



Рис. 2. Электронные микрофотографии пленок ПП, деформированных в *n*-пропаноле на 100% и выдержаных в гептане (а), а также деформированных дополнительно в гептане до 200% (б)

ния величины проницаемости гептана зависят от того, на каком этапе вытяжки в *n*-пропаноле осуществлялся перенос ПП-образцов в гептан.

Таким образом, проведенные в данной работе исследования подтвердили существование двух видов крейзинга для кристаллических полимеров, деформируемых в жидких средах, показали, что в одном образце они подавляют друг друга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 185 с.
2. Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1690.
3. Джейл Р. Х. Полимерные монокристаллы. Л., 1968. 552 с.
4. Grembowicz J., Zan J. F., Wunderlich B. // J. Polymer. Sci. Polymer Symp. 1984. № 71. Р. 19.
5. Vittoria V., Riva F. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. Р. 1975.
6. De Candia F., Russo R., Vittoria V. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 34. № 6. Р. 689.
7. Шматок Е. А., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С.
8. Cannon S. Z., McKenna G. B., Statton W. O. // Macromol. Revs. 1976. V. 11. Р. 209.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.01.89

УДК 541.64 : 539(199+3)

А. В. Потемкин, Ю. В. Зеленев

ОПИСАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИМЕРАХ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ДЕЙСТВИИ РАЗНЫХ СИЛОВЫХ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ

Рассматривается количественное описание процессов молекулярной подвижности в полимерах при одновременном действии разных силовых и температурных полей с использованием методов неравновесной термодинамики. При этом используется введенная ранее на основе данных релаксационной спектрометрии дискретная твердотельная модель. При изменении величины потенциальных барьеров в результате взаимодействия релаксаторов данной подсистемы с внешними силовыми полями феноменологические соотношения между соответствующими потоком и обобщенной силой становятся нелинейными.

Процессы релаксации в полимерах, характеризующие переход системы из неравновесного состояния в равновесное, определяются молекулярной подвижностью (тепловым движением) различных по размерам кинети-

ческих единиц). На основании результатов исследования процессов молекулярной подвижности в полимерах разных классов различными физическими методами релаксационной спектрометрии полимер можно рассматривать как систему, в которую входят несколько слабо взаимодействующих между собой подсистем [1, 2]. Зондируя такую систему посредством наложения постоянного или переменного силового (механического, электрического, магнитного) или температурного поля, можно, вызвав избирательный отклик на внешнее воздействие какой-либо подсистемы, привести ее в неравновесное термодинамическое состояние.

Наиболее полная информация о процессах молекулярной подвижности в полимерах может быть получена при одновременном действии разных силовых полей. Проводя подобные исследования, можно получить исчерпывающую информацию о форме релаксационных спектров полимеров [3]. Количественное описание подобных экспериментальных данных может быть осуществлено методами неравновесной термодинамики.

Применим методы термодинамики необратимых процессов [4, 5] к описанию релаксационных свойств полимеров, находящихся под одновременным воздействием электрического, магнитного, механического и температурного полей. Одновременное действие электрического и механического полей в изотермическом случае на анизотропный диэлектрик с позиции термодинамики необратимых процессов было рассмотрено в работе [6]. Будем полагать, что полимерная система состоит из N подсистем. Состояние системы определим с помощью компонентов тензора деформаций u_{ij} , векторов напряженности электрического E и магнитного H полей, температуры T и совокупности внутренних параметров $\{\xi_i, i=1, \dots, N\}$, каждый из которых характеризует мгновенное отклонение i -й подсистемы от положения термодинамического равновесия. Введение одного внутреннего параметра ξ_i , соответствующего i -й подсистеме, с учетом предположения о том, что подсистемы слабо взаимосвязаны [3], приводит к выводу о наличии одного времени релаксации τ_i , характеризующего данную подсистему кинетических единиц.

