

ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ

УДК 541.64:539.3

© 1992 г. Г. В. Козлов, Д. С. Сандитов

АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ДЕФОРМАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ УДАРНОГО НАГРУЖЕНИЯ

Определены активационный объем и энергия активации вынужденно-эластической деформации стеклообразных полимеров. Обсуждена их природа. Критерием начала вынужденной высокоэластичности при ударном нагружении является уменьшение потенциального барьера межмолекулярного происхождения в поле механических сил до уровня $E_{\text{ког}}/3$ на каждую мономерную единицу. Это уменьшение потенциального барьера происходит вследствие изменения степени ангармонизма межмолекулярных связей.

Природа неупругой деформации аморфных полимеров остается во многом неясной [1—6]. В последнее время развито представление о том, что эта деформация по существу не является вынужденной высокоэластической деформацией [5, 6]. Интересно то, что неупругая (пластическая) деформация полимерных стекол формально вполне удовлетворительно описывается как молекулярно-кинетической (жидкостной), так и дислокационно-дисклинационной (криSTALLической) моделями [1]. При этом параметры моделей до сих пор не имеют четкого физического смысла.

Анализ кинетики вынужденно-эластической деформации аморфных полимеров проводится обычно с помощью соотношения, основанного на классических работах Френкеля и Эйринга [1, 2]

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp \left(- \frac{U_0 - V_a \sigma_a}{kT} \right), \quad (1)$$

где $\dot{\varepsilon}$ — скорость деформирования, U_0 — энергия активации процесса, V_a — активационный объем, σ_a — сопротивление неупругому деформированию (предел вынужденной эластичности), $\dot{\varepsilon}_0$ — частотный фактор.

Настоящая работа посвящена определению активационных параметров процесса вынужденной эластичности U_0 и V_a для стеклообразных полимеров в условиях ударного нагружения и обсуждению их природы.

Характеристики вынужденно-эластической неупругой деформации определены по методике Шарпи (ГОСТ 4647-80) на основе данных инструментированных ударных испытаний [3] в интервале температур между температурой β -перехода и температурой стеклования. Объектами исследований служили типичные аморфные полимеры: ПВХ, ПК, поликарбонат, полиакрилаты, полиакрилонитрил, полиакриламид, полиакриламидсульфоноксид (ПААСО) и поликарбонатсульфон (ПАСФ). Для ПС и ПММА использованы данные работы [2].

Рассмотрим вопрос о природе потенциального барьера, преодолеваемого кинетической единицей в процессе неупругой деформации при переходе

Таблица 1

Величины потенциальных барьеров

Полимер	$\Delta\mu_0$	$E_{\text{кор}}/3$	$q_i = \frac{U_0}{m}$	ϵ_k	$C = \frac{\Delta\mu_0 - \Delta\mu_\eta}{\Delta\mu_0}$	$\ln \left(\frac{1}{f_c} \right)$
	кДж / моль					
ПВХ	12,4	6	9,3	4,9	0,52	4,7
ПС	18,3	12	12,3	7,0	0,34	3,1
ПММА	16,6	10	12,3	6,3	0,40	3,6
ПК	45,8	20,9	17,5	4,8	0,54	4,8

из одного квазиравновесного положения в другое. Энергию активации процесса вынужденной эластичности, отнесенную на мономерную единицу $q_i = U_0/m$ (m — число мономерных единиц в активационном объеме), сравним с энергией активации вязкого течения $\Delta\mu_\eta$ и с потенциальным барьером стеклования $\Delta\mu_0$ в теории Гиббса — ДиМарцио (величины $\Delta\mu_\eta$ и $\Delta\mu_0$ также отнесены на мономерную единицу). Энергию активации вязкого течения можно выразить через энергию когезии полимера [1, 7]: $\Delta\mu_\eta \approx E_{\text{кор}}/3$, а потенциальный барьер $\Delta\mu_0$, препятствующий кооперативной перестройке, определяется из условий постоянства отношения $\Delta\mu_0$ и величины скачка теплоемкости ΔC_p при температуре стеклования [8].

Значения q_i , $\Delta\mu_\eta$ и $\Delta\mu_0$ представлены в табл. 1. Там же для сравнения приводится величина конформационной энергии ϵ_k внутримолекулярной связи [9]. Как видно, значения q_i и $\Delta\mu_0$ существенно выше ϵ_k . Этот факт подтверждает межмолекулярную природу потенциального барьера, преодолеваемого кинетическими единицами в процессе вынужденной эластичности [1, 2].

