

УДК 541.64 : 539.199

© 1991 г. А. В. Потемкин, Ю. В. Зеленев

## ВЛИЯНИЕ ОДНОВРЕМЕННОГО ДЕЙСТВИЯ ВНЕШНИХ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В ПОЛИМЕРАХ

Рассматривается количественное описание процессов молекулярной подвижности в полимерах при одновременном действии разных силовых полей с использованием методов неравновесной термодинамики. Учитывая изменения высоты потенциальных барьеров в результате взаимодействия кинетических единиц данной подсистемы с внешними силовыми полями, получили расчетные соотношения, которые достаточно хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

Количественное рассмотрение процессов молекулярной подвижности в изотропных блочных полимерах при одновременном действии разных силовых и температурных полей в рамках линейного представления (когда отклик полимерной системы линейно зависит от характеристик приложенных силовых полей), позволило установить, что физические характеристики среды (модуль упругости, диэлектрическая проницаемость, фактор потерь и т. д.) не изменяются в ходе релаксационного процесса [1]. Однако, согласно литературным данным [2, 3], при изучении воздействия магнитного поля на диэлектрические свойства полимеров наблюдается смещение максимума тангенса угла диэлектрических потерь в область более высоких температур и уменьшение диэлектрических потерь.

Описать зависимость характеристик полимера от амплитуды приложенных силовых полей можно посредством учета изменения высоты потенциального барьера  $U$  (энергии активации, необходимой для перехода кинетической единицы из одного равновесного положения в другое). Полагая при этом, что время релаксации выражается зависимостью типа Аррениуса, рассмотрим для определенности влияние внешнего силового поля на диэлектрические характеристики блочных изотропных полимеров. В качестве внешнего силового поля может быть рассмотрено механическое поле, характеризуемое напряжением  $\sigma$ , электрическое поле с напряженностью  $E$  или магнитное поле с напряженностью  $H$ . С учетом этого измененную энергию активации  $U$  представим в виде

$$U = U_0 + \Delta U \quad (1)$$

Из физического смысла величины  $\Delta U$  следует, что она представляет собой работу, совершающую флуктуационным (активационным) объемом, в котором реализуется подвижность рассматриваемых кинетических единиц, против внешней силы, численно равной работе, необходимой для перехода релаксаторов к первоначальному квазиравновесному состоянию с энергией активации  $U_0$ . Таким образом, приращение потенциальной энергии можно представить в виде  $\Delta U = \gamma A^2$ , где  $\gamma = \frac{1}{2} VK$ ,  $V$  – флуктуацион-

ный объем,  $A$  – обобщенная сила, характеризующая внешнее силовое воздействие,  $K$  – модуль, связывающий  $A$  с обобщенным перемещением  $a$ , соответствующим силе  $A$  ( $a = KA$ ).

Согласно методам термодинамики неравновесных процессов [4, 5], состояние полимерной системы определим с помощью температуры  $T$ , напряженности электрического поля  $E$ , обобщенной силы  $A$ , совокупности

внутренних параметров  $\xi$  и  $\eta$ , которые характеризуют степень неравновесности процесса, протекающего в полимерной системе при одновременном действии полей. При небольших отклонениях полимерной системы от состояния термодинамического равновесия в изотермическом процессе для термодинамического потенциала единицы объема ее однородной изотропной части можно записать разложение в ряд с точностью до членов второго порядка

$$\Phi = \Phi_0(T) - \frac{1}{8\pi} \varepsilon_\infty E^2 - E\eta + \frac{1}{2} \beta\eta^2 - \frac{1}{2} K_\infty A^2 - A\xi + \frac{1}{2} \alpha\xi^2 \quad (2)$$

Здесь  $\varepsilon_\infty$ ,  $K_\infty$  — нерелаксированные значения диэлектрической проницаемости и модуля  $K$ .

Внутренние параметры  $\xi$  и  $\eta$  должны удовлетворять кинетическим уравнениям, которые в первом приближении должны обеспечивать линейную зависимость скорости приближения системы к равновесию от степени отклонения ее от этого состояния. Таким образом, приходим к следующим уравнениям:

$$\dot{\xi} = -\frac{1}{\tau_\xi}(\xi - \bar{\xi}), \quad \dot{\bar{\xi}} = \frac{1}{\alpha}A; \quad \dot{\eta} = -\frac{1}{\tau_\eta}(\eta - \bar{\eta}), \quad \dot{\bar{\eta}} = -\frac{1}{\beta}E, \quad (3)$$

( $\tau_\xi$  и  $\tau_\eta$  представляют собой времена релаксации кинетических единиц, на которые действует электрическое и внешнее силовое поле соответственно).

