

УДК 541.64:539(3+199)

ОБЪЕМНО-ДЕФОРМАЦИОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 1994 г. В. Л. Максимов

Охтинское научно-производственное объединение "Пластмодимер"

195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

Поступила в редакцию 12.10.92 г.

В рамках предложенной ранее модели активации элементарного релаксационного процесса путем флуктуационного линейно-упругого объемного деформирования (растяжения и сжатия) совокупности малых частей (активируемого элемента) системы проанализирована температурная зависимость свободной энергии активации ΔF_a выше температуры стеклования. Выделены две области температурной зависимости ΔF_a , разграниченные температурой T^* . Выше T^* процесс активируется при постоянном объеме активируемого элемента; вклады активирующего деформирования растяжения и сжатия в ΔF_a одинаковы и слабо зависят от температуры. Ниже T^* объем активируемого элемента при активации процесса увеличивается; вклад активирующего деформирования растяжения в ΔF_a растет с понижением температуры, а вклад деформирования сжатия падает, становясь пренебрежимо малым при температуре стеклования. Объем активируемого элемента определяется пределом линейной упругости для объемного сжатия при T^* и имеет величину порядка 10^{-2} м³/моль. Рассмотренная модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные по температурной зависимости ΔF_a для α -релаксации в полипропиленгликоле.

ВВЕДЕНИЕ

При анализе энергетики релаксационного процесса в полимере указанный процесс рассматривается как активированный процесс, описываемый активационной теорией Френкеля-Эйринга [1, 2].

Согласно теории Эйринга [2], частота активированного процесса v может быть выражена следующим образом:

$$v = \frac{kT}{\hbar} \exp \left(- \frac{\Delta F_a}{kT} \right), \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана; \hbar – постоянная Планка; T – абсолютная температура; ΔF_a – свободная энергия активации процесса, равная изменению свободной энергии системы при изотермическом переходе из равновесного в активированное состояние.

В работе [3] переход системы в активированное состояние при элементарном активированном процессе рассмотрен как флуктуационное нарушение равновесия между малой областью, образованной атомами, участвующими в элементарном процессе (активируемым элементом), и остальной частью системы, а также между частями активируемого элемента (АЭ). В этом случае свободная энергия активации равна работе локальной изотермической флуктуации, переводящей АЭ из равновесного в активированное состояние. При условии, что активирующие флуктуа-

ции являются малыми, получено выражение для свободной энергии активации

$$\Delta F_a = \Delta F_a^\Phi + \Delta F_a^n = \frac{(\Delta V_a)^2}{2V_a \beta_T} + \frac{C_0}{\beta_T}, \quad (2)$$

где V_a – объем АЭ в равновесном состоянии; ΔF_a – увеличение объема АЭ при переходе в активированное состояние; β_T – изотермическая сжимаемость системы; C_0 – константа для данного процесса.

Первое слагаемое выражения (2) ΔF_a^Φ – работа изотермической флуктуации объема АЭ, а второе ΔF_a^n – работа флуктуации перегруппировки, приводящей к изменению объемов частей АЭ при постоянном общем объеме АЭ. Оба слагаемых представляют работу линейно-упругого объемного деформирования, причем ΔF_a^Φ соответствует деформированию АЭ как целого, а ΔF_a^n – сумма работ объемного деформирования частей АЭ при неизменном общем объеме АЭ. При этом β_T в формуле (2) – высокочастотный предел изотермической сжимаемости, т.е. не содержит релаксационной части сжимаемости. Поэтому с энергетической точки зрения релаксационные процессы в рамках рассматриваемой модели осуществляются путем линейно-упругого объемного деформирования (растяжения и сжатия) малых

частей системы, которое является результатом малых локальных флуктуаций объема.

Цель настоящей работы, продолжающей работу [3], состоит в рассмотрении температурной зависимости свободной энергии активации для указанной выше модели процесса; при этом будет показано, что параметры модели V_a , ΔV_a , C_0 , характеризующие элементарный процесс, могут быть выражены через объемно-деформационные характеристики полимера.