Примечательно то, что q_i и $\Delta\mu_\eta$ близки по абсолютным значениям, но заметно меньше $\Delta\mu_0$ (табл. 1). Это наводит на мысль о том, что роль механического напряжения в процессе неупругого деформирования стеклообразного полимера сводится в основном к снижению начального потенциального барьера $\Delta\mu_0$ до величины $\Delta\mu_\eta$, равной примерно $E_{\text{кор}}/3$. Иными словами, свободная энергия Гиббса $\Delta G = Z\Delta\mu_0$ (Z — число мономерных единиц) под действием механического напряжения уменьшается до уровня энталпии активации процесса вынужденной эластичности $U_0 \approx Z\Delta\mu_\eta$.

Есть все основания предположить [10], что снижение потенциального барьера в процессе неупругого деформирования обусловлено изменением степени ангармонизма межмолекулярных связей. По аналогии с изменением модуля упругости [10]

$$E = E_0 (1 - \epsilon \gamma)$$

можно записать

$$\Delta\mu_\eta = \Delta\mu_0 (1 - \epsilon \gamma), \quad (2)$$

где ϵ — вынужденно-эластическая деформация, γ — решеточный параметр Грюнайзена, характеризующий ангармонизм межмолекулярных связей [11]. Эта аналогия оправдана, в частности, тем, что в условиях ударных испытаний между модулем упругости и когезионными характеристиками имеется линейная корреляция [12]: $E \sim E_{\text{кор}}$.

Разрешим уравнение (2) относительно деформации вынужденной высокоэластичности

$$\varepsilon_s = \left(\frac{\Delta\mu_0 - \Delta\mu_\eta}{\Delta\mu_0} \right) \frac{1}{\gamma} = \frac{C}{\gamma} \quad (3)$$

и сравним его с аналогичным соотношением [4]

$$\varepsilon_s = \frac{\ln(1/f_c)}{9} \frac{1}{\gamma}, \quad (4)$$

где f_c — доля флюктуационного свободного объема, замороженная при температуре стеклования T_c . Из других соображений ранее было предложено такое же уравнение [13]

$$\varepsilon_s \approx 0,5/\gamma, \quad (5)$$

которое хорошо выполняется для линейных аморфных полимеров. Для большинства стеклющихся систем коэффициент пропорциональности в уравнении (4) составляет $\ln(1/f_c)/9 \approx 0,4-0,5$. Как видно из табл. 1, значения постоянной

$$C = \frac{\Delta\mu_0 - (E_{\text{кор}}/3)}{\Delta\mu_0} = \text{const} \approx 0,4 - 0,5 \quad (6)$$

совпадают с этими данными.

Таким образом, уравнение (3) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, что в свою очередь подтверждает справедливость предположения (2). Из сравнения соотношений (3) и (4) следует, что доля флюктуационного свободного объема f_c при температуре стеклования определяется относительным приращением потенциального барьера в области стеклования

$$\ln(1/f_c) = 9 \left(\frac{\Delta\mu_0 - \Delta\mu_\eta}{\Delta\mu_0} \right) \quad (7)$$

Значения f_c (табл. 1), следующие из этой формулы при $\Delta\mu_\eta \approx E_{\text{кор}}/3$, согласуются с данными, полученными другими методами [14, 15]. Интересно отметить, что энталпия образования минимальной флюктуационной микропустоты H_k в теории свободного объема [16]

$$\frac{H_k}{kT_c} = \ln(1/f_c)$$

оказывается тесно связанной с относительным приращением потенциального барьера кинетических единиц в области стеклования (формула (7)).

Поскольку, согласно концепции свободного объема [14, 15], стеклование объясняется уменьшением доли флюктуационного свободного объема до минимального значения $f_c \approx \text{const}$, правую часть равенства (7) в форме соотношения (6) можно рассматривать как «энергетический» критерий стеклования. С этих позиций необходимым условием стеклования является рост потенциального барьера, ограничивающего перемещения кинетических единиц, на 40–50% от уровня энергии активации вязкого течения $\Delta\mu_\eta \approx E_{\text{кор}}/3$.

