

УДК 541.64:531.78

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

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Теоретически исследованы закономерности изменения характеристик  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов с давлением. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными. Обсуждены причины различий в характере барических зависимостей для  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов.

Исследование релаксационных свойств полимеров в области стеклования — одна из важнейших задач физики полимеров. Теоретическая интерпретация полученных в этой области экспериментальных результатов чаще всего основывается на концепции свободного объема или аналогичных ей однопараметрических теориях. Однако существует ряд экспериментов, при объяснении которых однопараметрические теории сталкиваются с серьезными трудностями. В связи с этим в последнее время появилось много работ, в которых предлагаются различные способы многопараметрического описания полимерных систем; однако на наш взгляд, это не всегда делается корректно. В качестве примера, позволяющего сравнить различные способы многопараметрического описания системы, удобно рассмотреть характерные особенности  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов, в частности их зависимости от давления.

Полученные в этой области экспериментальные результаты свидетельствуют о различном воздействии давления на  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессы. Так, практически во всех исследованиях показано, что объемы активации  $\alpha$ -процессов в среднем на порядок больше объемов активации  $\beta$ -процессов [1–7]. При этом температурные и барические зависимости объемов активации, соответствующих  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессам, также различны. Если объем активации  $V_\alpha^*$ , характеризующий  $\alpha$ -процесс, с ростом температуры падает [1, 8, 9], то объем активации  $V_\beta^*$ , характеризующий  $\beta$ -процесс, с температурой растет [1, 6, 7, 10, 11]. Рост давления приводит к повышению  $V_\alpha^*$  и к уменьшению  $V_\beta^*$  [1–3], причем в обоих случаях имеют место нелинейные барические зависимости. Кроме того, в работах [1, 2] показано, что  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксационные процессы характеризуются распределениями по активационным объемам  $F^\alpha(V^*)$  и  $F^\beta(V^*)$ , различающимися шириной и формой. Так, ширина распределения  $F^\beta(V^*)$  для  $\beta$ -процесса (в ПММА) составляет ~40% от наиболее вероятного значения, что в ~2 раза больше, чем ширина  $F^\alpha(V^*)$  для  $\alpha$ -процесса в том же полимере. Кроме того, показано, что ширина распределений в обоих случаях растет с давлением, причем в случае  $\beta$ -процесса сильнее, чем в случае  $\alpha$ -процесса [12–14]. Отметим, что изложенные данные, характеризующие  $\beta$ -процесс, относятся к экспериментам, выполненным методом диэлектрических потерь. В то же время существуют эксперименты по корреляционной спектроскопии фотонов, в которых для  $\beta$ -процесса получен нулевой объем активации, т. е. независимость соответствующего времени релаксации от давления [15].

Объяснение изложенных экспериментальных фактов, как правило, основывается на анализе феноменологических зависимостей среднего времени релаксации  $\tau$  от того или иного единственного параметра, например от свободного объема [3] или сжимаемости [1, 2]. Однако при этом удается удовлетворительно объяснить лишь часть изложенных экспериментальных данных. Так, теория свободного объема при обычном способе

выбора зависимости среднего свободного объема от давления и температуры удовлетворительно объясняет вид температурной и барической зависимостей  $V_\alpha^*$  для  $\alpha$ -процесса [3]. В то же время для описания соответствующих зависимостей для  $V_\beta^*$  в случае  $\beta$ -процесса требуется более детальное исследование температурной и барической зависимостей среднего свободного объема  $\bar{V}$ , [3], поскольку формально для объяснения соответствующих экспериментов требуется совершенно иной вид этих зависимостей, чем тот, которым принято пользоваться. Но этот вопрос выходит за рамки традиционной теории свободного объема и требует развития более детального представления о строении аморфного тела.

При использовании сжимаемости в качестве параметра, определяющего температурную и барическую зависимость  $\tau$ , а значит, и  $V^*$ , удается удовлетворительно описать температурную и барическую зависимости  $V_\beta^*$  для  $\beta$ -процесса. Соответствующие зависимости для  $\alpha$ -процесса не находят в этом случае простого объяснения, и авторы, развивающие этот подход, лишь ссылаются на необходимость учета в этом случае сложного, неэлементарного характера  $\alpha$ -процесса, не давая ему конкретного объяснения [1, 2].