ТЕОРИЯ

В работе [3] сделано предположение о том, что величина ΔV_a является функцией β_T . Если принять, как это сделано в работе [3], что при изменении состояния полимера изменение величины ΔV_a пропорционально изменению β_T и противоположно ему по знаку, то для ΔV_a справедливо соотношение

$$\Delta V_a = C_1 (\beta_T^* - \beta_T), \quad (3)$$

где C_1 – константа; β_T^* – величина сжимаемости, при которой $\Delta V_a = 0$.

Из уравнений (2) и (3) следует выражение

$$\Delta F_a = \frac{C_1^2 (\beta_T^* - \beta_T)^2}{2 V_a \beta_T} + \frac{C_0}{\beta_T}. \quad (4)$$

С точки зрения разделения релаксационных процессов по величине ΔV_a , проведенного в работе [3], β_T^* – сжимаемость, при которой процесс, идущий с увеличением объема АЭ ($\Delta V_a > 0$), переходит в процесс без изменения объема АЭ ($\Delta V_a = 0$). Как показано в работе [3], первый процесс имеет особенности процесса α -релаксации, а второй – процесса β -релаксации. Соотношение (4), таким образом, справедливо в области значений сжимаемости $\beta_T < \beta_T^*$, где $\Delta V_a > 0$. При $\beta_T \geq \beta_T^*$ $\Delta V_a = 0$, и свободная энергия активации процесса, как следует из формулы (2), выражается как

$$\Delta F_a = C_0 / \beta_T. \quad (5)$$

Соотношения (4) и (5) определяют изменение свободной энергии активации процесса при любом изменении состояния полимера. Так, повышение температуры при постоянном давлении, вызывающее, согласно экспериментальным данным [4], рост сжимаемости полимеров, приводит к уменьшению свободной энергии активации. Напротив, повышение температуры при постоянном объеме, вызывающее снижение сжимаемости [3], увеличивает свободную энергию активации. При изотермическом повышении давления сжимаемость полимеров уменьшается [4], и свободная энергия активации, согласно соотношениям (4) и (5), возрастает.

Рассмотрим температурную зависимость свободной энергии активации при постоянном давлении, к которой приводят уравнение (4). Как показывают экспериментальные данные [4], температурную зависимость сжимаемости полимеров при температурах выше температуры стеклования T_c можно приближенно считать линейной. Поэтому справедливо соотношение

$$\beta_T = C_2 T + C_3, \quad (6)$$

где C_2 и C_3 – константы.

Комбинируя формулы (3), (4) и (6), получим выражения

$$\Delta V_a = C_1 C_2 (T^* - T), \quad (7)$$

$$\Delta F_a = \frac{C_1^2 C_2 (T^* - T)^2}{2 V_a (C_2 T + C_3)} + \frac{C_0}{C_2 T + C_3}, \quad (8)$$

где T^* – температура, при которой $\beta_T = \beta_T^*$.

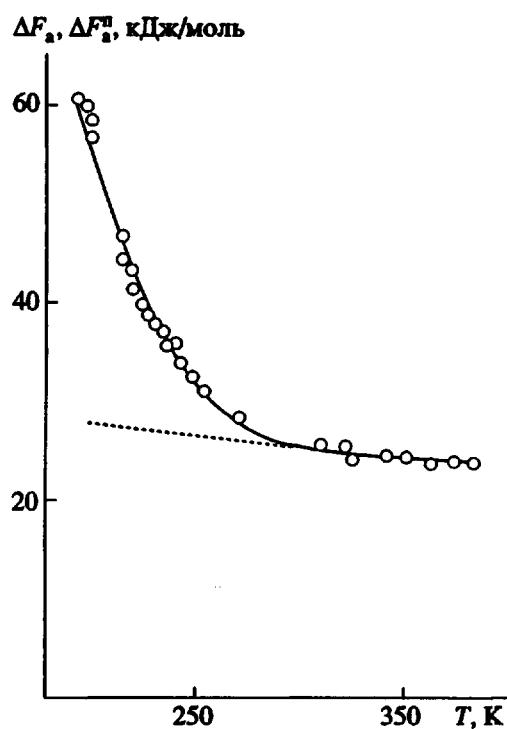
Уравнение (8) определяет температурную зависимость свободной энергии активации при $T_c < T < T^*$, когда переход в активированное состояние происходит с увеличением объема АЭ. При $T \geq T^*$ активация процесса осуществляется без изменения объема АЭ. В этом случае первый член соотношения (8) обращается в нуль, и температурная зависимость свободной энергии активации определяется как

