

УДК 541.64:539.3

КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИИ МОДУЛЯ ЮНГА ПОЛИМЕРОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

© 1995 г. С. В. Бронников*, В. И. Веттегренъ**, С. Я. Френкель*

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 01.11.94 г.

Для описания кинетики релаксации модуля Юнга ориентированных полимеров предложено уравнение аррениусского типа, модифицированное для случая измерений в широком диапазоне температур. Уравнение связывает температурно-временную зависимость модуля Юнга полимеров с фундаментальными характеристиками колебательных мод: их частотой, энергией и ангармонизмом. Оно адекватно описывает поведение модуля Юнга высокоориентированных полимеров в области от 100 К до температуры плавления, а также изотропных и слабоориентированных полимеров между температурами релаксационных переходов. Предлагаемый подход сопоставляется с традиционным описанием релаксации модуля на основе спектра времен релаксации.

Как показано одним из авторов монографии [1] (являющимся соавтором данного сообщения), полимерные волокна, представляющие собой вынужденно анизотропные системы, имеют много общего со спонтанно анизотропными системами, основоположником исследования которых является В.Н. Цветков [2]. Поэтому предлагаемый в работе подход к описанию кинетики релаксации модуля Юнга полимерных волокон может быть применен к спонтанно анизотропным системам.

Общепринято описание релаксации модуля Юнга полимеров (т.е. зависимости модуля Юнга E от времени t) на основе набора релаксационных функций типа $\exp(-t/\tau_r)$, где τ_r – характерные времена релаксации [3, 4]

$$E(t) = \int_0^{\infty} E(\tau_r) \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) d\tau_r. \quad (1)$$

Здесь $E(\tau_r)$ – функция распределения времен релаксации. В основе релаксационного подхода лежит предположение о малом (упругом) смещении атомов из положения равновесия. Предполагается, что вблизи температуры релаксационного перехода (РП) T , время измерения становится сопоставимым со временем релаксации определенного кинетического элемента (релаксатора): $t \approx \tau_r$. При этом значительно возрастает энергия возбуждения данной релаксационной моды, что приводит к резкому уменьшению модуля.

Использование релаксационного подхода оказалось успешным для описания релаксации модуля изотропных и слабоориентированных полиме-

ров [3, 4]. Однако при попытке описания релаксации модуля высокоориентированных полимеров возникают трудности, связанные с "подавлением" (вплоть до полного уничтожения) вторичных РП и, следовательно, обеднением релаксационного спектра [3]. По этой причине для описания релаксации модуля Юнга высокоориентированных полимеров был предложен иной подход [5 - 7], в основе которого лежит классическое уравнение Аррениуса для процессов физической кинетики. Для скорости деформации (ползучести) $\dot{\epsilon}$ оно имеет вид [8]

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right), \quad (2)$$

где $\dot{\epsilon}_0$ – значение $\dot{\epsilon}$ при $T \rightarrow 0$, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, U_0 – энергия активации, γ – активационный объем процесса ползучести, σ – приложенное напряжение. Переиспав уравнение (2) относительно σ и разделив обе части соотношения на постоянную деформацию ϵ_0 , получим формулу, описывающую уменьшение модуля Юнга с ростом температуры и (или) уменьшением скорости деформации (или увеличением времени измерения $t \equiv \dot{\epsilon}^{-1}$)

$$E = E_0 \left(1 - \frac{kT}{U_0} \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}\right), \quad (3)$$

где $E = \sigma/\epsilon_0$ и $E_0 = U_0/\gamma$.

Тщательные и систематические измерения, выполненные для большого числа (более 50) высокоориентированных полимеров различного химического строения (полиолефины, поли-

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили высокоориентированные волокна промышленного производства полимеров гибкоцепного строения (ПЭ, ПП, ПТФЭ, ПЭО, ПА-6 и ПАН) и ПИ-волокна различного химического строения, описанные в работах [6, 7]. Модуль Юнга волокон определяли с использованием разрывной машины УМИВ-3 в режиме активного нагружения со скоростью 5 мм/мин в диапазоне от 100 К до температуры плавления T_m .

Исследовали также слабоориентированные волокна указанных выше гибкоцепных полимеров, модуль Юнга которых определяли с использованием УЗ-установки УК-10ПМ, генерирующей упругие колебания с частотой 200 кГц.

Спектроскопические исследования выполняли с использованием ИК-спектрофотометров DS-403G и "Specord IR75", а также спектрофотометра комбинационного рассеяния "Ramanalog-5". Условия записи спектров и методика прецизионных измерений смещения максимумов полос поглощения при изменении температуры указаны в работах [9, 10].