Такое положение связано, с нашей точки зрения, с принципиальной невозможностью одновременного объяснения всех особенностей  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов с помощью однопараметрических теорий, использующих средние величины. Необходим учет структурной неоднородности аморфной системы, а конкретнее, учет наличия распределения для таких характеристик, как свободный объем или сжимаемость. Большинство авторов, работающих в этой области, отмечают необходимость развития существующих подходов в указанном направлении. Так, в работах [1, 2] отмечается, что существование распределений по  $\tau$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов — следствие существования распределения по  $V^*$  и в конечном итоге по коэффициентам сжимаемости. В работе [16] указывается на необходимость введения спектра времен релаксации для объяснения барических и температурных зависимостей основных характеристик  $\alpha$ -процесса. Однако при этом обычно делается попытка либо подобрать соответствующее распределение так, чтобы оно удовлетворяло экспериментальным данным, либо вывести его из экспериментальных данных при помощи соответствующих однопараметрических зависимостей, что с нашей точки зрения некорректно и малоэффективно. На наш взгляд, эффективным может быть лишь подход, включающий, во-первых, построение такой теории, которая на основании разумных физических представлений позволила бы учесть структурную неоднородность аморфной системы, и, во-вторых, последующий переход к интересующим нас распределениям и средним величинам, таким, например, как  $V^*$ .

Теория такого типа, рассматривающая флуктуации плотности в аморфной системе, была предложена в работах [3, 17–19]. Она позволяет на основе вычисления функции распределения флуктуаций плотности по их величине и временной корреляционной функции флуктуаций плотности анализировать релаксационные и динамические свойства полимеров. Рассмотрим основные черты модели и ее следствия в отношении  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов, а также их зависимости от давления.

Согласно модели, вся аморфная система представляет собой набор корреляционных областей, размеры которых при 0 К одинаковы и характеризуются объемом  $a^*$ . При отличных от нуля температурах различным корреляционным областям соответствуют различные мгновенные флуктуации  $v$  корреляционного объема, т. е. система описывается определенной функцией распределения  $P(v, t)$  флуктуационного объема по его величине. В зависимости от величины флуктуации их диссипация происходит различным образом. При этом условии можно выделить три области флуктуаций: флуктуации, соответствующие  $v < v^*$  ( $v^*$  — объем порядка кинетической единицы); флуктуации, лежащие в области  $v^*$ , но все же превышающие эту величину, т. е. соответствующие  $v \geq v^*$ ; и флуктуации, значительно превышающие  $v^*$ , т. е. флуктуации с  $v \gg v^*$ . При переходе от флуктуаций с  $v < v^*$  к флуктуациям с  $v > v^*$  происходит смена механизма

диссипации. При переходе от флюктуаций с  $v \gtrsim v^*$  к флюктуациям с  $v \gg v^*$  механизм диссипации не меняется, однако вследствие нелинейности закона диссипации, проявляющегося в сильной зависимости характерного времени релаксации от величины флюктуации, характер диссипации в этих областях существенно различен.

Пока флюктуации плотности, т. е. связанные с ними изменения  $v$  корреляционного объема,  $\langle v \rangle$  (объема порядка кинетической единицы), деформацию среды можно считать гуковской. Изменение объема корреляционной области тогда происходит без структурной перестройки кинетических единиц путем взаимодействия центра дилатации, которым моделируются такие флюктуации, с тепловыми дебаевскими волнами среды, играющими роль термостата [17]. Однако, когда флюктуации плотности становятся настолько велики ( $v > v^*$ ), что кинетические единицы в окрестности нескольких координационных сфер вокруг центра дилатации приобретают способность структурно перестраиваться, происходит формирование жидкоподобного ядра — области кооперативной перестройки структуры. Диссипация теперь определяется в основном процессами, происходящими в этом ядре.