При небольших отклонениях системы от состояния термодинамического равновесия для термодинамического потенциала единицы объема однородного анизотропного тела можно записать разложение в ряд, ограничиваясь членами второго порядка

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \lambda_{ijmn}^0 u_{ij} u_{mn} + \lambda_{ijmn}^0 \alpha_{mn}^0 u_{ij} \theta + \gamma_{ijk}^{(1)} u_{ij} \xi_k - h_{ijk}^0 u_{ij} E_k - b_{ijk}^0 u_{ij} H_k - \frac{1}{8\pi} \varepsilon_{ij}^0 E_i E_j + \gamma_{ij}^{(2)} E_i \xi_j - \frac{1}{4\pi} v_{ij}^0 E_i H_j - \frac{1}{8\pi} \mu_{ij}^0 H_i H_j + \gamma_{ij}^{(3)} H_i \xi_j - \frac{1}{4\pi} p_i^0 E_i \theta - \frac{1}{4\pi} q_i^0 H_i \theta - \frac{1}{2} a^0 \theta^2 + \kappa_k \theta \xi_k + \frac{1}{2} \beta_{ij} \xi_i \xi_j, \quad (1)$$

где $\theta = T - T_0$.

Из условия $X_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} \right)_{u, E, H} = 0$ определим равновесные значения параметров ξ_i

$$\bar{\xi}_s = -B_{sk} (\gamma_{ijk}^{(1)} u_{ij} + \gamma_{ki}^{(2)} E_i + \gamma_{ki}^{(3)} H_i + \kappa_k \theta),$$

где матрица B_{sk} определена уравнением

$$B_{sh} \beta_{kj} = \delta_{sj}$$

Материальные константы, входящие в разложение термодинамического потенциала (1), представляют собой нерелаксированные значения тензоров упругих модулей λ_{ijmn}^0 , диэлектрической ε_{ij}^0 и магнитной μ_{ij}^0 проницаемости, пьезоэлектрических h_{ijk}^0 , пьезомагнитных b_{ijk}^0 , маг-

нитоэлектрических v_{ij}^0 , пироэлектрических p_i^0 , пиromагнитных q_i^0 , теплового расширения α_{mn}^0 коэффициентов и величины a^0 , пропорциональной теплоемкости единицы объема полимера при постоянных значениях деформации, напряженности электрического и магнитного полей ($a^0 = C/T_0$).

Внутренние параметры ξ_i удовлетворяют кинетическим уравнениям, описывающим в первом приближении линейную зависимость скорости перехода системы к равновесию от степени отклонения ее от этого состояния. Таким образом, имеем следующую систему кинетических уравнений:

$$\dot{\xi}_i = -\frac{1}{\tau_i} (\xi_i - \bar{\xi}_i), \quad (2)$$

где суммирование по i не производится.

Интегрируя кинетические уравнения (2) и пользуясь термодинамическими методами, из соотношения (1) получим тензор напряжений с компонентами σ_{ij} , векторы электрической \mathbf{D} и магнитной \mathbf{B} индукций

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \lambda_{ijmn} u_{mn} + \lambda_{ijmn} \alpha_{mn} \theta - h_{ijk} E_k - b_{ijk} H_k - \\ &\quad - \sum_{n=1}^N \gamma_{ijn}^{(1)} \int_{-\infty}^t \dot{\xi}_n \exp \left(-\frac{t-x}{\tau_n} \right) dx \\ D_i &= \varepsilon_{ij} E_j + v_{ij} H_j + 4\pi h_{mn} u_{mn} + p_i \theta + 4\pi \sum_{n=1}^N \gamma_{in}^{(2)} \int_{-\infty}^t \dot{\xi}_n \exp \left(-\frac{t-x}{\tau_n} \right) dx \\ B_i &= \mu_{ij} H_j + 4\pi b_{mn} u_{mn} + v_{ji} E_j + q_i \theta + 4\pi \sum_{n=1}^N \gamma_{in}^{(3)} \int_{-\infty}^t \dot{\xi}_n \exp \left(-\frac{t-x}{\tau_n} \right) dx, \end{aligned} \quad (3)$$

где входящие в полученные соотношения величины $\lambda, \alpha, \varepsilon, \mu, h, b, v, p, q$ представляют собой релаксированные физические константы, которые выражаются через введенные коэффициенты разложения (1) и компоненты матрицы B_{ij} .

