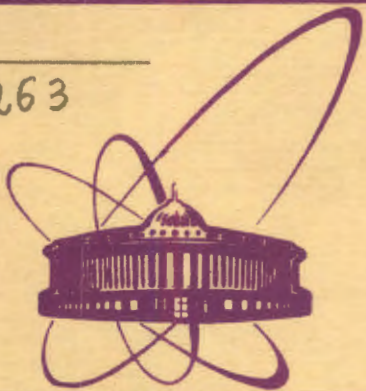


12 ж.

полностью

M-263



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

3995/2-79

8/10-79

P17 - 12460

А.Т. Маринов

О ПРИМЕНИМОСТИ ПРИНЦИПА
ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ СУПЕРПОЗИЦИИ
ПРИ ИЗУЧЕНИИ
РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

1979

P17 - 12460

А.Т.Маринов

О ПРИМЕНИМОСТИ ПРИНЦИПА
ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ СУПЕРПОЗИЦИИ
ПРИ ИЗУЧЕНИИ
РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Направлено в журнал
"Высокомолекулярные соединения, А"

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Маринов А.Т.

P17 - 12460

О применимости принципа температурно-временной суперпозиции при изучении релаксационных свойств полимеров

На основе теории свободного объема получена спектральная функция распределения времен релаксации в полимерах при постоянной температуре. Оказалось, что эта функция не удовлетворяет условиям принципа температурно-временной суперпозиции. Нарушение требований этого принципа было установлено Володиным и др. при анализе экспериментальных данных по релаксации напряжения в каучуках. Теоретические результаты настоящей работы находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными указанными авторами.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

Marinov A.T.

P17 - 12460

On the Validity of the Time-Temperature Superposition Principle on Studying the Relaxation Properties of Polymers

On the base of free volume theory the distribution function of relaxation times in polymers at constant temperature is received. It appeared that this function does not satisfy the requirements of time-temperature superposition principle. Breaking of requirements of this principle was established by Volodin et al. on the analysis of the strain relaxation experimental data. The theoretical results received in this paper are in good agreement with the experimental data of the above mentioned authors.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

ВВЕДЕНИЕ

Задача изучения релаксационных свойств полимеров при постоянной температуре связана с применением температурно-временной суперпозиции. Этот принцип /если он применим в конкретном случае/ дает возможность расширить в значительной степени /до 10-20 десятичных порядков/ экспериментальное "окно", которое в обычных условиях не шире 4-5 порядков, путем простого перемещения кривых, снятых при разных температурах, вдоль оси логарифма времени или частоты^{/1,2/}.

Некоторые авторы /например, Тобольский^{/1/} / считают, что для использования принципа температурно-временной суперпозиции в высокоэластической области не существует каких-либо препятствий, в то время как другие /например, Ферри^{/2/} /относятся к безоговорочному применению этого принципа более осторожно. Любопытно отметить, что неудачные попытки применить его к экспериментальным данным вели только к разочарованиям, а не к более разумному выводу о проверке правомерности его использования. По-видимому, первыми попытку проверить выполнение условий этого принципа предприняли В.П. Володин с соавторами^{/3/}. Они установили, что в высокоэластической области принцип температурно-временной суперпозиции вряд ли выполняется, по крайней мере для полиизобутилена, который ранее относили к термореологически простым материалам.

Одна из возможных формулировок принципа температурно-временной суперпозиции следующая: релаксационную функцию при постоянной температуре T можно получить от релаксационной функции при другой постоянной температуре T_0 путем сдвига

вдоль оси логарифма времени, т.е. используя соотношение

$$R_T[\lg t] = R_{T_0}[\lg t + \phi(T)],$$

где функция сдвига подчиняется условиям $\phi(T_0) = 0$, $\frac{d\phi(T)}{dT} > 0$. Кроме того, имея в виду, что

$$R(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lg \tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d \lg \tau,$$

где τ - время релаксации, $H(\lg \tau)$ - спектр времен релаксации, нетрудно доказать, что при изменении температуры спектр времен релаксаций $H(\lg \tau)$ сдвигается без деформации вдоль оси $\lg \tau$. И, наконец, можно показать, что функция $H(\lg \frac{\tau}{\tau_0}) / \tau_0$ - среднее время релаксации/ не зависит от температуры, если считать, что все времена релаксации зависят от температуры одинаковым образом.

СПЕКТР ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ

Наверное, Бечинский был первым, кто предложил связать время релаксации со свободным объемом. Он показал^{/4/}, что логарифм времени пропорционален обратной величине относительного свободного объема /вернее, Бачинский рассматривал не время релаксации, а вязкость/. Вильямс, Ландел и Ферри^{/5/} предложили использовать более удобную формулу:

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{f} - \frac{1}{f_0}, \quad /1/$$

где f и f_0 - относительные свободные объемы при двух температурах, а τ и τ_0 - соответствующие времена релаксации. Таким образом, формула /1/ определяет температурную зависимость времени релаксации, но не прямо, а при помощи формального параметра f . Нетрудно установить, что это действительно так. Относительный свободный объем зависит линейно от температуры, $f = f_0 + \alpha(T - T_0)$. Подставляя f в /1/, получаем

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} = - \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0},$$

что является хорошо известной формулой Вильямса-Ландела-Ферри^{/5/}.

Основная идея теории свободного объема состоит в том, что скорость релаксационного процесса /а эта скорость определяется величиной времени релаксации/ зависит от величины свободного объема, т.е. в этой теории роль независимого параметра играет свободный объем, а не температура, и зависимость скорости релаксации от температуры является результатом того факта, что свободный объем - функция температуры.

