

Член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ

К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В РЕАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛАХ

Известно, что во многих случаях релаксация напряжений в деформированных полимерных телах при заданной величине деформации, а также развитие деформации при постоянном напряжении с достаточной высокой точностью описываются эмпирическими функциями Кольрауша (1).

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-at^x) + \sigma_\infty, \quad (1)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty [1 - \exp(-bt^y)], \quad (2)$$

где $\sigma(t)$ и $\varepsilon(t)$ — соответственно напряжение и деформация в момент времени t ; σ_0 , σ_∞ , ε_∞ , a , b , x , y — постоянные, характеризующие релаксационные свойства полимера в условиях опыта.

Ниже предпринята попытка интерпретировать уравнения Кольрауша, которая основана на рассмотрении конкретной кинетической модели структурных перестроек, происходящих при релаксации, и обсуждены некоторые следствия, вытекающие из этой интерпретации. Будем исходить из совершенно очевидного факта, что релаксация напряжения в деформированном образце или развитие деформации при постоянном напряжении — результат перегруппировок кинетических элементов во времени, т. е. постепенного превращения исходной структуры в новую, характерную для равновесного состояния деформированного реального тела. Отсюда следуют естественные связи между величинами текущего напряжения $\sigma(t)$ или деформации $\varepsilon(t)$ и степенью завершенности структурного превращения (q). Эти связи в простейшем случае можно записать в виде:

$$\sigma(t) = \sigma_0(1 - q) + \sigma_\infty, \quad (3)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty q, \quad (4)$$

где $\sigma_0 + \sigma_\infty$ — напряжение в начальный момент времени, σ_∞ — равновесное напряжение, сохраняющееся в образце с новой структурой при заданной величине деформации и температуре, σ_0 — часть исходного напряжения, «рассасывающаяся» в результате структурного превращения, ε_∞ — равновесная деформация, которая устанавливается при заданном напряжении и температуре. Под степенью завершенности структурного превращения будем понимать отношение числа элементов, включенных в состав новых структурных образований, к общему числу элементов (Z_∞), способных участвовать в перестройке.

Теперь задача сводится к нахождению зависимости величины q от времени. При постановке задачи вспомним, что практически во всех известных случаях структурных превращений перестройки кинетических элементов, приводящие в конечном счете к макроскопическим эффектам, инициируются в локализованных микрообластях, где первоначально возникают «зародыши» новой структуры. Это относится к кристаллизации расплавов и конденсации паров, к механическому разрушению и химическим реакциям твердых тел и т. п. Разумно допустить, что структурные перегруппировки при релаксации полимеров также начинаются в отдельных участках напряженных образцов и далее развиваются по зародышевому

механизму. Центрами иницирования структурных перегруппировок и зарождения новой структуры могут служить дефекты, случайные примеси или специально введенные добавки и т. п. Наконец, эти центры могут возникать как результат тепловых флуктуаций. Образовавшиеся зародыши (например, домены или совокупности доменов с иной ориентацией макромолекул по отношению к направлению растяжения) растут, оставаясь дискретными включениями в исходную структуру, ибо перегруппировки кинетических элементов происходит в основном на границах (быть может несколько размытых в случае некристаллических и особенно в случае эластичных полимеров), где подвижность кинетических элементов максимальна.

Приняв описанную модель релаксации, т. е. постулировав зародышевый механизм релаксационных перестроек, мы вправе воспользоваться для нахождения временной зависимости q обычным аппаратом, который применяют, например, при описании кинетики кристаллизации или гетерогенных реакций в твердых телах (²). Общее уравнение, выражающее степень завершенности процессов такого типа, записывается в виде:

$$q = \frac{1}{Z_{\infty}} \int_0^t z(t-\tau) \left(\frac{dN}{dt} \right)_{\tau} d\tau, \quad (5)$$

