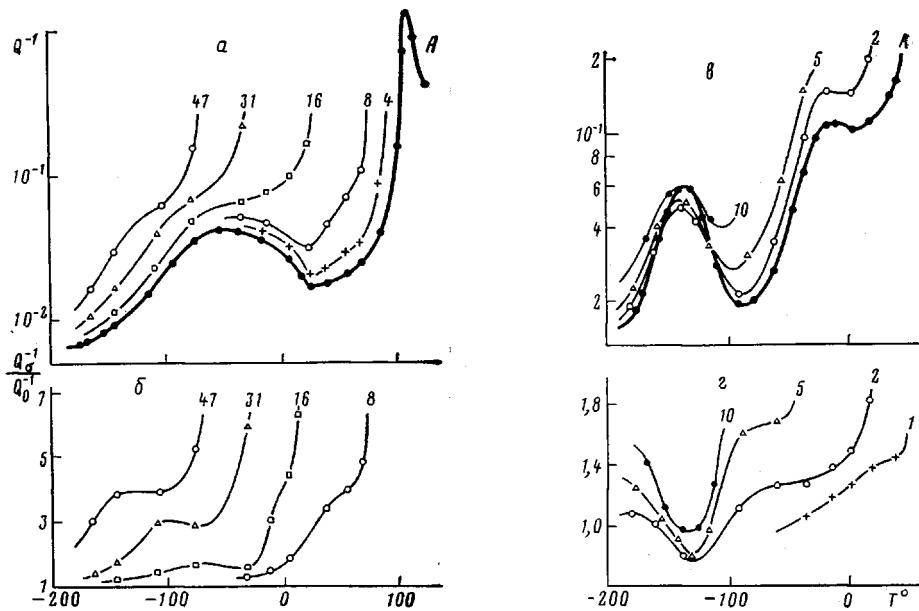


Рис. 1. Температурные зависимости внутреннего трения (*a*, *c*) и его относительного изменения при статическом нагружении (*b*, *d*) для ПВХ (*a*, *b*) и ПЭ (*c*, *d*). Кривая *A* — пленагруженное состояние; максимальные напряжения сдвига указаны у кри-
вых в МПа

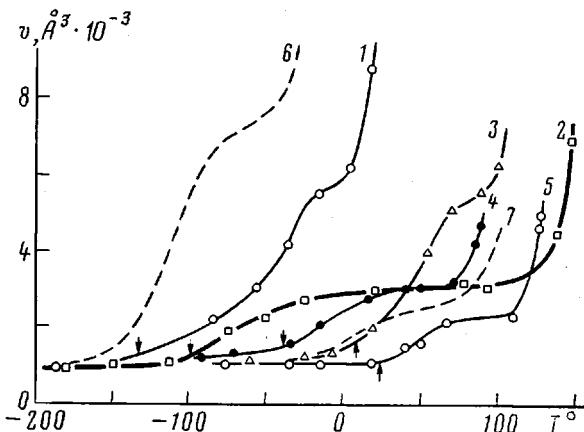


Рис. 2. Температурные зависимости эффективного активационного объема релаксации для ПЭ (1, 6), ПК (2), ПС (3), ПВХ (4) и ПММА (5, 7). Кривые 1–5 опреде-
лены при напряжении сдвига ≤ 2 МПа, кривые 6 и 7 определены для вынужденно-
эластического деформирования [9]. Стрелками указано положение максимума внут-
реннего трения (1 Гц), отвечающего β -переходу T_β

меров; спектры изменялись уже при малых нагрузках ($\sigma_m \approx 1-2$ МПа), и с ростом напряжения эффекты повышались. Влияние нагрузки (квазиупругой деформации) оказалось прежде всего активирующим подвижность: уровень внутреннего трения при большинстве температур повышается, а α - и β -переходы смещаются в сторону низких температур (рис. 1). При этом механическая активация релаксационных процессов наиболее существенна при температурах, на десятки градусов меньших температуры соответствующего максимума T_m (T_β или T_c). При $T \geq T_m$ эффект в полном соответствии с анализом работы [3] может отсутствовать и даже менять знак; иногда наблюдается «тормозящее» действие нагрузки на подвижность: $Q_\sigma^{-1}/Q_0^{-1} < 1$ (рис. 1, *г*). Отметим, что подобно тормозящему влиянию нагрузки на подвижность в ориентированных полимерах при $T > T_c$ [5] небольшие напряжения сдвига, которые удавалось приложить

к изотропному ПВХ при $T > T_c$, вызывали уменьшение уровня внутреннего трения. Временные эффекты влияния статической нагрузки на спектры внутреннего трения были аналогичны наблюдавшимся ранее [3, 4] и здесь не рассматриваются.