В рамках данного подхода процесс вынужденной эластичности аморфных полимеров обусловлен снижением потенциального барьера на 40–50% до уровня $q \approx \Delta\mu_\eta$. Иными словами, вынужденная высокоэластичность эквивалентна механическому размягчению, что находится в согласии с известным подходом, основанным на аналогии между процессами вынужденной эластичности и стеклования. Соотношение (6) одновременно можно трактовать как критерий процесса вынужденной эластичности.

Таблица 2

Величины активационных объемов в процессах вынужденной эластичности и стеклования

Полимер	$V_a, \text{ \AA}^3$	$V_a^D, \text{ \AA}^3$	$V_a^c, \text{ \AA}^3 [17]$	$V_a^n, \text{ \AA}^3 [18]$
ПВХ	652	519	844	1800
ПС	1300	1255	1389	1400
ПММА	1300	1172	1404	1340
ПК	1620	1535	2671	2700
ПАСФ	1930	1778	—	—
ПААСО	2170	1960	—	—

Перейдем к рассмотрению активационного объема процесса вынужденной эластичности, определенного с помощью уравнения (1). Значения V_a для ряда стеклообразных полимеров приведены в табл. 2. Естественно ожидать совпадения V_a с активационным объемом процесса стеклования, который можно рассчитать, например, с помощью теории Гиббса и ДиМарцио [8]

$$V_a^D = Z V_n \approx \frac{T_c V_n}{50}, \quad (8)$$

где V_n — объем мономерной единицы полимера, Z — число мономерных единиц в активационном объеме, который можно оценить по формуле [9]

$$Z = \frac{T_c}{T_c - T_2} \approx \frac{T_c}{50} \quad (9)$$

Здесь учтено, что для линейных аморфных полимеров разность температур $T_c - T_2$ равна ~ 50 К [8], если температуру T_2 , при которой конфигурационная энтропия стеклющейся системы обращается в нуль, отождествить с температурой T_0 в известном уравнении Фогеля — Фалчера — Таммана [1, 15].

Как видно из табл. 2, наблюдается хорошее согласие между значениями V_a^D и V_a . С этими данными практически совпадают также величины активационного объема процесса стеклования V_a^n (табл. 2), определенные экспериментально Бойером [17].

Таким образом, исходя из химического строения и величины T_c , которую можно рассчитать по методу групповых вкладов, по формуле (8) можно прогнозировать активационный объем процесса неупругой деформации в условиях ударного нагружения.

Можно рассчитать и энергию активации процесса вынужденной эластичности

$$U_0 \equiv Z \frac{E_{\text{кор}}}{3} = \frac{E_{\text{кор}} T_c}{150}, \quad (10)$$

где значение $E_{\text{кор}}$ определяется также по методу групповых вкладов.

Обратим внимание еще на одно интересное наблюдение. Значения V_a близки к величинам активационного объема V_a^n (табл. 2), полученным в испытаниях на ползучесть в точке вынужденной высокоэластичности [18]. За пределом вынужденной высокоэластичности величина V_a^n уменьшается, что можно объяснить в рамках теории Гиббса — ДиМарцио увеличением конфигурационной энтропии S_c в процессе ориентационной вытяжки которое, согласно уравнению [9]

$$Z S_c \approx \text{const} \approx 5,5 eV,$$

приводит к снижению Z и, следовательно, активационного объема $V_a \approx ZV_n$.

Естественно, возникает вопрос о природе «мономерной единицы», которая принимает участие в процессах вынужденной эластичности и стеклования. По нашему мнению, под мономерной единицей следует понимать фрагмент макромолекулы, ограниченный гибкими (например, кислородными) связями и способный независимо изменять свое положение относительно других фрагментов. В частности, для ПК каждое звено макромолекулы содержит две такие мономерные единицы. По своему физическому смыслу они фактически совпадают со статистическим сегментом Куна, который выступает в качестве основной кинетической единицы молекулярного движения в неупорядоченной структуре полимеров от области β -перехода до низковязкого расплава полимера [1, 19, 20].

