

УДК 541.64:539.199

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕЛАКСАТОРОВ В ПОЛИМЕРАХ

© 1994 г. Ю. Ф. Забашта, В. Н. Махровский

Киевский университет им. Тараса Шевченко

252127 Киев, пр. Глушкова, б

Поступила в редакцию 29.09.93 г.

Предлагается способ определения концентрации релаксаторов по температурной зависимости динамического модуля.

При интерпретации акустического эксперимента для полимеров как правило используется теория релаксаторов [1 - 3], которая моделирует релаксирующую систему совокупностью независимых подсистем – релаксаторов. Энергетический спектр указанных подсистем является дискретным. Переход с одного энергетического уровня на другой осуществляется активационным путем и сопровождается преодолением некоторого энергетического барьера.

В своем простейшем варианте [3] теория имеет дело с двухуровневыми идентичными релаксаторами. В этом случае она сводится к дебаевскому приближению с одним временем релаксации, когда податливость J , определяемая из акустического эксперимента, выражается формулой

$$J = J_\infty + \frac{\tilde{J}}{1 + i\omega\tau},$$

где ω – частота акустического поля, J_∞ и \tilde{J} – мгновенная и релаксационная податливости, τ – время релаксации, а величины J_∞ и \tilde{J} определяются формулами

$$J_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} J', \quad J' = \operatorname{Re} J,$$

$$\tilde{J} = J_0 - J_\infty, \quad J_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} J'.$$

Для релаксационной податливости \tilde{J} указанный вариант теории дает выражение

$$\tilde{J} = \frac{nq^2}{kT} \frac{\exp(-W/kT)}{[1 + \exp(-W/kT)]^2}. \quad (1)$$

Здесь $W = W_2 - W_1$ – интервал, разделяющий энергетические уровни W_2 и W_1 релаксатора в отсутствие акустического поля, n – концентрация релаксаторов. Параметр q представляет собой разность $q_2 - q_1$ величин q_1 и q_2 , которые опреде-

ляются соотношениями

$$W'_1 = W_1 - q_1\sigma, \quad W'_2 = W_2 - q_2\sigma, \quad (2)$$

где W'_1 и W'_2 – энергетические уровни релаксатора при действии акустического поля, σ – напряжение, действующее на релаксатор.

Согласно формуле (1) при $\omega\tau \ll 1$ приближенно выполняется равенство

$$\tilde{J} \approx J' - J_\infty,$$

которое служит обоснованием обычно применяемого способа экспериментального определения функции $\tilde{J}(T)$.

Согласно этому способу зависимость $J_\infty(T)$ экстраполируют (штриховая линия на рис. 1) в область $\omega\tau \ll 1$ ($T > T_1$), после чего результат экстраполяции вычитают из функции $J'(T)$.

Традиционный акустический эксперимент – получение зависимости \tilde{J} от температуры T не дает возможности найти n . Как видно из формулы (1), имея экспериментальную зависимость $\tilde{J}(T)$, мы можем определить только параметр W и произведение nq^2 .

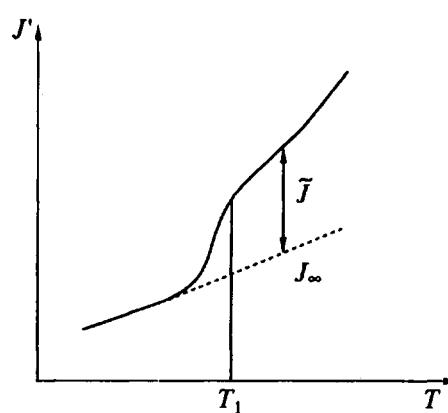


Рис. 1. Способ определения релаксационной податливости.