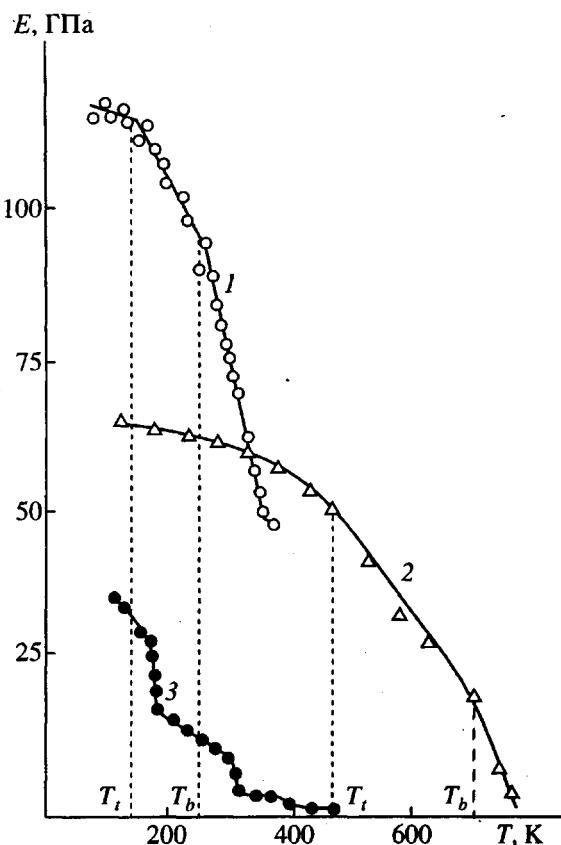
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рисунка, при испытаниях высокоориентированных полимеров в широком диапазоне температур наблюдаются отклонения зависимости $E(T)$ от линейной: в области низких температур $T < T_b$ зависимость $E(T)$ меняется медленнее, чем предсказывает уравнение (3), а в области высоких температур $T_b < T < T_m$ зависимость $E(T)$ линейна, как и в области умеренных температур $T_b < T < T_b$, однако ее наклон dE/dT выше, чем в области $T_b < T < T_b$.

В рамках релаксационного подхода нелинейное изменение $E(T)$ в широком диапазоне температур требует включения в рассмотрение новых времен релаксации τ_r . В то же время использование кинетического уравнения (3), как будет показано далее, позволяет описать представленные на рисунке экспериментальные зависимости $E(T)$ для высокоориентированных полимеров, не прибегая к введению новых времен релаксации.

Для описания кинетики релаксации модуля Юнга в широком диапазоне температур (от $=0$ К до T_m) следует обратить внимание на то, что полимеры в конденсированном состоянии находятся ниже их термодинамической температуры Дебая $\Theta = 4000 - 5000$ К [11], поэтому при описании кинетики релаксации и деформации нельзя использовать уравнения (2) и (3) аррениусского типа в их классическом виде.

Действительно, знаменатель показателя экспоненты уравнения (2) предполагает, что энергия колебаний распределена по степеням свободы



Температурные зависимости модуля Юнга высокоориентированных волокон ПЭ (1) и ПИ на основе диангидрида 3,3',4,4'-difенилтетракарбоновой кислоты и бензидина (2), а также слабоориентированного ПТФЭ (3).

амиды, полиэфиры, полиимиды и т.д.) показали, что уравнение (3) с хорошей точностью описывает экспериментальные данные в области температуры между главными (β и α) РП [5 - 7].

Таким образом, при описании экспериментальных данных $E(T)$ при $t = \dot{\epsilon}^{-1} = \text{const}$ в области температуры между главными РП оба уравнения (1) и (3) дают одинаково хорошие результаты. Однако при расширении температурного диапазона исследований за пределы главных РП ситуация меняется.

В настоящей работе на основе уравнения аррениусского типа, модифицированного с учетом неравномерного распределения энергии колебательных мод, будет сделана попытка описать температурные зависимости модуля Юнга полимеров (главным образом высокоориентированных) в широком диапазоне температур и сравнить полученные результаты с данными традиционного описания релаксации модуля Юнга с использованием спектра времен релаксации.