Величина эффективного активационного объема релаксации v — мера количественного влияния силового поля на подвижность (релаксационные переходы) в полимерах. На рис. 2 приведены его температурные зависимости, полученные для пяти исследованных полимеров при $T \leq T_c$ и малых статических напряжениях сдвига $\sigma_m \leq (1-2)$ МПа. Эти значения, очевидно, близки к «истинным» активационным объемам актов теплового движения. Видно, что во всех случаях наблюдается ступенчатый рост v с повышением температуры. В диапазоне температур $\Delta T \approx T_b - (50-100^\circ)$ объем $v \approx (0,6-1) \cdot 10^3 \text{ \AA}^3$ для всех пяти полимеров и практически не зависит от температуры. Значения v резко возрастают вблизи T_b , а затем по мере приближения к переходу стеклования T_c достигают $(2-6) \cdot 10^3 \text{ \AA}^3$. «Площадки» на кривых $v(T)$ ниже температур T_b и T_c характеризуют эффективные активационные объемы в β - или α -переходах (смещение обусловлено их механической активацией).

Ранее подобные ступенчатые зависимости от температуры были получены для кинетических параметров вынужденно-эластического деформирования ($\varepsilon > 10\%$) тех же полимеров, в частности для энергии активации Q_0 и активационного объема α [9, 10]. При этом отношение $\frac{Q_0(T)V}{\alpha(T)} \approx \frac{E_k}{3}$ (V — объем мономерного звена, E_k — энергия когезии) слабо изменилось в широком интервале температур ниже T_c . Это позволило сделать вывод о том, что энергия активации вынужденно-эластической деформации определяется в основном размером кинетической единицы и барьерами межмолекулярных взаимодействий. Нами были сопоставлены зависимости $v(T)$ и $\alpha(T)$ (значения α взяты из работ [9, 10])²; для всех исследованных полимеров (для ПЭ и ПММА показано на рис. 2) наблюдалось явное соответствие хода указанных зависимостей. При температурах $T \leq T_b$ значения активационных объемов релаксации и деформирования практически совпадают. При более высоких температурах их «расхождение» обусловлено температурным сдвигом кривых для активационных объемов деформации по отношению к кривым $v(T)$ для релаксации (рис. 2, кривые 1 и 6, 5 и 7), связанным с большим эффектом механической активации — действием напряжений $\sim 30-100$ МПа. Найденное соответствие активационных объемов свидетельствует о том, что скорость вынужденно-эластического деформирования определяется, очевидно, молекулярными актами (перегруппировками), характерными для β - и α -переходов в полимерах.

В связи с изложенным представляет интерес рассмотрение характера полученных (для квазиупругой области) силовых зависимостей активационного объема $v(\sigma)$ или почти идентичных им зависимостей от деформации сдвига $v(g)$, показанных на рис. 3 и 4.

Видно, что при низких температурах $T \leq T_b$ эти зависимости выражены относительно слабо. Некоторое уменьшение v с ростом σ (или g) обусловлено здесь «методической» причиной — повышенной скоростью «исчерпания» релаксационных перегруппировок за время измерения внутреннего трения; «истинное» значение активационного объема должно определяться поэтому экстраполяцией на область малых нагрузок ($\sigma \rightarrow 0$) [3].

С повышением температуры в области $T_b - T_c$ зависимости $v(\sigma, g)$ приобретают вид кривых с минимумом при напряжениях порядка одной четверти от предела вынужденной эластичности σ_{\max} полимера при тех же температурах (рис. 3 и 4). Кривые $v(\sigma, g)$ можно сопоставить с аналогичными зависимостями для активационного объема α вынужденно-эла-

² При сопоставлении для деформации на рис. 2 принималось $v = 2\alpha$, что было вызвано формальной причиной: в работе [9] исходили из выражения для активационного барьера $Q = Q_0 - \alpha\sigma$, а в работе [3] $Q = Q_0 - \frac{v\sigma}{2}$.

ской деформации тех же полимеров с целью получения полных силовых или деформационных зависимостей рассматриваемого параметра, характеризующего масштаб актов молекулярных перегруппировок в полимерах под действием силового поля. Для этого в правой части рис. 3 и 4 нанесены зависимости $v(g)$ для ПВХ и $v(\sigma)$ для ПЭ, взятые для области вынужденной эластичности соответственно из работ [11] и [12], с учетом соотношения $v=2\alpha$.