Анализ выражений (3) показывает, что одновременное действие разных силовых полей приводит к суперпозиции вкладов отдельных полей. При этом связь различных физических величин с характеристиками приложенных силовых полей осуществляется посредством пьезоэлектрических, пьезомагнитных и магнитоэлектрических коэффициентов и, следовательно, в изотропном блочном полимере действие нескольких силовых полей на ту или иную характеристику среды сводится к действию одного силового поля.

Согласно литературным данным [7], при изучении воздействия магнитного поля на диэлектрические свойства полярных полимеров ПММА, ПВХ наблюдали уменьшение диэлектрических потерь и смещение максимума тангенса угла диэлектрических потерь в область более высоких температур. Аналогичные результаты получены в работе [8], в которой изучали влияние магнитного поля на электрофизические свойства композитных материалов (органопластиков) в широком интервале температур. В обоих случаях измерения проводили в слабых электрических полях при воздействии постоянного магнитного поля большой напряженности (порядка $10^3 \dots 10^4$ Э).

Таким образом, область применимости полученных результатов (3) определяется границами справедливости исходного разложения в ряд термодинамического потенциала, т. е. когда можно пренебречь зависимостью рассматриваемых характеристик среды от амплитуды приложенных силовых полей, а также допускается линеаризация кинетических

уравнений для внутренних параметров и возможность представления полимера как системы, состоящей из нескольких слабо взаимодействующих подсистем.

Учесть зависимость характеристик среды от амплитуды приложенных силовых полей можно посредством потенциального барьера, изменяющегося за счет энергии взаимодействия кинетических единиц данной подсистемы с внешними силовыми полями. В этом случае приращение потенциальной энергии будет численно равно работе, совершающей внешним силовым полем.

Для определенности рассмотрим действие электрического и магнитного полей и, предполагая, что на данное электрическое воздействие откликается вполне определенная подсистема кинетических единиц с наивероятнейшим временем релаксации τ , для приращения потенциальной энергии за счет энергии магнитного поля получим выражение $\Delta U = -\frac{1}{2}V\mu\mu_0H^2$, где V – флуктуационный объем, занимаемый кинетической единицей. В результате для внутреннего параметра ξ вместо кинетического уравнения (2) получим уравнение вида

$$\dot{\xi} = -\frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{\gamma H^2}{kT}\right) (\xi - \bar{\xi}), \quad (4)$$

где $\gamma = \frac{1}{2}V\mu\mu_0$.

Исходя из предположения, что магнитное поле действует на полимерную систему длительное время и все релаксационные процессы, связанные с ним, уже закончились, проведем интегрирование уравнения (4). В результате для тангенса угла диэлектрических потерь полимера, находящегося в постоянном магнитном поле, получаем выражение

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(\varepsilon - \varepsilon^0)\omega\tau \exp\left(\frac{\gamma H^2}{kT}\right)}{\varepsilon^0 + \varepsilon\omega^2\tau^2 \exp\left(\frac{2\gamma H^2}{kT}\right)} \quad (5)$$

Анализ выражения (5) приводит к выводу, что максимум $\operatorname{tg} \delta$ сдвигается в сторону более высоких температур, что согласуется с экспериментальными результатами [7, 8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленев Ю. В. // Современные проблемы развития текстильной промышленности и задачи подготовки инженерных кадров. М., 1979. С. 230.
2. Зеленев Ю. В., Молотков А. П., Айвазов А. Б. // Межвуз. сб. научно-исследовательских работ, посвященных 60-летию Московского ордена Трудового Красного Знамени текстильного института. М., 1979. С. 224.
3. Зеленев Ю. В. // Современные проблемы физики релаксационных явлений. Воронеж, 1981. С. 95.
4. Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., 1964. 456 с.
5. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М., 1960. 294 с.
6. Свергуненко Л. А. // Релаксационные явления в твердых телах. Под ред. Постникова В. С. М., 1968. С. 169.
7. Гуль В. Е., Садык-Заде С. М., Трифель Б. Ю., Абдулаев Н. А., Вечхайзер Г. В. // Механика полимеров. 1971. № 4. С. 611.
8. Федотов С. И., Зеленев Ю. В., Федотов И. П., Шумаев С. В. // Механика композит. материалов. 1983. № 2. С. 320.