(модам фундаментальных колебаний) равномерно. Однако в области $T < \theta$ распределение энергии существенно неравномерно и, чтобы его учесть, вместо параметра T в кинетические уравнения (2) и (3) вводят функцию $F(\theta/T)$ [12, 13]. Тогда уравнение (3) приобретает вид

$$E = E_0 \left[1 - \frac{kF(\theta/T)}{U_0} \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right]. \quad (4)$$

Функция $F(\theta/T)$ для полимеров не имеет общего аналитического вида, поэтому ее можно определить на основе приближенных вычислений [14, 15] или из экспериментальных зависимостей теплофизических характеристик

$$F(\theta/T) = \frac{\epsilon(T)}{\alpha}, \quad (5)$$

где $\epsilon(T)$ – расширение межатомных (химических и межмолекулярных) связей, обусловленное фундаментальными колебаниями, а $\alpha = \text{const}$ – коэффициент теплового расширения в области $T \geq \theta$. Подстановка выражения (5) в (4) приводит к следующему результату:

$$E = E_0 \left[1 - \frac{k\epsilon(T)}{U_0\alpha} \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right]. \quad (6)$$

Для определения теплового расширения $\epsilon(T)$ химических связей можно использовать явление смещения максимума полос регулярности в спектрах полимеров [9, 10]. Как известно, величина относительного смещения максимума полос $[\nu(T) - \nu(0)]/\nu(0)$ связана с расширением длины регулярно построенных конформеров уравнением

$$\frac{\nu(T) - \nu(0)}{\nu(0)} \approx -G_i \epsilon(T), \quad (7)$$

где $\nu(0)$ – значение $\nu(T)$ при $T \rightarrow 0$, G_i – параметр Грюнайзена для i -й полосы регулярности в ИК-спектре или спектре комбинационного рассеяния. Подставив формулу (7) в выражение (6), получим соотношение, пригодное для экспериментальной проверки

$$E = E_0 \left\{ 1 - \frac{k [\nu(0) - \nu(T)]}{U_0 (\partial \nu / \partial T)} \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right\}, \quad (8)$$

где $\partial \nu / \partial T \approx -G_i (\partial \epsilon / \partial T)$ при $T \geq \theta^1$.

В работах [16, 17] было установлено, что относительное изменение модуля Юнга с ростом температуры $E(T)/E_0$ пропорционально относительному смещению полос регулярности $[\nu(T) - \nu(0)]/\nu(0)$ в диапазоне температур от ~ 0 К до T_m . Кроме того, тангенс угла наклона прямой в указанных коор-

¹ В работе [18] показано, что $\alpha \approx \alpha_b$, где α_b – коэффициент теплового расширения в области $T_b < T < T_m$. Следовательно, $\partial \nu / \partial T = (\partial \nu / \partial T)_b \approx -G_i \alpha$.

динатах оказался равным $k \ln(\dot{\epsilon}_0 / \dot{\epsilon}) / U_0 (\partial \nu / \partial T)$ в соответствии с формулой (8). Полученный результат доказывает предположение, что отклонения температурной зависимости модуля от линейной за пределами главных РП могут быть объяснены неравномерностью распределения энергии по модам атомных колебаний.

Следовательно, учет неравномерного распределения энергии позволяет описать кинетику релаксации модуля Юнга в широком диапазоне температур. Преимущество предлагаемого подхода по сравнению с традиционным, основанным на использовании спектра времен релаксации, заключается в возможности связать кинетику релаксации модуля со свойствами фундаментальных колебаний атомов. Чтобы продемонстрировать эту связь, рассмотрим зависимость $\epsilon(T)$, определяемую экспериментально из соотношения (7), более подробно с учетом статистики атомных колебаний и их ангармонизма.

Как известно из теории [11, 19], в квазигармоническом приближении все колебания в теле могут быть представлены совокупностью m колебательных мод, а расширение межатомных связей, вызванное фундаментальными колебаниями, связано с температурой следующим образом:

$$\epsilon(T) \approx \frac{S}{V_0} \left[\frac{1}{4} k \sum_m G_m \theta_m + \sum_m G_m \int_0^T C_m(T) dT \right], \quad (9)$$

где S – изотермическая податливость, V_0 – объем элементарной кристаллографической ячейки, а G_m и θ_m – параметр Грюнайзена и температура Дебая m -й колебательной моды. Параметр θ_m определяется по максимальной частоте v_m m -й колебательной моды [11, 19]

$$\theta_m \equiv \frac{h v_m}{k}. \quad (10)$$

Дифференцируя выражение (9) по температуре, получим уравнение для коэффициента теплового расширения в формулах (5) и (6)

$$\alpha = \frac{kS}{V_0} \sum_m G_m C_m = \frac{kS}{V_0} GC, \quad (11)$$

где $G = \sum_m G_m$ – термодинамический параметр Грюнайзена, а C – теплоемкость тела при $T \geq \theta$. С учетом выражений (9) – (11), уравнение (6) приобретает вид

$$E = E_0 \left\{ 1 - \frac{k}{U_0} \left[\frac{1}{4} \sum_m \left(\frac{G_m}{G} \right) \left(\frac{k}{C} \right) \theta_m + \sum_m \left(\frac{G_m}{G} \right) \int_0^T \frac{C_m(T)}{C} dT \right] \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right\}. \quad (12)$$

Выражение (12) связывает модуль Юнга с основными характеристиками фундаментальных колебаний: ангармонизмом, мерой которого является параметр Грюнайзена; максимальной частотой v_m , связанной с модовой температурой Дебая θ_m ; их вкладом в теплоемкость C_m .