Если предположить, что объем мономерной единицы определяется объемом минимальной флюктуационной дырки v_h , куда может перескочить кинетическая единица в процессе элементарного акта стеклования, то придем к выводу о том, что число мономерных единиц определяется решеточным параметром Грюнайзена [15]

$$Z \approx \frac{V_a}{v_h} = \frac{2}{3} \gamma$$

Расчет объема флюктуационной дырки по формуле [15]

$$v_h = \frac{3(1-2\mu)kT_c}{f_c E}$$

для линейных аморфных полимеров ($\mu \approx 0,35$, $f_c \approx 0,03$, $T_c \approx 300-500$ К и $E \approx 1,5 \cdot 10^9$ Па) дает значения $v_h = 85-140 \text{ \AA}^3$. Принимая для грубых оценок $v_h \approx 100 \text{ \AA}^3$ и $V_a \approx 600-2000 \text{ \AA}^3$ (табл. 2), имеем $Z \approx 6-20$ и $\gamma \approx 9-30$. Эти оценки можно считать вполне разумными, ибо в ударных испытаниях для γ получены такие же высокие значения [21]. В ударных испытаниях наблюдается всплеск ангармонизма межмолекулярных связей, аналогичный резкому усилению ангармонизма в области низких температур [22]. Такое поведение решеточного параметра Грюнайзена в области низких температур и в ударных испытаниях обусловлено одной и той же причиной: возбуждением низкочастотных акустических фонов вследствие увеличения массы колеблющейся кинетической единицы. Последнее приводит к росту активационного объема V_a и, следовательно, величин Z и γ . Известно также, что параметр Z есть величина переменная: при сверхвысоких частотах испытаний $Z \rightarrow 1$, а в обычно используемом низкочастотном диапазоне $Z \approx 5$ [23]. Согласно формуле (9), при высоких температурах $T > T_2 \approx T_0$ $Z \rightarrow 1$, а при низких температурах $T \approx T_0$ $Z \rightarrow \infty$.

Таким образом, анализ кинетики неупругой деформации аморфных полимеров в рамках активационной теории приводит к выводу о том, что критерием начала вынужденной высокоэластичности при ударном нагружении является уменьшение потенциального барьера межмолекулярного происхождения в поле механических сил до уровня $E_{\text{кор}}/3$ на каждую мономерную единицу. Это уменьшение потенциального барьера реализуется за счет изменения степени ангармонизма межмолекулярных ван-дер-ваальсовых связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л., 1990. С. 256.
2. Синаны А. Б., Степанов В. А. //Механика композит. материалов. 1981. № 1. С. 109.
3. Козлов Г. В., Михайлов А. К. //Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2532.

4. Сандитов Д. С., Мантаев В. В.//Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 2. С. 119.
5. Магафуров И. Ш., Тополкараев Б. А., Олейник Э. Ф.//Механика композит. материалов. 1990. № 1. С. 18.
6. Шейко С. С., Саламатина О. Б., Руднев С. Н., Олейник Э. Ф.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1844.
7. Берштейн В. А., Егоров В. М.//Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 2440.
8. Adam G., Gibbs J. H.//J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
9. Miller A. A.//J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 8. P. 1393.
10. Бессонов М. И.//Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 222.
11. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М., 1982. С. 280.
12. Микитаев А. К., Козлов Г. В.//Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 4.
13. Шогенов Б. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К.//Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1778.
14. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. С. 530.
15. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, 1982. С. 259.
16. Сандитов Д. С. Бартенев Г. М.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 848.
17. Voegel R. F., Kumler P. L.//Macromolecules. 1977. V. 10. № 2. P. 461.
18. Песчанская Н. Н., Берштейн В. А., Степанов В. А.//Физика твердого тела. 1978. Т. 20. № 11. С. 3371.
19. Белоусов В. Н. Дис. ... д-ра хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1991. 204 с.
20. Белоусов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К., Липатов Ю. С.//Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 3. С. 630.
21. Шетов Р. А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик: Кабардино-Балкарский гос. ун-т, 1990. 169 с.
22. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М., 1977. 271 с.
23. Емельянов Ю. А., Берштейн В. А.//Физика и химия стекла. 1985. Т. 11. № 4. С. 429.

Кабардино-Балкарский
государственный университет,
Нальчик

Бурятский государственный
педагогический институт,
Улан-Удэ

Поступила в редакцию

11.11.91

G. V. Kozlov, D. S. Sanditov

**ACTIVATION PARAMETERS OF DEFORMATION
OF GLASSY POLYMERS IN CONDITIONS
OF IMPACT LOADING**

S u m m a r y

The activation volume and energy of activation of the forced rubber-like deformation of glassy polymers are determined, and their nature is discussed. The criterion of the beginning of forced elasticity under impact loading is a decrease of the intermolecular potential barrier in the field of mechanical forces down to $E/3$ per one monomer unit. This decrease proceeds as a result of the change of the degree of anharmonicity of intermolecular bonds.