

Член-корреспондент АН СССР В. А. КАРГИН и Г. Л. СЛОНИМСКИЙ

О ДЕФОРМАЦИИ АМОРФНО-ЖИДКИХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

I. Основной особенностью строения молекул линейных полимеров является их длина, превосходящая поперечные размеры в тысячи и десятки тысяч раз. Такая форма молекулы (при наличии известной свободы вращения соседних групп атомов относительно друг друга) приводит к возникновению гибкости молекул, проявляющейся в появлении высокоэластических свойств (¹⁻³). В отличие от обычной мгновенной упругой деформации, высокоэластическая деформация развивается во времени. Эта зависимость от времени обусловлена наличием межмолекулярного взаимодействия, а также внутримолекулярным сопротивлением изменению формы цепной молекулы. Последнее вызывается взаимодействием соседних групп атомов в цепной молекуле, препятствующим внутримолекулярному вращению.

Таким образом, можно говорить о наличии двух вязких сопротивлений, проявляющихся при перемещениях отдельных частей гибких цепных молекул друг относительно друга.

Известная свобода вращения соседних групп атомов в цепной молекуле приводит к тому, что движения достаточно удаленных друг от друга частей одной и той же молекулы становятся почти независимыми. Поэтому представляется возможным ввести понятие о сегменте как о наименьшей части цепной молекулы, обладающей еще высокоэластической деформацией, и рассмотреть (в первом приближении) цепную молекулу как цепочку, состоящую из таких сегментов. В случае регулярных полимеров все сегменты одинаковы. Итак, для построения модели цепной молекулы достаточно построить механическую модель сегмента. Рассмотрим одномерный случай.

Модель должна учитывать наличие истинной упругости, высокоэластичности и двух вязких сопротивлений. Упругость и высокоэластичность требуют введения в модель двух пружин, характеризуемых соответственно жесткостями k_1 и k , причем $k_1 \gg k$, так как упругая деформация требует приложения значительно больших сил, чем равная ей высокоэластическая деформация. Вязкие сопротивления должны быть представлены в модели двумя демпферами, характеризуемыми коэффициентами вязкости r и r_1 . Константа r соответствует взаимодействию между сегментами различных молекул, а константа r_1 определяется потенциальными барьерами внутреннего вращения. Эти барьеры препятствуют мгновенному изменению формы сегмента за счет поворотов отдельных групп атомов одного и того же сегмента друг относительно друга.

Учитывая аддитивность упругой, высокоэластической и пластической деформаций, необходимо расположить обе пружины и демпфер с вязкостью r последовательно. Четвертый элемент модели — демпфер с вязкостью r_1 — должен быть расположен параллельно пружине

жине с жесткостью k , так как он препятствует растяжению или сжатию этой пружины, т. е. затормаживает высокоэластическую деформацию. Необходимо обратить особое внимание на демпфер с вязкостью r . Поскольку он характеризует вязкое сопротивление движению сегмента окружающей его средой (соседними молекулами), то ясно, что силы, действующие на данную цепную молекулу по обе стороны от этого демпфера, отличаются друг от друга на величину этой вязкой силы. Это может быть учтено в модели цепной молекулы путем введения для всех демпферов с вязкостью r общей вязкой среды.

Таким образом, мы получили модель, представленную на рис. 1.



Рис. 1. Общая модель



Рис. 2. Упрощенная модель

Если пренебречь упругой деформацией и предположить полную свободу вращения, то вместо модели рис. 1 получим упрощенную модель, изображенную на рис. 2.

Уравнения движения упрощенной модели имеют вид*.

$$r \frac{du_1}{dt} + k(u_1 - u_2) = F_1,$$

$$r \frac{du_i}{dt} + k(2u_i - u_{i-1} - u_{i+1}) = F_i \quad (i = 2, 3, \dots, n), \quad (1)$$

$$r \frac{du_{n+1}}{dt} + k(u_{n+1} - u_n) = F_{n+1},$$

где u_i — смещение i -го шара, а F_i — внешняя сила, действующая на i -й шар. Решение (1) находится обычными методами. В случае $F_1 = F_2 = \dots = F_n = 0$, $F_{n+1} = F$, имеем для $u_{n+1}(t)$:

$$u_{n+1}(t) = c_0 + \sum_{l=1}^n c_l e^{-\lambda_l t} + \frac{1}{(n+1)r} \int_0^t F(\tau) d\tau +$$

$$+ \sum_{l=1}^n \frac{2}{(n+1)r} \cos^2\left(\frac{l}{n+1} \frac{\pi}{2}\right) \int_0^t e^{-\lambda_l(t-\tau)} F(\tau) d\tau, \quad (2)$$

где $\lambda_l = 4 \frac{k}{r} \sin^2\left(\frac{l}{n+1} \frac{\pi}{2}\right)$ ($l = 1, \dots, n$).