$$\Delta F_a = C_0 / (C_2 T + C_3). \quad (9)$$

На рисунке точками показана температурная зависимость свободной энергии активации для α -релаксации в полипропиленгликоле, которая получена путем пересчета данных о зависимости $\ln v$ от $1/T$, приведенных в работе [5]. Свободная энергия активации определена по указанным данным с помощью равенства $\Delta F_a = kT[\ln(kT/h) - \ln v]$, которое следует из формулы (1). На рисунке показана также температурная зависимость свободной энергии активации, рассчитанная для $T < 290$ К с помощью соотношения $\Delta F_a = 4.4 \times 10^{-3} (290 - T)^2 / (1.25 \times 10^{-3} T + 1) + 34.8 / (1.25 \times 10^{-3} T + 1)$, соответствующего зависимости (8), и для $T \geq 290$ К – с помощью соотношения $\Delta F_a = 34.8 / (1.25 \times 10^{-3} T + 1)$, соответствующего зависимости (9). Свободная энергия активации выражена в кДж/моль, если температура – в градусах Кельвина. Рассчитанная зависимость удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, температурная зависимость свободной энергии активации, основанная на модели активации элементарного процесса путем линейно-упругого объемного деформирования АЭ и его частей, не противоречит экспериментально наблюдаемой.

Отметим, что, согласно проведенному расчету, вблизи температуры стеклования (для полипропиленгликоля T_c находится в пределах 198–213 К [6, с. 37]) оба слагаемых свободной энергии активации, т.е. работа флуктуации объема АЭ и



Экспериментально наблюдаемая температурная зависимость ΔF_a для α -релаксации в полипропиленгликоле (точки по данным работы [5]), а также рассчитанные температурные зависимости ΔF_a (сплошная линия) и ΔF_a^n (штриховая).

работа флюктуации перегруппировки при постоянном объеме АЭ, примерно одинаковы по величине.

Используя результаты расчета, проведем оценку входящих в соотношение (2) параметров модели процесса V_a и ΔV_a , характеризующих активируемый в элементарном процессе объем и величину активирующей флюктуации этого объема. Вначале оценим величину флюктуации объема АЭ, необходимой для перехода в активированное состояние при температуре стеклования. Можно полагать, что активирующая флюктуация объема переводит АЭ в состояние, при котором процесс протекает без изменения объема АЭ, т.е. в состояние с упругой сжимаемостью β_T^* . Такое состояние может быть достигнуто путем изобарического нагревания АЭ до температуры T^* , при этом относительное увеличение объема АЭ определяется соотношением $\Delta V_a/V_a = \delta V_a = \alpha(T^* - T_c)$ (α – коэффициент объемного теплового расширения). С учетом приведенных выше результатов, относящихся к полипропиленгликолю, $T^* - T_c \approx 100$ К. Используя для α типичное при $T > T_c$ значение $6 \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ [6, с. 534], получим, что $\delta V_a \approx 6 \times 10^{-2}$. Поскольку флюктуация объема АЭ является изотермической, сжимаемость β_T^*

достигается без повышения температуры, что требует меньшего изменения объема [3]. Поэтому можно принять, что величина δV_a находится в пределах $(3 - 5) \times 10^{-2}$.

Для определения величины ΔV_a по значению δV_a воспользуемся соотношением $\Delta V_a = -\Delta 2F_a^\Phi \beta_T / \delta V_a$, которое следует из формулы (2).

Используя значение ΔF_a^Φ вблизи температуры стеклования, полученное для полипропиленгликоля (28 кДж/моль), и учитывая, что высокочастотный предел изотермической сжимаемости вблизи T_c близок к $2 \times 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$ [7], получим, что ΔV_a при температуре стеклования лежит в пределах $(2.2 - 3.7) \times 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Согласно результатам работы [3], величина ΔV_a для α -процессов при низких температурах близка к экспериментальному объему активации процесса, составляя его основную часть. Объемы активации α -процессов в аморфных полимерах вблизи температуры стеклования составляют $(2 - 5) \times 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}$ [8, 9], поэтому приведенная оценка ΔV_a не противоречит данным об объемах активации.