Интегрируя уравнения (3) с учетом того, что система в момент времени  $t = -\infty$  находилась в состоянии термодинамического равновесия, и условия, налагаемого на времена релаксации в соответствии с формулой (1), для внутренних параметров  $\xi$  и  $\eta$  получаем соотношения

$$\begin{aligned} \xi &= \exp\left(-\int_{-\infty}^t \frac{dx}{\tau_\xi}\right) \int_{-\infty}^t \frac{\bar{\xi}(s)}{\tau_\xi} \exp\left(\int_{-\infty}^s \frac{dx}{\tau_\xi}\right) ds \\ \eta &= \exp\left(-\int_{-\infty}^t \frac{dx}{\tau_\eta}\right) \int_{-\infty}^t \frac{\bar{\eta}(s)}{\tau_\eta} \exp\left(\int_{-\infty}^s \frac{dx}{\tau_\eta}\right) ds, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \tau_\xi &= \tau_\xi(t) = \tau_{0\xi} \exp \frac{U_{0\xi} + \gamma_\xi A^2}{RT}, \quad \gamma_\xi = \frac{1}{2} V_\xi K \\ \tau_\eta &= \tau_\eta(t) = \tau_{0\eta} \exp \frac{U_{0\eta} + \gamma_\eta A^2}{RT}, \quad \gamma_\eta = \frac{1}{2} V_\eta K \end{aligned}$$

Пользуясь разложением термодинамического потенциала (2), найдем отклик полимерной системы на внешние силовые воздействия: электрическую индукцию  $D$  и смещение  $a$

$$\begin{aligned} D &= \varepsilon_\infty E + 4\pi\eta \\ a &= K_\infty A + \xi \end{aligned} \quad (4)$$

Предполагаем, что времена релаксации  $\tau_\xi$  не зависят от обобщенной силы  $A$ . В этом случае для смещения  $a$  получаем обычное экспоненциальное выражение, описывающее отклик системы на постоянное силовое воздействие

$$a = \left[ K_0 - \Delta K \exp\left(-\frac{t}{\tau_\xi}\right) \right] A$$

Здесь  $K_0$  — релаксирующий модуль,  $\Delta K = \frac{1}{\alpha} = K_0 - K_\infty$ .

При воздействии постоянной обобщенной силы  $A$  в предположении, что она была приложена к полимерной системе бесконечно давно, т. е.,

что все релаксационные процессы, связанные с ней, уже завершились, из формулы (4) найдем выражение для тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$ , который наиболее полно характеризует процессы молекулярной подвижности в полимере

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta \varepsilon \tau_{\eta}}{\varepsilon_0 + \varepsilon_{\infty} \omega^2 \tau_{\eta}^2}, \quad (5)$$

где  $\tau_{\eta} = \tau_{\eta}(A)$ ;  $\Delta \varepsilon = \frac{1}{\beta} = \varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$  — разность между релаксирующим и не-

релаксирующими значениями диэлектрической проницаемости.

Из соотношения (5) следует, что тангенс угла диэлектрических потерь является функцией обобщенной силы  $A$ . Анализируя это выражение, приходим к выводу о смещении температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  под воздействием обобщенной силы  $A$  в сторону высоких температур. Если предположить, что  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_{\infty}$ , а также энергия активации  $U$  в рассматриваемом интервале температур не зависят от температуры (это справедливо для локальных релаксационных процессов), то максимум  $\operatorname{tg} \delta$  будет смещаться в

$$\text{сторону высоких температур на величину } \Delta T = \gamma_{\eta} A^2 / \left( R \ln \left( \frac{1}{\omega \tau_{\eta}} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\infty}}} \right) \right).$$

Величина этого сдвига зависит от амплитуды приложенной обобщенной силы  $A$ , частоты колебаний электрического поля  $\omega$ , а также от размеров кинетических единиц, участвующих в релаксационном процессе и зависящих от частоты  $\omega$ , температурного интервала и вида полимера.