где $z(t-\tau)$ — число кинетических элементов, включенных в зародыш, возникший в интервале времени $\tau, \tau + d\tau$ (в дальнейшем эту функцию мы будем обозначать просто буквой z), $(dN/dt)_{\tau}$ — скорость возникновения зародышей в момент времени τ . Из сказанного выше следует, что

$$\frac{dz}{dt} = k \cdot s(z) = k \lambda' w_m z^n = k \lambda z^n, \quad (6)$$

где k — в интересующем нас случае — константа скорости структурных перегруппировок кинетических элементов на поверхности растущего домена с новой структурой, $s(z)$ — поверхность домена, по нормали к которой происходит его линейный рост, λ' — коэффициент формы, w_m — объем кинетического элемента, участвующего в элементарном акте перестройки (звена, сегмента, участка фибриллы или т. п.), $\lambda = \lambda' \cdot w_m^n$; показатель степени n определяется соотношением между поверхностью и объемом зародышей. В частном случае для выпуклых зародышей, растущих в одном, в двух или в трех измерениях, n равны соответственно 0, $1/2$ и $2/3$. Интегрируя уравнение (6) в пределах от τ до t , получаем

$$\frac{1}{1-n} (z^{1-n} - z_0^{1-n}) = k \lambda (t - \tau), \quad (7)$$

где z_0 — число кинетических элементов в исходном зародыше новой структуры. При не слишком малых значениях $t - \tau$ можно считать, что $z \gg z_0$, т. е.

$$z = \left(\frac{k \lambda}{\alpha} \right)^{\alpha} (t - \tau)^{\alpha}, \quad (8)$$

где $\alpha = (1-n)^{-1}$.

Пусть в единице объема напряженного тела в начальный момент времени содержится N_0 потенциальных центров зарождения новой структуры (дефектов, посторонних включений и т. п.). Тогда скорость зарождения можно выразить как

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{\tau} = k_N (N_0 - N) = k_N N_0 e^{-k_N \tau}, \quad (9)$$

где k_N — константа скорости зарождения. Подставив выражения (8) и (9) в уравнение (5), получаем функцию

$$q_{ex} = \frac{k_N N_0}{Z_{\infty}} \left(\frac{k \lambda}{\alpha} \right)^{\alpha} \int_0^t (t - \tau)^{\alpha} e^{-k_N \tau} d\tau, \quad (10)$$

которая, однако, в общем случае только на ранних стадиях релаксации совпадает с искомой степенью завершенности структурного превращения q . Дело в том, что при выводе уравнения (8) не было учтено, что потенциальные центры зарождения расходятся не только на образование новых зародышей. В ходе релаксации часть из них, кроме того, поглощается растущими зародышами, которые уже возникли ранее на соседних центрах. Поэтому величина N , включенная в уравнение (8), больше чем число зародышей, в действительности существующих к моменту времени в единице объема релаксирующего тела. Не учитывается также, что при достаточно большой степени превращения растущие зародыши новой структуры (если они выпуклые) приходят в соприкосновение, и дальнейший рост в точках касания прекращается. Задача о соотношении между q и q_{ex} в общем виде была решена Аврами при анализе кинетики кристаллизации переохлажденных жидкостей⁽³⁾. Если возникновение зародышей в потенциальных центрах носит случайный характер, то, как показал Авраами,

$$dq/dq_{ex} = (1 - q), \quad \text{т. е. } q_{ex} = -\ln(1 - q). \quad (11)$$

После интегрирования уравнения (10) получаем с учетом (11)

$$q = 1 - \exp \left\{ -\frac{k_N N_0}{Z_\infty} \left(\frac{k\lambda}{\alpha} \right)^\alpha \left[\frac{t^\alpha}{k_N} - \frac{\alpha}{k_N} \int_0^t (t - \tau)^{\alpha-1} \cdot e^{-k_N \tau} d\tau \right] \right\}. \quad (12)$$

Легко показать, что интегральное выражение, стоящее в квадратных скобках уравнения (12), содержит алгебраическую сумму ряда членов, каждый последующий из которых включает в качестве множителей t в степени на единицу меньшей, чем предыдущий, начиная с $\alpha - 1$. Ряд кончен при целых положительных α и бесконечен во всех остальных случаях. Таким образом, зависимость степени завершенности структурного превращения и, следовательно, напряжения или деформации от времени, вообще говоря, может быть представлена произведением ряда экспонент. Нетрудно убедиться, однако, что при не слишком малых t интегральным членом в уравнении (12) можно пренебречь. Тогда

$$q = 1 - \exp \left[-\frac{N_0}{Z_\infty} \left(\frac{k\lambda}{\alpha} \right)^\alpha t^\alpha \right]. \quad (13)$$