Из полученных значений δV_a и ΔV_a следует, что величина объема АЭ V_a находится в пределах $(0.45 - 1.2) \times 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Величины δV_a и ΔV_a определяют изменение общего объема АЭ при переходе в активированное состояние. Поскольку переход в активированное состояние, согласно рассматриваемой модели процесса, включает также изменение объемов частей АЭ при постоянном общем объеме, возникает вопрос о величинах указанных изменений. Рассмотрим этот вопрос, основываясь на результатах работ [3, 10], где предполагается, что активирующая перегруппировка при постоянном объеме АЭ осуществляется путем малых и статистически независимых флюктуаций объема частей АЭ (подэлементов). В данном случае часть свободной энергии активации, отвечающая перегруппировке ΔF_a^n выражается [10] как сумма работ линейно-упругого объемного деформирования (растяжения и сжатия) подэлементов, в результате которого общий объем АЭ остается неизменным, а именно

$$\Delta F_a^n = \sum_{i=1}^n \frac{(\Delta V_{ai}^n)^2}{2V_{ai}\beta_T}, \quad (10)$$

причем

$$\sum_{i=1}^n V_{ai} = V_a, \quad (11)$$

$$\sum_{i=1}^n \Delta V_{ai}^n = 0, \quad (12)$$

где n – число подэлементов в АЭ; V_{ai} и ΔV_{ai}^n – соответственно объем i -го подэлемента в равновесном состоянии АЭ и изменение этого объема в результате перегруппировки.

Для процесса, идущего при постоянном объеме АЭ, соотношение (10) выражает полную свободную энергию активации процесса, поскольку при $\Delta V_a = 0$, согласно формуле (2), $\Delta F_a = \Delta F_a^n$.

Из соотношения (10) следует, что, если переход в активированное состояние может быть осуществлен при постоянном объеме АЭ путем линейно-упругого деформирования подэлементов, то флуктуация объема АЭ при активации процесса является энергетически невыгодной, так как приводит к увеличению свободной энергии активации. Действительно, при наличии флуктуации объема АЭ свободная энергия активации может быть выражена на основании выражения (10) следующим образом:

$$\begin{aligned}\Delta F_a &= \sum_{i=1}^n \frac{(\Delta V_{ai}^\Phi + \Delta V_{ai}^n)^2}{2V_{ai}\beta_T} = \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{(\Delta V_{ai}^\Phi)^2 + (\Delta V_{ai}^n)^2}{2V_{ai}\beta_T} + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta V_{ai}^\Phi \Delta V_{ai}^n}{V_{ai}\beta_T},\end{aligned}\quad (13)$$

причем

$$\frac{\Delta V_{ai}^\Phi}{V_{ai}} = \frac{\Delta V_a}{V_a}, \quad (14)$$

$$\sum_{i=1}^n \Delta V_{ai}^\Phi = \Delta V_a, \quad (15)$$

где ΔV_{ai}^Φ – изменение объема i -го подэлемента в результате флуктуации объема АЭ.

Второе слагаемое равенства (13) после преобразования с помощью соотношений (12) и (14) обращается в нуль. Преобразование первого слагаемого с использованием соотношений (14) и (15) приводит к формуле

$$\Delta F_a = \frac{(\Delta V_a)^2}{2V_a\beta_T} + \sum_{i=1}^n \frac{(\Delta V_{ai}^n)^2}{2V_{ai}\beta_T}. \quad (16)$$

Сопоставление соотношений (10) и (16) показывает, что в рассматриваемом случае флуктуация объема АЭ увеличивает свободную энергию активации на величину работы флуктуации.

В соответствии с изложенным выше, переход в активированное состояние путем линейно-упругого объемного деформирования подэлементов без изменения объема АЭ имеет место при $T \geq T^*$. При понижении температуры расстояния между молекулами уменьшаются, вследствие чего деформации сжатия, необходимые для перехода в активированное состояние, приближаются к пре-

дельным, при которых деформирование еще является линейно-упругим. Можно полагать, что при переходе через температуру T^* активирующее упругое деформирование сжатия (при условии постоянства общего объема АЭ) становится нелинейным, в то время как деформирование растяжения продолжает оставаться линейным. В этом случае работа активирующего деформирования в областях сжатия АЭ резко растет с понижением температуры, в то время как работа деформирования в областях растяжения меняется слабо. При таких условиях энергетически выгодной для перехода в активированное состояние становится положительная флуктуация объема АЭ, которая уменьшает объемные деформации в подэлементах, испытывающих сжатие. Возникающее при этом увеличение работы растяжения с избытком компенсируется уменьшением работы сжатия вследствие более резкой зависимости последней от величины деформации. В результате свободная энергия активации при наличии флуктуации объема АЭ падает.