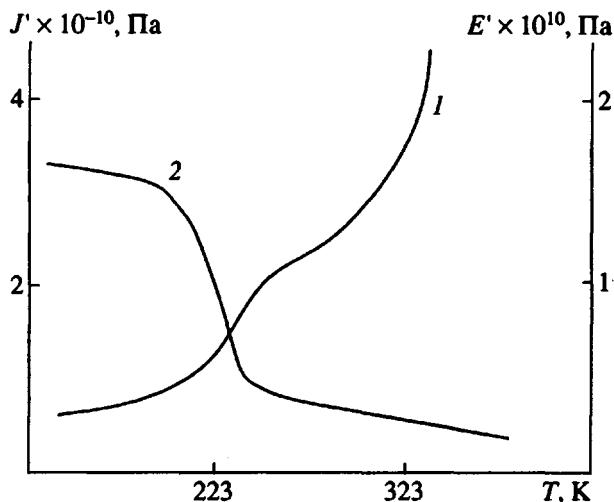


Рис. 2. Типичные температурные зависимости податливости (1) и модуля (2) ПОМ. Кратность вытяжки $\lambda = 1$, растягивающее напряжение $\sigma_c = 4.7 \text{ МПа}$.

В настоящей работе излагается метод, позволяющий по измерениям податливости определять концентрацию релаксаторов.

Идея предлагаемого метода достаточно проста. Пусть внешнее напряжение σ представляет собой сумму "акустического" σ_a (периодически меняющегося во времени) и статического σ_c напряжений, т.е.

$$\sigma = \sigma_a + \sigma_c. \quad (3)$$

Подставляя выражение (3) в формулы (2) и выполняя операции, которые в работе [3] приводят к соотношению (1), получаем

$$\tilde{J} = \frac{nq^2}{kT} \frac{\exp\left(-\frac{W-q\sigma_c}{kT}\right)}{\left[1 + \exp\left(-\frac{W-q\sigma_c}{kT}\right)\right]^2}. \quad (4)$$

Формула (4) подсказывает нам, как поставить эксперимент, чтобы найти раздельно параметры q и n . Для этого необходимо на акустическое поле наложить статическое напряжение σ_c и определить

Параметры релаксаторов, ответственных за процесс стеклования ПОМ

Кратность вытяжки λ	$W \times 10^{21}, \text{Дж}$	$q \times 10^{29}, \text{м}^3$	$n \times 10^{-27}, \text{м}^{-3}$
1	2.7	-2.5	0.8
7	3.7	1.4	1.0
9	5.3	1.6	0.8
11	6.2	1.6	0.8

лить температурную зависимость податливости при различных σ_c .

Указанная идея реализована на установке, описанной в работе [4]. Объектами исследования служили полиоксиметиленовые волокна, характеристика которых также дана в работе [4]. Исследовали релаксационный процесс, обусловливающий стеклование.

При попытке непосредственного применения формулы (4) мы столкнулись с трудностью: на зависимость податливости от температуры, обусловленную стеклованием, накладывается резкая температурная зависимость податливости, связанная с плавлением (рис. 2, кривая 1). Это не позволяет надежно выделить интересующую нас первую зависимость. На температурной же зависимости модуля (рис. 2, кривая 2) плавление практически не сказывается, что позволяет использовать зависимость при определении концентрации релаксаторов. Однако при этом необходимо знать, как теория релаксаторов описывает указанную зависимость.

Такую формулу нетрудно получить из выражения (4), записывая для динамического модуля E' при $\omega t \ll 1$ соотношение

$$E' = E_\infty - \tilde{E} = \frac{1}{J_\infty + \tilde{J}}, \quad (5)$$

где $E_\infty = 1/J_\infty$ — мгновенный модуль, и разлагая в ряд по степеням \tilde{J}/J_∞ релаксационный модуль \tilde{E}

$$\tilde{E} = \frac{1}{J_\infty} \left(\frac{\tilde{J}}{J_\infty} - \frac{\tilde{J}^2}{J_\infty^2} + \dots \right). \quad (6)$$

По нашим оценкам квадратичный член в разложении (6) по своей величине примерно равен погрешности измерения релаксационного модуля. На этом основании указанным членом можно пренебречь, что приводит к выражению

$$\tilde{E} = \frac{nq^2 E_\infty^2}{kT} \frac{\exp\left(-\frac{W-q\sigma_c}{kT}\right)}{\left[1 + \exp\left(-\frac{W-q\sigma_c}{kT}\right)\right]}. \quad (7)$$

Типичные экспериментальные зависимости $\tilde{E}(T)$ приведены на рис. 3. Рассчитанные по этим зависимостям значения параметров представлены в таблице.