Считая при тех же условиях заданным $u_{n+1}(t)$, находим из (1) для $F(t)$:

* Силы инерции считаем малыми по сравнению с силами вязкого сопротивления.

$$F(t) = r \frac{du_{n+1}(t)}{dt} + k u_{n+1}(t) - k \sum_{m=1}^n c_m e^{-\mu_m t} - \\ - \frac{4}{2n+1} \frac{k^2}{r} \sum_{m=1}^n \sin^2 \left(\frac{2m-1}{2n+1} \pi \right) \int_0^t e^{-\mu_m(t-\tau)} u_{n+1}(\tau) d\tau, \quad (3)$$

где $\mu_m = 4 \frac{k}{r} \sin^2 \left(\frac{2m-1}{2n+1} \frac{\pi}{2} \right)$ ($m = 1, \dots, n$).

Из формул (2) — (3) мы видим, что даже упрощенная модель (рис. 2) приводит к возникновению широкого набора времен релаксации $\tau_l = 1/\lambda_l$ в случае заданной силы и $\tau_m = 1/\mu_m$ в случае заданного смещения.

Исследование отдельных частных случаев деформации, не представляющее особого труда, приводит ко всем основным закономерностям упругого последействия полимеров. Связь развитой теории с теорией упругого последействия Больцманна — Вольтерра очевидна.

Задача о деформации модели, изображенной на рис. 1, легко решается заменой в вышеприведенных уравнениях константы k на оператор k^* :

$$k^* = \frac{k_1(k + r_1 D)}{k + k_1 + r_1 D}, \quad (4)$$

где $D = d/dt$. Таким образом, вместо уравнения (2) получаем (при нулевых начальных условиях):

$$u_{n+1}(t) = \frac{1}{(n+1)r} \int_0^t F(\tau) d\tau + \sum_{l=1}^n \frac{2}{n+1} \cos^2 \left(\frac{l}{n+1} \frac{\pi}{2} \right) \frac{1}{rr_1(\lambda_{l1} - \lambda_{l2})} \times \\ \times \left[(r_1 \lambda_{l1} - k - k_1) \int_0^t e^{-\lambda_{l1}(t-\tau)} F(\tau) d\tau + \right. \\ \left. + (k + k_1 - r_1 \lambda_{l2}) \int_0^t e^{-\lambda_{l2}(t-\tau)} F(\tau) d\tau \right], \quad (5)$$

где λ_{l1} и λ_{l2} — корни уравнений:

$$rr_1 \lambda^2 - \left[(k + k_1)r + 4k_1 r_1 \sin^2 \left(\frac{l}{n+1} \frac{\pi}{2} \right) \right] \lambda + \\ + 4kk_1 \sin^2 \left(\frac{l}{n+1} \frac{\pi}{2} \right) = 0 \quad (l = 1, \dots, n). \quad (6)$$

Зависимость деформации от температуры получается путем учета влияния последней на вязкости r и r_1 (относительно малым влиянием температуры на жесткости k и k_1 можно пренебречь). Для этой цели может быть использована формула Фульчера — Таммана:

$$r = r_0 e^{A/(T-T_0)}, \quad r_1 = r_{01} e^{A_1/(T-T_{01})}, \quad (7)$$

где r_0 , r_{01} , A , A_1 , T_0 и T_{01} — константы материала.

Переход от цепочечной модели к упруго-вязкой струне в вязкой жидкости приводит к дифференциальному уравнению в частных производных, преобразующемуся в уравнение диффузии в случае упрощенной модели.

Предложенная модель имеет простую электрическую аналогию, и задача об ее движении легко может быть решена экспериментально на соответствующей электрической схеме.

II. Теоретическое рассмотрение предложенной модели приводит к следующим важным выводам о деформации линейных полимеров.



Рис. 3. Схематическое изображение зависимости деформации от температуры (при постоянном напряжении и времени воздействия). А — стеклообразное состояние, Б — высокоэластическое состояние, В — вязко-текучее состояние. 1 — полная деформация, 2 — остаточная деформация

1. Линейные полимеры могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязко-текучем. Зависимость деформации от температуры при постоянном напряжении имеет характерный вид, изображенный на рис. 3.

Условная температура застеклования T_g практически не зависит от молекулярного веса полимера (за исключением очень малых его значений). в то время как условная температура появления текучести T_f возрастает по мере увели-

чения степени полимеризации.

Рассмотрение модели, изображенной на рис. 2, приводит к следующей зависимости между молекулярным весом полимера M и величиной $T_f - T_g$:

$$\ln M = \ln M_c + \frac{B(T_f - T_g)}{C + (T_f - T_g)}, \quad (8)$$

где M_c — молекулярный вес сегмента, а B и C — постоянные, зависящие от режима деформации (примененного при испытании) и химической природы полимера.

2. Возможны два различных механизма застеклования полимера. Один из них связан с увеличением вязкости r полимера при понижении температуры до значения T_g , а другой — с резким увеличением эффективной жесткости цепной молекулы при охлаждении (т. е. с ростом вязкости r_1). Если температура затвердевания цепных молекул T_k выше T_g , то полимер в целом застекловывается при температуре T_k .

3. Наличие двух механизмов застеклования имеет своим следствием два различных механизма пластификации. Один механизм пластификации связан с уменьшением вязкости полимера r , что приводит к понижению значений T_g и T_f . Другой механизм пластификации связан с изменением жесткости молекул (т. е. с изменением вязкости r_1), что приводит к изменению значений T_k и T_f .

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
10 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, 1945.
² E. Guhl и G. Mark, Monatsh. f. Chem., 65, 93 (1934). ³ С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, 1094 (1939).