Проанализируем эту связь. Для наглядности вначале упростим выражение (12), приняв во внимание, что вес различных мод в нем определяется величиной модового параметра Грюнайзена G_m . Как известно [20], значения G_m для различных мод колебаний могут изменяться в широких пределах и быть как положительными, так и отрицательными. Ранее выполненные исследования показали, что модовые параметры Грюнайзена G_t и G_b для колебательных мод с максимальными частотами v_t и v_b значительно превосходят по величине параметры Грюнайзена для других мод. Поэтому в пренебрежении учета вклада других колебаний выражение (12) упрощается

$$E = E_0 \left\{ 1 - \left[\frac{k(G_t \theta_t + G_b \theta_b)}{4U_0(G_t + G_b)} + \right. \right. \\ \left. \left. + \int_0^T \frac{G_t C_t(T) + G_b C_b(T)}{k(G_t + G_b)} dT \right] \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right\}. \quad (13)$$

Температурная зависимость модовой теплоемкости $C_m(T)$ имеет следующие особенности [11]: $C_m \approx 0$ при $T \leq \theta_m/4$, $C_m \approx T/\theta_m$ при $T \approx \theta_m/4$, $C_m \approx -k$ при $T \geq \theta_m/3$ и $C_m = k$ при $T = \theta_m$. Следовательно, используя эти особенности функции $C_m(T)$, из уравнения (13) можно получить аналитические выражения для описания кинетики релаксации модуля Юнга в определенных диапазонах температур.

1. Если $T \geq \theta_b/3$, то $C_t \approx k$, а $C_b \approx k$. Тогда

$$E \approx E_0 \left(1 - \frac{k}{U_0} \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right). \quad (14)$$

2. Если $(\theta_t/3) < T < (\theta_b/3)$, то $C_t \approx k$, а $C_b \approx 0$. Тогда

$$E = E_0 \left\{ \left[1 - \frac{kG_b \theta_b}{4U_0(G_t + G_b)} \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right] - \right. \\ \left. - \frac{kG_t T}{(G_t + G_b) U_0} \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right\}. \quad (15)$$

3. Если $T \approx \theta_t/4$, то $C_t \approx T/\theta_t$, а $C_b \approx 0$. Тогда

$$E \approx E_0 \left\{ \left[1 - \frac{(G_t \theta_t + G_b \theta_b) k}{4U_0(G_t + G_b)} \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right] - \right. \\ \left. - \frac{kG_t T^2}{U_0(G_t + G_b)} \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right\}. \quad (16)$$

4. Если $T \rightarrow 0$, то $C_t \approx 0$ и $C_b \approx 0$. Тогда

$$E \approx E_0 \left[1 - \frac{k(G_t \theta_t + G_b \theta_b)}{4U_0(G_t + G_b)} \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right]. \quad (17)$$

Из формулы (17) следует, что релаксация модуля Юнга происходит при $T \rightarrow 0$. Полученный результат согласуется с экспериментальными данными [8, 21], согласно которым при $T \rightarrow 0$ для полимеров и металлов $\dot{\epsilon} \neq 0$. В противоположность предлагаемому подходу в релаксационных представлениях полагают, что молекулярная подвижность при $T \rightarrow 0$ исчезает, и релаксации модуля не происходит.

Из выражений (14) и (15) следует, что в диапазонах $(\theta_t/3) < T < T_m$ и $(\theta_b/3) < T < (\theta_t/3)$ наклон dE/dT постоянен и меняется в окрестности характеристических температур $T_t = \theta_t/3$ и $T_b = \theta_b/3$, определив которые, можно вычислить значения частот v_t и v_b в соответствии с формулой (10): $v_t = -3kT/h$ и $v_b = 3kT_b/h$. Вычисленные таким образом значения v_t и v_b можно сопоставить с частотами мод фундаментальных колебаний, определенных при помощи спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов и оптической спектроскопии. Так, для большинства исследованных гибкоцепных полимеров v_t соответствуют частотам крутильных, а v_b – деформационных колебаний; для ПИ v_t соответствуют частотам внеплоскостных крутильных колебаний фениленового цикла, а v_b – частотам плоскостных колебаний фениленового цикла [18].