Можно полагать, что объем АЭ в результате энергетически наиболее выгодной флуктуации возрастает до величины, при которой деформации перегруппировки становятся линейно-упругими. Дальнейшее увеличение объема АЭ, как показано выше, является энергетически невыгодным. Таким образом, флуктуация объема АЭ при температурах $T < T^*$ переводит упругое деформирование подэлементов, испытывающих сжатие, в линейную область. При этом активирующее объемное деформирование всех частей АЭ становится линейно-упругим, и свободная энергия активации выражается соотношением (16), из которого следует формула (2) [10].

При понижении температуры в области $T < T^*$ флуктуация объема АЭ увеличивается в соответствии с соотношением (7). Поэтому по мере понижения температуры активирующие деформации в подэлементах, испытывающих растяжение, возрастают, а в подэлементах, испытывающих сжатие, уменьшаются. Определим область температур, в которой деформации сжатия становятся пренебрежимо малыми в сравнении с деформациями растяжения.

При $T \geq T^*$, когда элементарный процесс осуществляется без изменения объема АЭ, объемные деформации растяжения и сжатия равноправны в отношении их энергетического вклада в достижение активированного состояния. Действительно, благодаря хаотичности теплового движения перегруппировка в активированное состояние может осуществляться множеством способов. Как следует из соотношения (10), любому элементарному процессу при постоянном объеме АЭ соответствует энергетически эквивалентный процесс, отличающийся от первого тем, что деформации растяжения заменены в нем равными деформациями сжатия и наоборот. В силу указан-

ной эквивалентности деформирования растяжения и сжатия можно полагать, что в среднем работы объемного растяжения и объемного сжатия для процесса, идущего при постоянном объеме АЭ ($T \geq T^*$) одинаковы, а деформирование того и другого знака захватывает равные части АЭ. То же самое справедливо для перегруппировки, происходящей при температурах $T < T^*$ при увеличении в результате флюктуации объеме АЭ.

Очевидно, что при наличии флюктуации объема АЭ суммарные активирующие деформации в подэлементах, испытывающих сжатие, пренебрежимо малы в том случае, когда деформации сжатия, вызываемые перегруппировкой, близки к деформациям растяжения, вызываемым флюктуацией объема АЭ. В этом случае для подэлементов, испытывающих сжатие, работа деформирования, связанная с перегруппировкой, близка к работе, соответствующей флюктуации объема АЭ. Это означает, если учесть эквивалентность деформирования растяжения и сжатия для перегруппировки, что оба слагаемых свободной энергии активации процесса, ΔF_a^Φ и ΔF_a^n близки по величине.

Как следует из данных рисунка, ΔF_a^Φ достигает величины ΔF_a^n вблизи температуры стеклования. На основании этого можно считать, что при температуре стеклования вклад деформирования сжатия в энергетику процесса становится пренебрежимо малым.

Таким образом, в рамках рассматриваемой объемно-деформационной энергетической модели релаксационного процесса при $T \geq T^*$ активация процесса осуществляется в равной мере объемными деформациями растяжения и сжатия частей АЭ. В области $T^* > T > T_c$ активирующие деформации сжатия уменьшаются, становясь при температуре стеклования пренебрежимо малыми, а деформации растяжения растут, увеличиваясь при температуре стеклования вдвое по сравнению с величиной при температуре T^* . Указанная температурная зависимость активирующих деформаций обусловлена ростом при понижении температуры флюктуации объема АЭ, в то время как деформации частей АЭ, обусловленные перегруппировкой при постоянном объеме, остаются практически постоянными. Относительная флюктуация объема АЭ возрастает от нуля при $T = T^*$ до величины $(3 - 5) \times 10^{-2}$ при $T = T_c$ в соответствии с приведенной выше оценкой. Относительные объемные деформации растяжения и сжатия частей АЭ при перегруппировке равны относительной флюктуации объема АЭ при $T = T_c$ и составляют $(3 - 5) \times 10^{-2}$. Это соответствует изменению линейного размера частей АЭ на величину $(1 - 2) \times 10^{-2}$. Указанные величины деформаций, как следует из проведенного рассмотрения, должны соответствовать пределу линейной упру-

