

6. Яковлев А. Д., Сирота А. Г., Столярова В. А., Сергеева Н. Н. // Порошковые материалы на основе модифицированных термопластов и рекомендации по их применению в промышленности, Л., 1984. 20 с.
 7. Clark D. T., Feast W. I., Kilcast D., Musgrave W. K. R. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 2. P. 389.

Ижевский механический институт

Поступила в редакцию
29.I.1988

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА α - И β -ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИМЕРАХ

Нехода А. Р., Ростиашвили В. Г., Иржак В. И.,
Иржак Т. Ф.

Выбор оптимальных температурно-временных режимов для получения полимеров с заданными свойствами непосредственно связан с изучением «эффектов памяти», т. е. влияния предыстории на свойства полимеров. Интенсивное развитие представлений о природе стеклования и твердого аморфного состояния позволило получить ряд интересных результатов по влиянию температурной предыстории на релаксационные свойства полимеров [1–4]. Динамические свойства в этом аспекте изучены гораздо слабее, особенно теоретически, хотя имеющиеся экспериментальные данные указывают на перспективность данного направления исследований [5–7].

В работе [2] была предложена теория флюктуаций плотности в аморфной системе, которая позволяет теоретически исследовать особенности поведения временной корреляционной функции флюктуаций плотности $\Psi(t) \sim \frac{\langle \delta\rho(0) \delta\rho(t) \rangle}{\langle \delta^2\rho(0) \rangle}$ и тем самым влияние предыстории на вид этой функции, а, следовательно, на характеристики α - и β -процессов. В работе [8] было получено выражение для $\Psi(t)$ в равновесном случае. В настоящей работе исследовали поведение $\Psi(t)$ в неравновесных условиях: после мгновенного скачка температуры от некоторой величины T_1 до температуры проведения исследований T_2 . Однако, как показал анализ, и в этом случае можно воспользоваться выражением для $\Psi(t)$, полученным в работе [8] с учетом изменения вида распределения, по которой ведется усреднение. Исследование вида $\Psi(t)$, которое проводилось при нескольких температурах T_1 , лежащих в интервале 215–340 К и $T_2 = -215$ К, показало, что как и в равновесном случае, $\Psi(t)$ может быть представлена в виде

$$\Psi(t) \sim \alpha_1 \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_1} \right)^{\beta_1} \right\} + \alpha_2 \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_2} \right)^{\beta_2} \right\} \quad (1)$$

В работе [8] на основании сравнения времен релаксации τ_1 и τ_2 , параметров β_1 и β_2 , характеризующих полуширину функции распределения, средних времен релаксации $\langle \tau_1 \rangle$ и $\langle \tau_2 \rangle$, где $\langle \tau \rangle = \frac{\tau}{\beta} \Gamma \left(\frac{1}{\beta} \right)$, и их температурных зависимостей было показано, что первый член выражения (1) соответствует α -процессу, а второй β -процессу. При этом α -процесс обус-

ловлен движением кинетических единиц в областях с относительно высокой плотностью, что соответствует малым флуктуациям локального избыточного объема v , и имеет кооперативный характер, а β -процесс связан с относительно большими значениями v , т. е. с движением кинетических единиц в областях с низкой плотностью, и происходит практически некооперативно.

Как показывает анализ выражения (1), все эти выводы остаются справедливыми и в рассматриваемом случае, однако значения параметров,

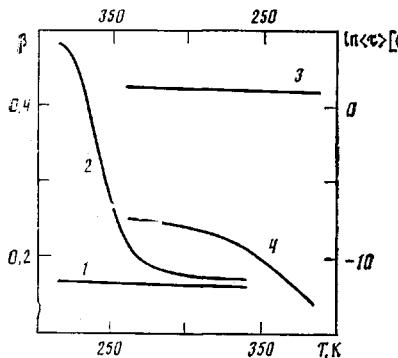


Рис. 1

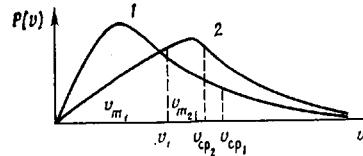


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости параметра β (1, 2), характеризующего полуширину спектра времен релаксации, и среднего времени релаксации $\langle \tau \rangle$ (3, 4). Кривые 1, 3 соответствуют α -процессу, 2, 4 – β -процессу

Рис. 2. Схематичное изображение функции распределения локального флуктуационного избыточного объема $P(v)$ для температуры T_1 (1) и T_2 (2), где $T_2 > T_1$. Значения $v > v_1$ соответствуют области некооперативной перестройки, $v < v_1$ – кооперативной; v_{m1} , v_{m2} – значения положений максимумов; v_{cp1} , v_{cp2} – средние величины флуктуаций, соответствующих области $v > v_1$, для температур T_1 и T_2