В литературе (см., например, работу [3]) часто повторяется гипотеза о том, что процесс стеклования в аморфно-кристаллическом полимере обусловлен сегментальным движением в аморфных областях. Однако нам не удалось обнаружить в ранее опубликованных работах прямого экспериментального подтверждения этой гипотезы.

Воспользуемся полученными данными о концентрации релаксаторов.

Известно [5], что аморфные области в аморфно-кристаллическом полимере в первом приближении можно считать переохлажденным расплавом. В работе [6] показано, что в расплаве сегмент цепи ПОМ содержит в среднем 7 связей (3.5 звена).

Рассчитаем объем V_a , занимаемый звеном цепи в аморфной области, воспользовавшись формулой

$$V_a = V_k \rho_k / \rho_a,$$

где ρ_k , ρ_a – соответственно плотности кристаллической и аморфной фаз; V_k – объем, занимаемый звеном в кристаллической фазе. Подстановка известных значений [5] $\rho_k = 1.491 \text{ кг}/\text{м}^3$, $\rho_a = 1.215 \text{ кг}/\text{м}^3$, $V_k = 3 \times 10^{-29} \text{ м}^3$ приводит к значению $V_a = 4 \times 10^{-29} \text{ м}^3$. Следовательно, сегмент в аморфной области занимает объем $V_c = 14 \times 10^{-29} \text{ м}^3$, а концентрация сегментов в указанной фазе составляет $n_c = 1/V_c = 7 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$.

Согласно принятой гипотезе все релаксаторы находятся в аморфной фазе. Определим концентрацию релаксаторов в аморфной фазе n_a , используя имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные значения плотности ρ и n исследуемого ПОМ. С учетом степени кристалличности k , вычисляемой по формуле $k = \rho - \rho_a / \rho_k - \rho_a$, получаем $n_a = 4 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$.

Таким образом экспериментально определенная концентрация релаксаторов по порядку величины совпадает с концентрацией флориевских сегментов, что является, по мнению авторов, убе-

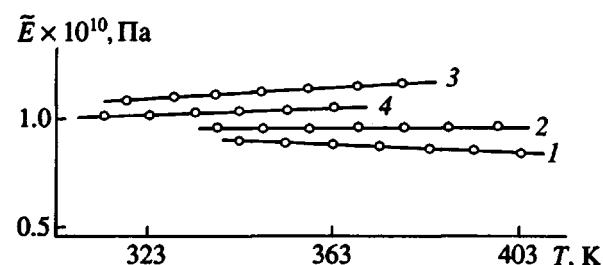


Рис. 3. Типичные температурные зависимости релаксационного модуля ПОМ. Кратность вытяжки $\lambda = 1$, растягивающее напряжение $\sigma_c = 4.7$ (1); 9.4 (2); 18.7 (3) и 28.1 МПа (4).

дительным аргументом в пользу гипотезы о сегментальном типе движения, обусловливающего расстекловывание аморфно-кристаллических полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975.
- Серф Р. // Физическая акустика. М.: Мир, 1970. Т. 4Б. С. 214.
- Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968.
- Голик Ю.С., Забашта Ю.Ф., Махровский В.Н. // Акуст. журн. 1992. Т. 38. № 3. С. 543.
- Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976.
- Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.

Determination of Concentration of Relaxators in Polymers

Yu. F. Zabashta and V. N. Makhrovskii

Kiev State University, pr. Glushkova 6, Kiev, 252127 Ukraine

Abstract – Method of determination of concentration of relaxators in polymers through temperature dependence of loss modulus was proposed.