В качестве феноменологического закона, задающего наиболее вероятную скорость изменения объема жидкоподобного ядра или, на языке функции распределения, траекторию эволюции максимума распределения, берется закон Дулиттла. Для описания релаксации всей функции распределения в этом случае используется метод ван Кампена [20], применяющийся, когда релаксация описывается нелинейным феноменологическим законом и заключающейся в разложении основного кинетического уравнения по малому параметру (что соответствует слабости флюктуаций) относительно траектории эволюции максимума распределения. Проведенный в работах [18, 19] анализ процессов структурной перестройки при  $v > v^*$  показал, что нелинейность феноменологического закона, выражаясь в сильной зависимости характерных времен релаксации от величины флюктуации, приводит к снижению степени кооперативности движения кинетических единиц при переходе от флюктуаций с  $v \gtrsim v^*$  к флюктуациям с  $v \gg v^*$ . Это позволяет, несмотря на единый закон диссипации, выделить две области, различающиеся характером процессов структурной перестройки. Во-первых, это область относительно малых ( $v \gtrsim v^*$ ) медленных флюктуаций, группирующихся в области максимума функции распределения и связанных с кооперативными процессами структурной перестройки кинетических единиц; во-вторых, область относительно больших ( $v \gg v^*$ ) быстрых флюктуаций, соответствующих «хвосту» функции распределения. В этой области процессы структурной перестройки становятся некооперативными, поскольку локальный свободный объем достаточно велик, чтобы движение кинетических единиц, участвующих в перестройке, было практически независимым.

Смена механизмов диссипации при  $v = v^*$  позволяет, как показано в работах [3, 17], объяснить основные закономерности релаксации объема полимеров, например зависимость от предыстории. В то же время процессы структурной перестройки в областях  $v \gtrsim v^*$  и  $v \gg v^*$  можно отождествить с  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессами [18, 19]. Флюктуации, имеющие место в областях с более плотной упаковкой и носящие кооперативный характер ( $v \gtrsim v^*$ ), вносят вклад в  $\alpha$ -процесс, в то время как  $\beta$ -процесс обусловливается относительно большими флюктуациями ( $v \gg v^*$ ), соответствующими хвосту функции распределения и имеющими некооперативный характер. Рассмотрим в рамках этой модели влияние давления на вид корреляционной функции флюктуаций плотности  $\Psi(t) = \frac{\langle \delta\rho(0)\delta\rho(t) \rangle}{\langle \delta\rho^2(0) \rangle}$ , поскольку, с одной

стороны, на ее основе могут быть рассчитаны другие динамические характеристики системы, например частотный спектр объемной податливости, а с другой — эта функция непосредственно измеряется в экспериментах по фотонно-корреляционной спектроскопии и может быть использована для анализа  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов.

Вывод выражения  $\Psi(t)$  в случае, когда давлением можно пренебречь, изложен в работах [3, 18]. Учет давления не меняет основных положений этого вывода, как не изменяется и конечный вид выражения для  $\Psi(t)$

$$\Psi(t) \sim \int_{v_0}^{\infty} P(v_1, 0) (v_1 - \langle v \rangle) (\phi(t; v_1) + v_{eq} - \langle v \rangle) dv_1, \quad (1)$$

где  $P(v_1, 0)$  – равновесная функция распределения;  $v_{eq}$  – положение максимума равновесной функции;  $\phi(t; v_1)$  описывает релаксацию максимума  $v_m(\phi = v_m - v_{eq})$  функции распределения согласно модели Кельвина с дуалиттловской вязкостью.

Однако учет приложенного давления при рассмотрении закона Дуалиттла приводит к следующим изменениям в виде:

$$v_{eq} = v_r \frac{[\tilde{K}\alpha(T-T_r)-p](a^*+v_r)}{\tilde{K}}, \quad (2)$$

где  $K_\infty$  – высокочастотный предел объемного модуля упругости  $\tilde{K}=K_\infty - \frac{4}{3}\mu$  ( $\mu$  – модуль упругости при сдвиге);  $\alpha$  – коэффициент теплового расширения;  $T_r$  и  $v_r$  – точки отсчета.