Полученные результаты показывают, что изменение наклона зависимости $E(T)$ при характеристических температурах T_t и T_b могут быть объяснены изменением вклада колебаний с максимальными частотами v_t и v_b в теплоемкость, а величина тангенса угла наклона в диапазонах $T_t < T < T_b$ и $T_b < T < T_m$ определяется ангармонизмом этих колебаний (параметры G_t и G_b). Таким образом, кинетика релаксации модуля Юнга высокоориентированных полимеров связана с фундаментальными характеристиками колебательных мод – их частотой, энергией и ангармонизмом.

Как видно из рисунка, особенностью температурных зависимостей модуля Юнга высокоориентированных полимеров является изменение угла наклона dE/dT в области главных РП. Для изотропных и слабоориентированных полимеров помимо главных обнаруживается большое число вторичных РП, где $E(T)$ меняется скачкообразно, образуя ступени некоторой ширины и высоты, размеры которых зависят от скорости внешнего воздействия (рисунок). Принято считать, что основной вклад в релаксацию модуля дают процессы молекулярной подвижности, учтываемые спектром времен релаксации.

Поскольку как до, так и после РП, в ограниченной области температур $E(T)$ уменьшается по линейному закону (так же как для ориентированных полимеров), поведение модуля Юнга вблизи (как выше, так и ниже) температуры РП может быть описано формулой (12), учитывающей неравномерность распределения энергии определенных мод фундаментальных колебаний. Изменение статистики колебательной моды при характеристической температуре $T_m = \theta_m/3$ инициирует размораживание молекулярной подвижности релаксаторов, определяющих форму и размеры ступени на температурной зависимости модуля Юнга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
2. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1985.
3. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
4. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
5. Бронников С.В., Веттегрен В.И., Коржавин Л.Н., Френкель С.Я. // Механика композит. материалов. 1983. № 5. С. 920.
6. Бронников С.В., Веттегрен В.И., Коржавин Л.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1963.
7. Vettegren V.I., Bronnikov S.V., Korzhavin L.N., Frenkel S.Ya. // J. Macromol. Sci., Phys. 1990. V. 29. № 4. P. 285.
8. Krauz A.S., Eyring H. Deformation Kinetics. New York: Wiley, 1975.
9. Титенков Л.С., Веттегрен В.И., Бронников С.В., Зеленев Ю.В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 11. С. 458.
10. Vettegren V.I., Titakov L.S., Bronnikov S.V. // J. Therm. Anal. 1992. V. 38. № 5. P. 1031.
11. Wunderlich B., Baur H. // Adv. Polym. Sci. 1970. V. 7. № 2. P. 151.
12. Gilman J.J., Tong H.C. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 11. P. 3479.
13. Салганик Р.Л. // Физика твердого тела. 1972. Т. 12. № 5. С. 1336.
14. Дадобаев Г., Слуцкер А.И. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 7. С. 1936.
15. Салганик Р.Л., Слуцкер А.И., Айдаров Х. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1362.
16. Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S.Ya. // Polym. Eng. Sci. 1992. V. 32. № 17. P. 1204.
17. Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S.Ya. // J. Macromol. Sci., Phys. 1993. V. 32. № 1. P. 33.
18. Веттегрен В.И., Бронников С.В., Иброгимов И.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1294.
19. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
20. Веттегрен В.И., Фридлянд К.Ю. // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 38. № 5. С. 521.
21. Степанов В.А., Песчанская Н.И., Шнейман В.И. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л.: Наука, 1984.

Kinetics of Relaxation of Young's Modulus of Polymers in a Wide Temperature Range

S. V. Bronnikov*, V. I. Vettegren***, and S. Ya. Frenkel'*

* Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi Prospect 31, St. Petersburg, 199004 Russia

** Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

Abstract – An equation of the Arrhenius type, modified so as to apply within a wide temperature range, is proposed in order to describe the relaxation kinetics of Young's modulus in oriented polymers. The equation relates the temperature-time variation of Young's modulus to fundamental characteristics of vibrational modes, such as frequency, energy, and anharmonicity. The model provides an adequate description of the behavior of Young's modulus of high-oriented polymers in the interval from 100 K to the melting point, and that of low-oriented polymers, between the temperatures of relaxation transitions. The new approach is compared to the conventional description of Young's modulus relaxation, based on the spectrum of relaxation times.