гости для объемного сжатия при T^* , что не противоречит экспериментальным данным по объемному деформированию полимеров при $T > T_c$ [7].

Проведя оценку активирующих объемных деформаций, обеспечивающих перегруппировку при постоянном объеме АЭ и установив, что указанные деформации определяются пределом линейной упругости для объемного сжатия при температуре T^* , рассмотрим вопрос о факторах, которые определяют величину объема частей АЭ (подэлементов), участвующих в перегруппировке.

Очевидно, что указанная величина должна быть такой, которая обеспечивает минимум свободной энергии активации процесса при $T \geq T^*$, когда процесс идет без изменения объема АЭ. Для установления условий минимума можно предположить, что при переходе АЭ в активированное состояние линейный размер каждого подэлемента $l_i = (V_{ai})^{1/3}$ меняется на некоторую постоянную (положительную или отрицательную) величину a , соизмеримую с размером атома. Можно полагать, что в этом случае некоторые атомы, расположенные в пограничной зоне, разделяющей области растяжения и сжатия, сдвинуты друг относительно друга на расстояние $2a$. Считая, что при переходе в активированное состояние подобные атомы должны быть сдвинуты друг относительно друга на расстояние, равное половине размера атома, можно принять, что $2a \approx 0.5 \times 10^{-10}$ м. Использование указанного условия перехода АЭ в активированное состояние предполагает, что в результате перехода АЭ из одного состояния равновесия через активированное состояние в другое состояние равновесия координаты большей части атомов, составляющих АЭ, не меняются, а происходит изменение координат атомов в небольшой области АЭ. При этом элементарный процесс является кооперативным, и необратимые изменения координат, имеющие порядок размера атома, для небольшого числа атомов достигается путем накопления малых обратимых изменений координат большого коллектива атомов.

Используя указанное условие перехода АЭ в активированное состояние (изменение l_i на величину a), получим, что для каждого подэлемента свободная энергия активации, соответствующая перегруппировке ΔF_{ai}^n , определяется, исходя из соотношения (10), выражением

$$\Delta F_{ai}^n = \frac{[(l_i + a)^3 - l_i^3]^2}{2l_i^3 \beta_T}. \quad (17)$$

Преобразование формулы (17) с учетом того, что $a \ll l_i$, приводит к соотношению

$$\Delta F_{ai}^n = 9l_i a^2 / 2\beta_T. \quad (18)$$

Поскольку, согласно уравнению (18), ΔF_a^* пропорциональна l_i , энергетически выгодно уменьшение размера подэлемента, при этом отношение $a/l_i = \delta l_i$ возрастает. Минимум ΔF_a^* достигается, когда величина δl_i соответствует пределу линейной упругости для объемного сжатия при температуре T^* . При дальнейшем уменьшении l_i активирующее деформирование подэлементов, испытывающих сжатие, становится нелинейным, что приводит к увеличению ΔF_a^* . Поэтому минимальный размер подэлемента l_{\min} , одинаковый для всех подэлементов, может быть выражен соотношением

$$l_{\min} = a/\delta l_{\max}^* = 3a/\delta V_{\max}^*, \quad (19)$$

где δl_{\max}^* и δV_{\max}^* – относительные изменения линейного размера и объема, соответствующие пределу линейной упругости для объемного сжатия при температуре T^* .