Как видно из этих рисунков, при $T > T_g$ силовая и деформационная зависимости активационных объемов процессов релаксации и вынужденной эластичности при $T=\text{const}$ удовлетворительно совмещаются; па-

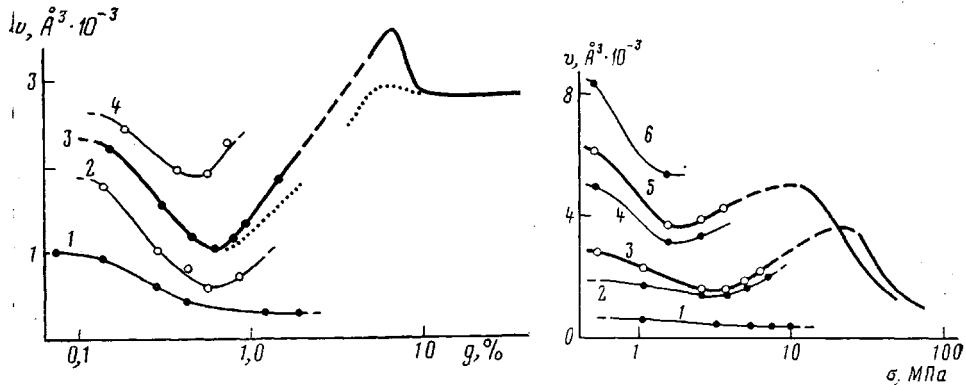


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Деформационные зависимости эффективного активационного объема релаксации для ПВХ при -90° (1), -15° (2), 20° (3) и 70° (4). Справа – зависимость параметра v для области вынужденной эластичности (по данным работы [11])

Рис. 4. Силовые зависимости эффективного активационного объема релаксации для ПЭ при -175° (1), -85° (2), -55° (3), -14° (4), 4° (5) и 18° (6). Справа – зависимости параметра v для области вынужденной эластичности (по данным работы [12])

метр v возрастает от напряжения $\sim \frac{1}{4}\sigma_{\text{вз}}$ до $\sigma_{\text{вз}}$, после чего в той или иной мере снижается. Примечательно также и другое соответствие: закалка или предварительная неупругая деформация снижали максимум $\alpha(g)$ у предела вынужденной эластичности [10]; аналогично нами наблюдалось, что в результате таких обработок параметр v в квазиупругой области при $\sigma > \sigma_{\text{вз}}/4$ возрастает слабее (пунктир на рис. 3).

Подобный вид «полных» зависимостей $v(\sigma, g)$ при температурах $T > T_g$ представляет собой следствие сложного кооперативного характера процесса стеклования, не подчиняющегося в отличие от других релаксационных переходов в твердом полимере простым аррениусовским закономерностям. Уменьшение параметра v с ростом σ в области напряжений $\sigma \ll \sigma_{\text{вз}}$ можно также объяснить «исчерпанием» замедленноупругой деформации, заданной первоначальной структурой полимера, но включающей кооперативные акты релаксации. Наличие же возрастающей ветви на кривой $v(\sigma, g)$ при больших напряжениях определяется появлением вследствие локальных сдвигов новых возможностей для релаксации – образованием флюктуационных «дырок», свободного объема и т. п.

Вопрос о физическом содержании термина «активационный объем» является, с нашей точки зрения, дискуссионным. Тем не менее полученные абсолютные значения активационных объемов дают все же интересную дополнительную информацию, касающуюся природы основных (α - и β -) переходов в полимерах.

Недавно на основе ряда экспериментальных фактов была предложена общая интерпретация α - и β -переходов в полимерах [13–15]. Согласно ей, ближайший к T_c β -переход определяется поворотом участка полимерной цепи, соизмеримого с сегментом Куна, а α -переход есть коррелированное движение межмолекулярно контактирующих сегментов, таких же, как и в β -переходе. При этом было показано, в частности, примерное по-

стоянство отношения энергетических активационных барьеров этих переходов в линейных полимерах и олигомерах: $Q_\alpha/Q_\beta \approx 4 \pm 1$ [15].

В этом плане представляются примечательными данные таблицы, в которой приведены значения параметра v для интервалов температур, отвечающих проявлению активации α - и β -переходов, слабо возмущенных силовым полем (при $\sigma \rightarrow 0$). Видно, что активационные объемы, характеризующие β -релаксацию в полимерах, оказываются соизмеримыми по величине с объемами корреляционных участков полимерных цепей — сегментов Куна, оцениваемых, как известно, экспериментально в разбавленных растворах, в θ -условиях [16]. Для пяти исследованных полимеров

Сопоставление эффективных активационных объемов процессов релаксации при малых напряжениях (≤ 2 МПа), характеризующих β - и α -переходы, с объемом сегмента Куна полимеров