При фиксированной частоте электрического поля  $\omega$  и температуре  $T$  зависимость относительного изменения тангенса угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta(A)/\operatorname{tg} \delta(0)$ ) от амплитуды обобщенной силы  $A$  носит экстремальный характер (рис. 1). Максимум этой зависимости достигается при значении  $A$ , равном

$$A_{\max} = \sqrt{\frac{RT}{2\gamma_{\eta}} \ln \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\infty} \omega^2 \tau_{\eta}^2}},$$

где

$$\tau_{\eta} = \tau_{0\eta} \exp \frac{U_{0\eta}}{RT}$$

Эта величина лежит в области действительных значений амплитуд при условии, что частота электрического поля удовлетворяет соотношению

$$\omega < \frac{1}{\tau_{\eta}} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\infty}}}.$$

Для проверки полученных теоретических результатов рассмотрим частотную зависимость относительного изменения  $\operatorname{tg} \delta$  в магнитном поле с напряженностью  $H$ . Из выражения (5) непосредственно следует, что

$$\frac{\operatorname{tg} \delta(H)}{\operatorname{tg} \delta(0)} = \frac{(\varepsilon_0 + \varepsilon_{\infty} \omega^2 \tau_{\eta}^2) \exp(\gamma_{\eta} H^2/RT)}{\varepsilon_0 + \varepsilon_{\infty} \omega^2 \tau_{\eta}^2 \exp(2\gamma_{\eta} H^2/RT)}. \quad (6)$$

Сравнение расчетной зависимости, полученной по формуле (6), с экспериментальными данными для ПММА при  $T=313$  К и  $H=7000$  Э, приведенных в работе [4], представлено на рис. 2. Оказалось, что максимальная относительная погрешность расхождения теоретических и экспериментальных данных составляет  $\sim 10\%$ , т. е. рассматриваемая теория достаточно эффективна.

Если релаксационные процессы, связанные с обобщенной силой  $A$ , не закончились, то в каждый момент времени  $t_0$  время релаксации  $\tau_{\eta}$  будет зависеть от соответствующего динамического модуля  $K(t_0)$ . Этот случай реализуется при условии, что время релаксации  $\tau_{\eta}$  много больше времени

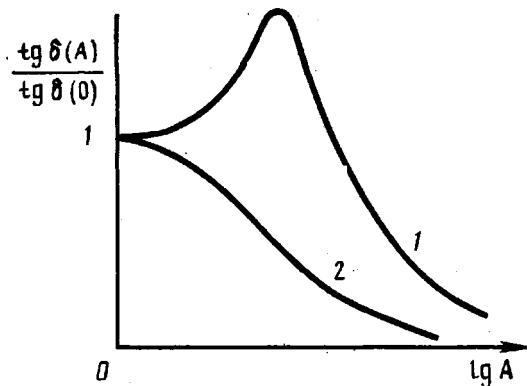


Рис. 1. Расчетные зависимости относительной величины тангенса угла диэлектрических потерь от амплитуды обобщенной силы  $A$  при  $T=\text{const}$  и  $\omega=\text{const}$ : 1 –  $\omega < \omega^*$ ; 2 –  $\omega > \omega^*$ .

релаксации  $\tau_n$ , т. е. при воздействии внешнего силового поля, характеризуемого обобщенной силой  $A$ , и электрического поля на разные подсистемы кинетических единиц. При этом  $A$  действует на подсистему, состоящую из более крупных кинетических единиц. В результате получаем динамику изменения диэлектрических свойств полимерного материала. Однако для каждого момента времени  $t_0$  при условии, что  $\tau_n \ll \tau_\xi$  также справедливы выводы, полученные при рассмотрении постоянной обобщенной силы  $A$ , но с условием, что для каждого  $t_0$  имеется свое вполне определенное время релаксации  $\tau_n(t_0)$ , зависящее от  $K(t_0)$ .