Это непосредственно влияет на скорость релаксации  $\phi$ , поскольку

$$\frac{d\phi}{dt} = -\frac{\tilde{K}\phi}{a \exp(b/(v_{eq}+\phi))} \quad (3)$$

( $a, b$  – постоянные закона Дуалиттла).

При нахождении нового выражения для  $P(v_1, 0)$  (машины расчеты) кроме указанных изменений были учтены изменения, вносимые давлением в характер флуктуаций при  $v < v^*$  за счет взаимодействия центра дилатации с упругим полем, создаваемым внешним давлением  $p$ .

Все это позволило исследовать вид корреляционной функции  $\Psi(t)$  при избыточных давлениях  $p=0; 0,1; 1; 10$  и  $100$  атм и при  $200, 215, 225, 240$  К. При этом использовали следующие значения входящих в уравнения констант: высокочастотный предел модуля упругости  $K_\infty=3 \cdot 10$  эрг/ $\text{см}^3$ ; корреляционный объем при нулевой температуре  $a^*=1,3 \cdot 10^3 \text{ \AA}^3$ ; постоянные закона Дуалиттла  $a=1,4 \cdot 10^{-3} \text{ г/см} \cdot \text{с}$ ;  $b=6,4 \cdot 10^2 \text{ \AA}^3$ ; коэффициент теплового расширения  $\alpha=10^{-4} \text{ град}^{-1}$ ; модуль упругости при сдвиге  $\mu=300 \text{ эрг/см}^3$ .

Как и в случае, когда внешним давлением пренебрегали и рассматривали лишь температурную зависимость временного коррелятора плотности, при учете внешнего давления временная корреляционная функция  $\Psi(t)$  может быть представлена в виде

$$\Psi(t) \sim \alpha_1 \exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{\beta_1}\right\} + \alpha_2 \exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^{\beta_2}\right\} \quad (4)$$

В работе [17] на основании сравнения величин времен релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , полуширина функций распределения  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , средних времен релаксации  $\langle \tau_1 \rangle$  и  $\langle \tau_2 \rangle$  ( $\tau = \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right)$ ) и их температурных зависимостей

было показано, что процесс, отвечающий первому члену выражения (4), может быть сопоставлен с  $\alpha$ -процессом, а процесс, отвечающий второму члену – с  $\beta$ -процессом. Анализ барических зависимостей средних времен релаксации  $\langle \tau \rangle$  и полуширина распределения времен релаксации по их величине (что характеризуется величиной  $\beta$ ) также свидетельствует о возможности такого сопоставления.

Барические зависимости среднего времени релаксации  $\langle \tau_1 \rangle$  и полуширины распределения по временам релаксации, характеризуемой  $\beta_1$ , для первого процесса представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Как видно,  $\langle \tau_1 \rangle$  с увеличением давления растет, а  $\beta_1$  – слабо падает, т. е. ширина

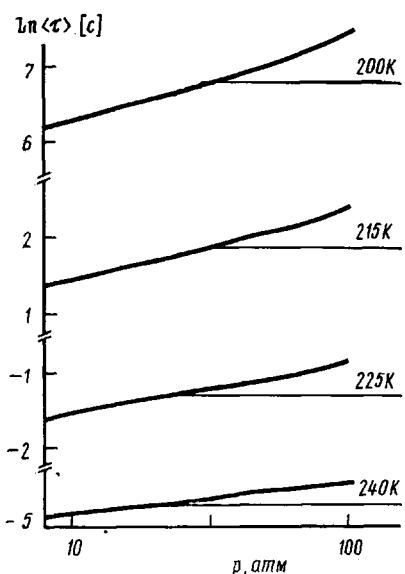


Рис. 1

Рис. 1. Барическая зависимость среднего времени релаксации  $\langle\tau\rangle$  для  $\alpha$ -процесса при различных температурах