После подстановки (13) в (3) и (4) окончательно имеем:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau_{r\sigma})^\alpha + \sigma_\infty \quad (14)$$

и

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty [1 - \exp(-t/\tau_{r\varepsilon})^\alpha], \quad (15)$$

где времена релаксации $\tau_{r\sigma}$ и $\tau_{r\varepsilon}$ определяются соотношением

$$\tau_r = \frac{\alpha}{k\lambda} \left(\frac{Z_\infty}{N_0} \right)^{1/\alpha}. \quad (16)$$

Уравнения (14) и (15) совпадают с эмпирическими функциями Кольрауша. Величины параметров $\alpha = (1 - n)^{-1}$ зависят от геометрической формы и способа роста доменов новой структуры. В частных случаях при росте выпуклых доменов в одном, в двух или в трех измерениях α должны быть равны соответственно 1, 2 и 3. На опыте, однако, почти всегда получаются дробные значения α ($0 < \alpha < 1$), т. е. $n < 0$. Возвратившись к уравнению (6), убеждаемся, что в рамках предложенного рассмотрения отрицательные значения n означают уменьшение «рабочей» поверхности (т. е. поверхности роста) доменов новой структуры с увеличением их массы (объема). Последнее условие реализуется, например, если домены новой структуры образуют пористую конструкцию, пронизывающую деформированное или деформируемое тело, поры которой заполнены материалом с исходной структурой. Тогда в ходе релаксации происходит постепен-

ное «затягивание» пор путем превращения исходной структуры в новую. Следует, конечно, иметь в виду, что эффективная рабочая поверхность, на которой происходят перегруппировки кинетических элементов, по всей вероятности, уменьшается не только благодаря зарастанию пор в конструкции из новой структуры. Другие причины могут заключаться в размытии границ раздела или в накоплении локальных напряжений, препятствующих осуществлению перегруппировок кинетических элементов. Значения параметров α зависят от всей совокупности упомянутых факторов.

Существенно подчеркнуть, что рассмотрение релаксации в полимерах как структурного превращения, протекающего по зародышевому механизму, приводит к выражению (16) для времени релаксации, включающему величину N_0 — концентрацию потенциальных зародышей новой структуры. Иными словами, оказывается, что важнейшая характеристика, определяющая вязкоупругие свойства материала, задается отнюдь не только химической природой и строением макромолекул, но и структурными и топологическими особенностями реального полимерного тела, которые в свою очередь зависят от его предыстории. Из предложенного рассмотрения следует также, что вязкоупругие свойства материала можно менять в достаточно широких пределах путем изменения концентрации потенциальных зародышей структурных превращений («зародышей релаксации»), например, введением некоторого количества подходящих посторонних примесей и т. п. С этих позиций естественно объясняются, например, влияние малых добавок «межструктурных» пластификаторов на механические и термомеханические свойства стекол, эластомеров и полимерных расплавов (⁴, ⁵, ⁶), снижение температуры текучести полиизобутилена при введении твердого наполнителя, характеризующегося определенным размером частиц (⁷), и ряд подобных явлений, которые в принципе невозможно описать в терминах механики сплошных сред.

В заключение отметим, что исходное представление о зародышевом механизме релаксации и вытекающая из него как следствие чувствительность релаксационных характеристик к неоднородностям в структуре реального полимерного тела, вероятно, найдут значительно более широкие приложения, чем рассчитанная выше конкретная кинетическая модель. Они могут оказаться весьма общими и сыграть важную роль в интерпретации физико-химических свойств полимеров и, особенно, полимерных композиций и их поведения при переработке.

Автор выражает глубокую признательность Н. Ф. Бакееву, Г. В. Виноградову и Г. Л. Слонимскому за полезное обсуждение работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Kohlrausch, Pogg. Ann., 119, 337 (1863). ² Химия твердого состояния, ред. В. Гарнер, ИЛ, 1961. ³ J. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939); 8, 212 (1940); 9, 177 (1941). ⁴ П. В. Козлов, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 9, 660 (1964). ⁵ Е. В. Резцова, З. Ф. Жаримова и др., ДАН, 187, 1343 (1969). ⁶ Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, ДАН, 183, 587 (1968). ⁷ В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Метельская, Высокомолек. соед., 4, 60 (1962).