Для определения числа подэлементов в АЭ, обеспечивающего минимальное значение ΔF_a^* , отметим, что, согласно выражению (10), величина ΔF_a^* уменьшается при уменьшении числа подэлементов. С другой стороны, для проведения перегруппировки при постоянном объеме АЭ, обеспечивающей выполнение принятого выше условия перехода АЭ в активированное состояние (изменение l_i на величину a), достаточно двух подэлементов, один из которых подвергается объемному растяжению, а другой – сжатию. Поэтому минимальное значение ΔF_a^* соответствует АЭ, состоящему из двух подэлементов. Учитывая это, а также используя соотношения (10), (18) и (19), получим для ΔF_a^* выражение

$$\Delta F_a^* = 27a^3/\beta_T \delta V_{\max}^*. \quad (20)$$

Используя значение ΔF_a^* для полипропиленгликоля при T^* (290 К), равное 4.3×10^{-20} Дж (2.6×10^4 Дж/моль), а также принятые ранее значения $\beta_T = 2 \times 10^{-10}$ Па⁻¹ и $\delta V_{\max}^* = (3 - 5) \times 10^{-2}$, получим с помощью соотношения (20), что $a = (0.21 - 0.25) \times 10^{-10}$ м. Эта величина близка к указанной выше предполагаемой величине a . Подставив известные значения a и δV_{\max}^* в равенство (19), получим, что $l_{\min} = (15 - 21) \times 10^{-10}$ м. Данному линейному размеру подэлемента соответствует объем $(0.21 - 0.57) \times 10^{-2}$ м³/моль, который составляет половину объема АЭ, определенного выше в результате рассмотрения объемного деформирования АЭ как целого.

Согласно приведенному выше рассмотрению, при температурах $T < T^*$ активирующее объемное деформирование сжатия при постоянном объеме АЭ становится нелинейным вследствие

уменьшения предела линейной упругости. Флуктуация объема АЭ переводит активирующее деформирование сжатия в линейную область, т.е. переводит АЭ в состояние с тем же пределом линейной упругости, что и при T^* . Поэтому флуктуация объема АЭ может быть выражена следующим образом:

$$\Delta V_a = V_a(\delta V_{\max}^* - \delta V_{\min}), \quad (21)$$

где δV_{\max} – относительное изменение объема, соответствующее пределу линейной упругости для объемного сжатия при температуре $T < T^*$.

Подставляя соотношение (21) в первый член равенства (2) и используя для второго члена уравнение (20), получим выражение для свободной энергии активации процесса

$$\Delta F_a = \frac{V_a(\delta V_{\max}^* - \delta V_{\min})^2}{2\beta_T} + \frac{27a^3}{\beta_T \delta V_{\max}^*}. \quad (22)$$

Поскольку объем АЭ, состоящего из двух подэлементов, равен

$$V_a = 2l_{\min}^3 = 54a^3/(\delta V_{\max}^*)^3, \quad (23)$$

соотношение (22) может быть преобразовано к виду

$$\Delta F_a = \frac{27a^3}{\beta_T \delta V_{\max}^*} \left[\frac{(\delta V_{\max}^* - \delta V_{\min})^2}{(\delta V_{\max}^*)^2} + 1 \right]. \quad (24)$$

Считая приближенно, что при повышении температуры в диапазоне $T_c \leq T < T^*$ величина δV_{\max} линейно возрастает от нуля до δV_{\max}^* , получим $\delta V_{\max}^* - \delta V_{\min} = \delta V_{\max}^*(T^* - T)/(T^* - T_c)$. Подставив это выражение в равенство (24), получим соотношение

$$\Delta F_a = \frac{27a^3}{\beta_T \delta V_{\max}^*} \left[\frac{(T^* - T)^2}{(T^* - T_c)^2} + 1 \right]. \quad (25)$$

Температурная зависимость (25) с учетом соотношения (6) аналогична температурной зависимости (8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В итоге анализа температурных изменений параметров объемно-деформационной модели процесса получены соотношения (20), (21), (23), выражающие параметры модели (V_a , ΔV_a , C_0) через объемно-деформационные характеристики полимера δV_{\max} , δV_{\max}^* и константу a . Свободная энергия активации в рамках построенной модели определяется объемно-деформационными свойствами системы (β_T , δV_{\max} , δV_{\max}^*). Изменение сво-

бодной энергии активации при изменении состояния полимера в области стеклования обусловлено, главным образом, изменением величины δV_{\max} и в меньшей степени изменением β_T .