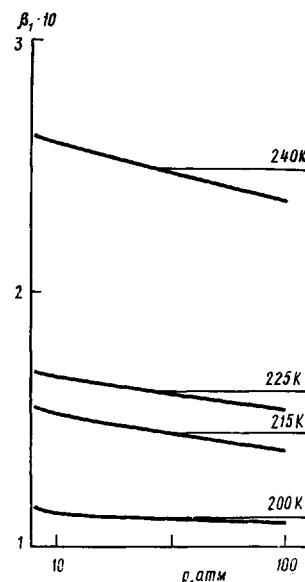


Рис. 2

Рис. 2. Барическая зависимость параметра  $\beta_1$ , характеризующего полуширину спектра времен релаксации для  $\alpha$ -процесса при различных температурах

спектра времен релаксации несколько увеличивается. При этом активационный объем  $V_1^*$ , характеризующий изменение  $\langle\tau_1\rangle$  в зависимости от давления, падает с ростом температуры (рис. 3) и растет с увеличением давления (рис. 4), причем обе эти зависимости нелинейны. Все эти результаты соответствуют приведенным выше экспериментальным барическим зависимостям для  $\alpha$ -процесса.

Барическая зависимость  $V_2^*$  для второго процесса представлена на рис. 5. Как видно, активационный объем в этом случае незначительно колеблется около нулевого значения. Это свидетельствует о том, что среднее время релаксации  $\langle\tau_2\rangle$ , соответствующее второму процессу, можно считать не зависящим от давления. Такое поведение соответствует экспериментальным данным, полученным в экспериментах по фотонно-корреляционной спектроскопии для  $\beta$ -процесса [11]. Расхождения с экспериментальными данными по диэлектрическим и механическим потерям относительно  $\beta$ -процесса связаны, на наш взгляд, с тем, что частота максимума, соответствующего  $\beta$ -процессу, и обратная величина среднего времени релаксации  $1/\langle\tau_2\rangle$  – это разные величины, полученные различными способами усреднения стохастического процесса диссипации флюктуаций плотности. В то же время эти величины являются близкими, о чем свидетельствует тот факт, что, хотя активационный объем  $V_\beta^*$ , соответствующий  $\beta$ -процессу в экспериментах по диэлектрическим потерям, имеет ненулевое значение, он гораздо меньше (на порядок), чем активационный объем  $V_\alpha^*$  для  $\alpha$ -процесса.

Следует отметить, что указанный характер барических зависимостей для  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов достаточно хорошо согласуется с развиваемыми в работах [18, 19] представлениями о связи  $\alpha$ -процесса с относительно малыми медленными флюктуациями плотности ( $v \gtrsim v^*$ ), имеющими кооперативный характер, а  $\beta$ -процесса – с относительно большими, быстрыми флюктуациями плотности ( $v \gg v^*$ ), группирующимиися в хвосте функции распределения  $P(v_1, 0)$  и происходящими практически некооперативно. Ясно, что при более плотной упаковке кинетических единиц и недостатке локального свободного объема, имеющего место в первом случае, внешнее давление оказывает гораздо более сильное воздействие на процессы струк-

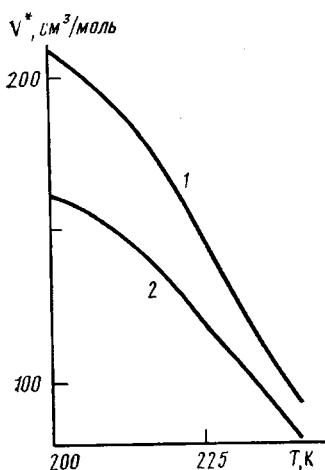


Рис. 3

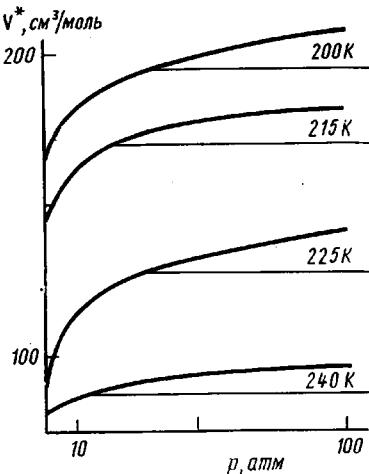


Рис. 4

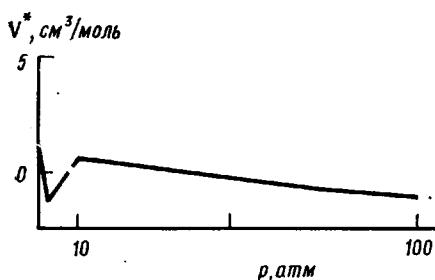


Рис. 5

турной перестройки, чем во втором случае, когда процессы структурной перестройки происходят в условиях относительно большого локального свободного объема и являются практически некооперативными.