характеризующих α - и β -процессы, определенным образом меняются в зависимости от величины скачка ΔT . При этом характеристики α -процесса зависят от величины ΔT гораздо слабее соответствующих характеристик β -процесса: среднее время релаксации $\langle \tau_1 \rangle$ для α -процесса практически не зависит от величины ΔT , меняясь от 2,234 с при $T_1=215$ К до 2,285 с при $T_1=340$ К (рис. 1). Параметр β , по мере роста ΔT слабо уменьшается от 0,1686 при $T_1=215$ К до 0,1647 при $T_1=340$ К (рис. 1), что соответствует слабому увеличению полуширины спектра времен релаксации. Среднее время релаксации $\langle \tau_2 \rangle$ для β -процесса с ростом ΔT возрастает, а величина параметра β_2 уменьшается (рис. 1), т. е. полуширина спектра времен релаксации увеличивается, причем в этом случае указанные величины меняются гораздо сильнее, чем в случае α -процесса.

Отметим, что имеющиеся в литературе данные по увеличению с ростом степени неравновесности полуширины как низкочастотного, так и высокочастотного максимумов, соответствующих α - и β -процессам в спектре диэлектрических потерь [7], согласуются с приведенными результатами. Кроме того, полученные данные позволяют понять расхождение экспериментальных данных относительно параметра β_2 , характеризующего β -процесс у разных авторов [5, 7] при идентичных (если не учитывать возможность различной предыстории) условиях.

Представленные зависимости характеристик α - и β -процессов от предыстории связаны прежде всего с влиянием на диссипативные процессы при температуре T_2 первоначального вида функции распределения флуктуаций плотности, соответствующего равновесному при температуре T_1 . Так, рост полуширины спектра времен релаксации при увеличении ΔT связан с тем, что с повышением температуры T_1 возрастает полуширина

соответствующей ей равновесной функции распределения. Более слабая, чем в случае β -процесса, зависимость характеристик α -процесса от величины ΔT объясняется тем, что α -процесс характеризует поведение $\Psi(t)$ при больших временах, когда влияние на диссипативные процессы первоначального вида функции распределения, соответствующего равновесному при T_1 , в значительной степени уменьшается. Несколько сложнее понять рост с увеличением T , среднего времени релаксации $\langle \tau_2 \rangle$, характеризующего β -процесс. Дело в том, что с повышением T , возрастает общая доля относительно больших флуктуаций $v > v_1$, соответствующих области некооперативной перестройки и характеризуемых большими скоростями диссипации (рис. 2, кривая 2). Однако при этом в самой области $v > v_1$ может произойти перераспределение флуктуаций таким образом, что за счет перемещения в данную область максимума функции распределения (рис. 2, точка v_{m2}) средняя величина флуктуации, соответствующая области $v > v_1$, может при более высокой температуре T^2 , оказаться меньше, чем при более низкой T^1 , т. е. $v_{cp2} < v_{cp1}$ (рис. 2), что и приведет к росту среднего времени релаксации.

Таким образом, именно рассмотрение распределения флуктуаций плотности в аморфной системе позволяет описать влияние предыстории на динамические свойства полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kovacs A. T. // Fortschr. Hochpolym. Forsch. (Advances Polymer Sci.). 1963. V. 3. P. 394.
2. Rostishvili V. G., Nekhoda A. R., Irzhak V. I., Rozenberg B. A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 6. P. 1041.
3. Robertson R. E. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. № 4. P. 597.
4. Oleynik E. F., Bulatov V. V., Gusev A. A. // Makromolek. Chem. Suppl. 1984. V. 6. P. 305.
5. Lee H., Jamieson A. M., Simha R. // Colloid and Polymer Sci. 1980. V. 258. № 5. P. 545.
6. Patterson G. D., Lindsey C. R., Stevens J. R. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 2. P. 643.
7. Comer Ribelles J. L., Calleja Diaz R. // Polymer Engng Sci. 1984. V. 24. № 15. P. 1202.
8. Nekhoda A. R., Rostishvili V. G., Irzhak V. I., Irzhak T. F. // Chem. Phys. Letters. 1984. V. 108. № 4. P. 363.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию:
29.I.1988

УДК 541.64:532.77

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА ПОЛИДЕКАМИТИЛЕНФУМАРОИЛ-бис-(4-ОКСИБЕНЗОАТА) В 4,4'-ПЕНТИЛЦИАНОБИФЕНИЛЕ

Пашковский Е. Э., Билибин А. Ю., Френкель С. Я.

Важный аспект изучения природы ЖК-состояния термотропных полимеров – определение размеров и формы полимерных цепей в ЖК-фазах. В работах [1, 2] отмечалось, что форма и размеры цепей в нематической фазе могут сильно отличаться от соответствующих характеристик в изотропной фазе, что обусловлено наличием ориентационно-зависимых