С позиций построенной модели элементарный релаксационный процесс является кооперативным во всем рассмотренном диапазоне температур, т.е. кооперативным является как процесс, требующий для активации увеличения объема АЭ (при $T^* > T$), который отождествляется с α -процессом [3], так и процесс, активируемый при постоянном объеме АЭ (при $T < T^*$) и отождествляемый с β -процессом. Размер областей, участвующих в элементарном процессе, в обоих случаях одинаков. Проведенная оценка этого размера ($l_{\min} = (15 - 20) \times 10^{-10}$ м) показывает, что указанные области содержат достаточно большое число атомов (порядка 10^3), что подтверждает допустимость примененного при построении модели рассмотрения этих областей как макроскопических подсистем.

В заключение остановимся на температурной зависимости величины δV_{\max} , которая следует из экспериментальной температурной зависимости ΔF , при интерпретации ее с помощью объемно-деформационной модели.

Как следует из изложенного выше, для описания с помощью объемно-деформационной модели релаксационного процесса экспериментально наблюданной температурной зависимости ΔF , необходимо допустить, что при $T \geq T^*$ величина δV_{\max} не зависит (или очень слабо зависит) от температуры, имея значение δV_{\max}^* , в то время как при $T < T^*$ эта величина падает, становясь при $T = T_c$ пренебрежимо малой в сравнении с δV_{\max}^* . В обоснование правомерности подобного допущения можно привести следующие соображения. При температурах, близких к T_c , величина δV_{\max} ограничена переходом в стеклообразное состояние в результате изотермического сжатия. Повышение температуры соответствует удалению от стеклообразного состояния, что является фактором, приводящим к увеличению δV_{\max} . Указанный фактор при $T_c \leq T < T^*$, вероятно, является основ-

ным, что подтверждается данными по объемному сжатию полимеров при температурах выше T_c [7]. При этом результаты исследования искажения ультразвуковых волн при прохождении их через жидкость показывают, что при повышении температуры параметр нелинейности жидкости (отношение коэффициентов при квадратичном и линейном членах в зависимости давления от плотности) возрастает [11]. Это является фактором, приводящим к уменьшению δV_{\max} . Можно полагать, что при $T \geq T^*$ оба указанных фактора изменения δV_{\max} компенсируют друг друга, что приводит к постоянству величины δV_{\max} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
2. Глесстон С., Лейблер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
3. Максимов В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2032.
4. Айнбиндер С.Б., Тюнина Э.Л., Цирule К.И. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М.: Химия, 1981.
5. Паттерсон Дж. // Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров / Под ред. Кенига Дж. М.: Мир, 1982. С. 148.
6. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977. Т. 3.
7. Марвин Р., Мак-Кинни Дж. // Физическая акустика / Под ред. Мэзона У. М.: Мир, 1969. Т. 2. С. 193.
8. Коварский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1347.
9. Гольдман А.Я., Максимов В.Л. // Механика композитных материалов. 1991. № 3. С. 553.
10. Максимов В.Л., Л., 1988. 29 с. - Деп. в ОНИИТЭХим (Черкассы) 12.05.88. № 476-хп.
11. Байер Р. // Физическая акустика / Под ред. Мэзона У. М.: Мир, 1969. Т. 2. С. 266.

The Model of Volume Deformations for Relaxation Processes in Polymers under Temperature Changes

V. L. Maksimov

*Plastpolimer Okhta Research and Production Association,
Polyustrovskii pr. 32, St. Peterburg, 195108 Russia*

Abstract – Within general framework of the previously developed model for activation of elementary relaxation process proceeding via fluctuation of linear elastic volume deformation (dilation or contraction) of the constituent small parts of the system (activation elements), we analyzed temperature dependence of free energy of activation ΔF_a above the glass temperature. Two regions are distinguished on the temperature dependence of ΔF_a , separated by the temperature T^* . Above T^* the process is activated at constant volume of activation element and relative shares of dilation and contraction in net ΔF_a are equal and weakly dependent on temperature. Below T^* the volume of activation element grows in activation and the relative share of dilation grows with decreasing temperature, while the share of contraction deformation diminishes and becomes negligible at glass temperature. The volume of activation element is determined by the limit of linear elasticity for volume compression at T^* and is on the order of $10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol}$. The model well fits the experimental data on temperature dependence of ΔF_a for α -relaxation in polypropylene glycol.