Рассмотрим влияние переменного силового поля на изменение тангенса угла диэлектрических потерь. Полагая, что поле является синусоидальным ( $A = A_0 \sin \Omega t$ ), найдем работу, совершающую флуктуационным объемом  $V_n$

$$W = \frac{1}{2} V_n A_0^2 K' \sin^2 \Omega t,$$

где  $K' = K - iK''$  – комплексный модуль. Среднее значение работы за период времени, равный периоду электрических колебаний  $T = 2\pi/\omega$ , имеет вид

$$\langle W \rangle = \begin{cases} 0,25 V_n K' A_0^2, & \Omega \gg \omega \\ 0,5 V_n K' A_0^2 \sin^2 \Omega t_0, & \Omega \ll \omega, \end{cases}$$

( $t_0$  – момент времени измерения диэлектрических характеристик полимерного материала).

Анализ полученных соотношений приводит к тому, что высокочастотное ( $\Omega \gg \omega$ ) периодическое поле воздействует на полимерную систему так

же, как и постоянное поле с амплитудой  $A = A_0 \sqrt{\frac{K'}{2K_0}}$ . Низкочастотное ( $\omega \gg \Omega$ ) периодическое поле способствует изменению диэлектрических характеристик материала в процессе релаксации, которые зависят от амплитуды поля и момента времени измерения  $t_0$ .

Следует отметить, что полученные результаты, показывающие влияние внешнего силового поля на диэлектрические характеристики полимерного материала, также справедливы при исследовании вопроса о влиянии некоторого силового поля на механические свойства полимеров. При разворачиваемом подходе различие состоит лишь в том, что электрическое и механическое поле действует на кинетические единицы разных размеров. Например, при рассмотрении сегментальных процессов релаксации электрическое поле действует на кинетические единицы больших размеров, чем механическое поле [6], что приводит к различию флуктуаций

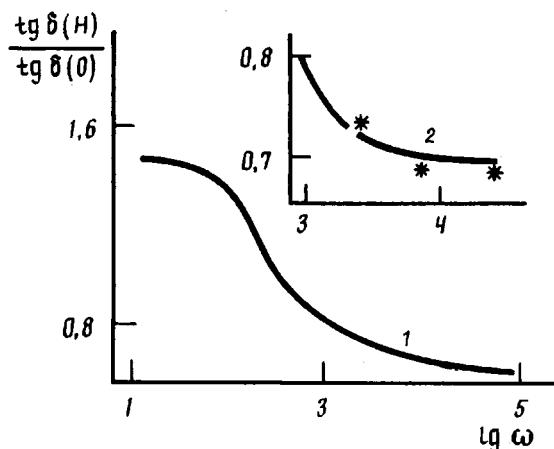


Рис. 2. Сравнение хода расчетной (1) и экспериментальной (2) зависимостей относительного изменения величины тангенса угла диэлектрических потерь ПММА при  $T=313$  К от частоты  $\omega$  в постоянном магнитном поле с  $H=7000$  Э

онных объемов, занимаемых рассматриваемыми кинетическими единицами. При этом можно сказать, что полученные результаты теоретического исследования одновременного действия силовых полей на молекулярную подвижность в полимерах в определенной мере перекликаются с анализом и экспериментами по изучению действия сильных статических механических полей на процессы релаксации в аморфных телах [7].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Потемкин А. В., Зеленев Ю. В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 693.
2. Гуль В. Е., Садых-Заде С. М., Трифель Б. Ю., Абдуллаев Н. А., Вечхайзер Г. В. // Механика полимеров. 1971. № 4. С. 611.
3. Федотов С. И., Зеленев Ю. В., Федотов И. П., Шумаев С. В. // Механика композит. материалов. 1983. № 2. С. 320.
4. Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., 1964. 456 с.
5. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М., 1960. 294 с.
6. Зеленев Ю. В. // Вопросы радиофизики и спектроскопии. Тр. III Межвуз. конф. педагогических институтов по радиофизике и спектроскопии. Вып. 5. М., 1968. С. 225.
7. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. С. 399.

Московский текстильный институт  
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию  
25.09.90

A. V. Potemkin, Yu. V. Zelenev

#### INFLUENCE OF THE SIMULTANEOUS ACTION OF THE EXTERNAL FORCE FIELDS ON MOLECULAR MOBILITY IN POLYMERS

#### Summary

Molecular mobility processes in polymers under the simultaneous action of different force fields are quantitatively described using the nonequilibrium thermodynamics methods. Taking into account the changes of the height of potential barriers as a result of the interaction of kinetic units of a given subsystem with external force fields the calculation expressions are derived being in the good coincidence with experimental results.