С этой точки зрения объем активации — это не мера дырки, необходимой для осуществления процессов структурной перестройки кинетических единиц, как это принято считать в традиционной теории свободного объема, а скорее мера кооперативности или же просто барический коэффициент, аналогично тому, как энергия активации в теории Вильямса — Ландела — Ферри является температурным коэффициентом, а не характеристикой активационного барьера.

Таким образом, предложенный подход, основанный на рассмотрении флуктуаций плотности и распределении их по размерам при нелинейном законе их диссипации позволяет получить различный вид барической и температурной зависимостей для  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов. При этом если в случае однопараметрических подходов для удовлетворительного описания одновременно  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов требуется введение различающихся по величине и по типу движения кинетических единиц, то в рассматриваемой теории такая необходимость отпадает. Предложенная модель позволяет выделить две области флуктуаций плотности, различающиеся по степени кооперативности движения кинетических единиц, что дает возможность теоретически получить и описать  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессы для произвольной аморфной системы, не обязательно обладающей полимерной спецификой. Это полностью соответствует экспериментальным данным, касающимся исследования  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов в аморфных веществах различного типа [21, 22].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коварский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1347.
2. Максимов С. А., Коварский А. Л., Керимов М. К. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 2000.

3. Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Стеклование полимеров. Л., 1987. 192 с.
4. Saito S., Sasabe H., Nakajima P., Jada K. // J. Polymer Sci. A-2. 1968. V. 6. № 7. P. 1297.
5. Sasabe H., Saito S. // J. Polymer Sci. A-2. 1968. V. 6. № 8. P. 1401.
6. Williams L. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. № 8. P. 2091.
7. Williams L., Edwards D. A. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. № 5. P. 1329.
8. Williams L. // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 60. № 9. P. 1556.
9. Williams L. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. № 8. P. 1564.
10. Fytas J., Patkovsky A., Meier J., Dorfmüller T. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 5. P. 2214.
11. Williams L. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. № 5. P. 1321.
12. Heinrich W., Stoll B. // Colloid J. Polymer Sci. 1985. V. 263. № 11. P. 263.
13. Sasabe H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1973. V. 11. № 12. P. 2413.
14. Penwell R. S., Porter R. S., Middleman S. // J. Polymer Sci. A-2. 1971. V. 9. № 4. P. 731.
15. Fytas J., Meier J., Dorfmüller T., Patkovsky A. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 1. P. 214.
16. Ngai K. L., Fytas J. // J. Polymer Sci. B. 1986. V. 29. № 8. P. 1683.
17. Rostashvili V. G., Nekhoda A. R., Irzhak V. I., Rosenberg B. A. // J. Polymer Sci. 1984. V. 22. № 6. P. 1041.
18. Nekhoda A. R., Rostashvili V. G., Irzhak V. I., Irzhak T. F. // Chem. Phys. Letters. 1984. V. 108. № 4. P. 363.
19. Нехода А. Р., Ростиашвили В. Г., Иржак В. И. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 4. С. 922.
20. Van Kampen N. G. // Canad. J. Phys. 1961. V. 39. № 3. P. 551.
21. Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 5. P. 2246.
22. Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 627.

Отделение Института химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
29.01.1988

**A. R. Nekhoda, V. G. Rostashvili, V. I. Irzhak, T. F. Irzhak**

**PRESSURE EFFECT ON DYNAMIC PROPERTIES OF POLYMERS**

**S u m m a r y**

Regularities of the change of  $\alpha$ - and  $\beta$ -processes characteristics with pressure have been theoretically studied. The results of calculation are compared with experimental data. The reasons of differences in the character of baric dependences for  $\alpha$ - and  $\beta$ -processes are discussed.