Полимер	Размер сегмента Куна [16]		$v_\beta \cdot 10^{-2}$, Å^3	$v_\alpha \cdot 10^{-2}$, Å^3	Полимер	Размер сегмента Куна [16]		$v_\beta \cdot 10^{-2}$, Å^3	$v_\alpha \cdot 10^{-2}$, Å^3
	n_K звеньев	$v_K \cdot 10^{-2}$, Å^3				n_K звеньев	$v_K \cdot 10^{-2}$, Å^3		
ПВХ	12	8	9–12	25–30	ПЭ	8	4	6–9	40–50
ПС	8	13	10–13	40–45	ПК	2[17]	7	8–9	27–30
ПММА	6	9	8–10	20–25					

активационные объемы, характеризующие α -релаксацию, связаны с активационными объемами β -релаксации соотношением $v_\alpha \approx (4 \pm 1)v_\beta$ (таблица).

О физическом смысле указанного соотношения обоих кинетических параметров β - и α -переходов в полимерах можно высказать пока разные предположения. Возможно, оно связано с локализованным характером элементарного акта β -перехода в местах свободного объема и возникающей вероятностью коррелированного перемещения элементарных сдвигов в случае α -перехода. С другой стороны, полученное соотношение совпадает с теоретическими оценками размера кооперативного блока движения сегментов в α -переходе [18] и координационным числом укладки цепей 4–6 в первом координационном слое межмолекулярной «решетки» [19, 20]. Наконец, некоторые экспериментальные данные [21] позволяют предполагать в аморфных полимерах существование областей ближнего порядка размером 15, иногда 20–30 Å, возникающих при параллельной укладке нескольких сегментов соседних макромолекул. Эти области соответствуют типичным размерам сегментов Куна для многих гибкоцепных полимеров, и можно отождествить кооперативные блоки движения сегментов в α -переходе с такими образованиями. Однако в любом случае результаты, приведенные в таблице, служат дополнительным экспериментальным подтверждением положения о «генетической» связи α -перехода с его «предвестником» — β -переходом в стеклообразных полимерах и о соизмеримости единицы движения с сегментом Куна.

ЛИТЕРАТУРА

- Лазуркин Ю. С., Фогельсон Р. Л. Ж. техн. физики, 1951, т. 21, № 3, с. 267.
- Синани А. Б. Автореф. дис. на соискание ут. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: Ленинградск. политехн. ин-т, 1979. 24 с.
- Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 2, с. 399.
- Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А. Механика композитных материалов, 1981, № 1, с. 9.
- Журков С. Н., Егоров Е. А. Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 5, с. 1155.
- Boyer R., Snyder R. Polymer Letters, 1977, v. 15, № 5, p. 315.
- Beatty C., Karasz F. J. Macromolec. Sci. C, 1979, v. 17, № 1, p. 37.
- Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2003.

9. Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Синани А. Б., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 3, с. 767.
10. Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Степанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2246.
11. Песчанская Н. Н., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1978, т. 20, № 7, с. 2005.
12. Pamplio C. A., Davis L. A. J. Appl. Phys., 1972, v. 43, № 11, p. 4277.
13. Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 3, с. 627.
14. Bershtein V. A., Egorov V. M., Emelyanov Y. A., Stepanov V. A. Polymer Bull., 1983, v. 9, № 1, p. 98.
15. Bershtein V. A., Egorov V. M., Emelyanov V. A., Stepanov V. A. Abstr. 29th Internat. Symp. on Macromolecules (Macro-83). Bucharest, 1983, p. 109.
16. Цветков В. Н., Френкель С. Я., Эскин В. Е. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 286.
17. Гармонова Т. И., Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Цветков В. Н., Коровина Е. В. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 884.
18. Bueche F. J. Chem. Phys., 1956, v. 24, № 2, p. 418.
19. Gibbs J. H., DiMarzio E. A. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, № 3, p. 373.
20. Боян Э. Б., Овчинников Ю. К., Марков Г. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 376.
21. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977, с. 16.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
25.III.1983

ACTIVATION AND ACTIVATION VOLUMES OF RELAXATIONAL PROCESSES IN POLYMERS UNDER QUASI-ELASTIC STRAIN

Bershtein V. A., Yemel'yanov Yu. A., Stepanov V. A.

S u m m a r y

The influence of quasi-elastic strain (static load) on spectra of internal friction of linear polymers have been studied in the wide temperature range. Besides mechanical activation of relaxational processes the possibility of their retardation was shown as well as the absence of loading effect. The effective activation volumes of relaxational processes $v(T, \sigma)$ were determined and their correspondence to activation volumes of forced rubber-like deformation was shown. The general relation between values of activation volume for α - and β -transitions in polymers under study was found. The activation volume of β -relaxation was shown to be close to the volume of a Kuhn segment.