Эта идея дает возможность взглянуть на формулу /1/ с другой точки зрения. Пусть f_0 - средний относительный свободный объем, а τ_0 - среднее время релаксации, соответствующее f_0 . Если каким-либо образом /например, в результате тепловых флуктуаций, изменения температуры и т.п./ в полимере будет реализован относительный свободный объем f , то соответствующее ему время релаксации можно определить по формуле /1/.

Исходя из общих термодинамических соображений, Бики показал^{/6/}, что распределение относительного свободного объема в полимере имеет вид

$$F(f) = \frac{\nu}{f_0 \Gamma(\nu+1)} \left(\frac{\nu f}{f_0}\right)^\nu \exp\left(-\frac{\nu f}{f_0}\right), \quad /2/$$

где ν - число совместно движущихся сегментов, $\Gamma(\nu+1)$ - гамма-функция. Имея в виду формулу /1/, получаем спектр распределения времен релаксации

$$H\left(\ln \frac{\tau}{\tau_0}\right) = \text{const} \left(\frac{\nu}{1 + f_0 \ln \frac{\tau}{\tau_0}}\right)^\nu \exp\left(-\frac{\nu}{1 + f_0 \ln \frac{\tau}{\tau_0}}\right). \quad /3/$$

Спектр /3/ зависит от температуры. Действительно, относительный свободный объем зависит от температуры; ниже будет показано, что параметр ν тоже является функцией температуры. Следовательно, спектр времен релаксации /3/ не удовлетворяет условиям принципа температурно-временной суперпозиции.

На рис. 1 а-д показан спектр времен релаксации в полиизобутилене при разных температурах. Численное значение параметра ν определялось из условия максимально возможного совпадения между теоретическим спектром /пунктир/ и спектром, полученным после обработки экспериментальных данных^{/3/} /сплошная линия/. Оказывается, что с увеличением температу-

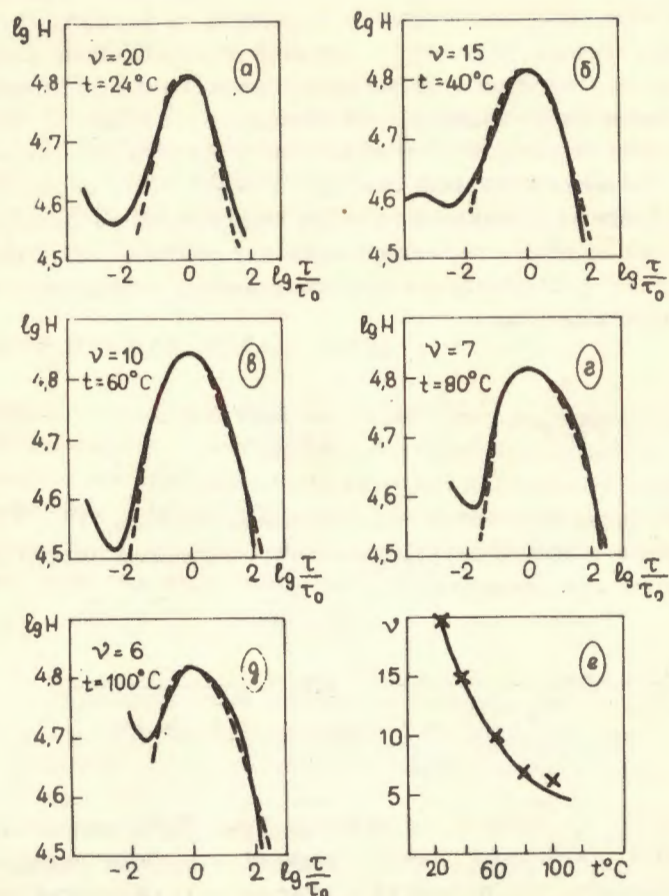


Рис. 1. Спектры времен релаксации для полиизобутана при разных температурах /а-д: ———— - эксперимент^{/3/}, - - - - - теория/ и температурная зависимость числа совместно движущихся сегментов / е: ———— - теория, x - эксперимент/.

ры спектр становится шире и, следовательно, параметр ν убывающая функция температуры.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ν

Слейтер доказал^{/7/}, что флуктуации объема V , который занимает фиксированное число сегментов ν , описываются формулой

$$\langle f^2 \rangle_{\text{cp}} = \left\langle \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 \right\rangle_{\text{cp}} = \frac{kT}{BV_0},$$

в которой V - средний объем, B - модуль всестороннего сжатия, k - постоянная Больцмана, T - температура. Для того, чтобы пользоваться макроскопическими величинами, перепишем последнее соотношение для ν молей полимера:

$$\langle f^2 \rangle_{\text{cp}} = \left\langle \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 \right\rangle_{\text{cp}} = \frac{RT}{BV_0}, \quad /4/$$

где V_0 - средний объем ν молей, R - газовая постоянная.

С другой стороны,

$$\langle f^2 \rangle_{\text{cp}} = \int_0^{\infty} f^2 F(f) df. \quad /5/$$

Тогда из /4/, /5/ и /3/ после несложных преобразований окончательно получаем:

$$\frac{(\nu+2)(\nu+1)}{\nu} = \frac{\rho RT}{BMf_0^2}. \quad /6/$$

Здесь ρ - плотность полимера, M - молекулярный вес.

На рис. 1е, показана зависимость ν от температуры: сплошная линия соответствует выражению /6/, а крестиками обозначены значения ν , найденные из уравнения /3/ при условии максимально возможного совпадения между теоретическими

и экспериментальным спектрами /рис. 1 а-б/. Можно отметить, что наблюдается хорошее соответствие между значениями ν , найденными из теоретической зависимости /6/, и значениями ν , полученными путем сравнения экспериментально установленных спектров релаксации.

Автор выражает благодарность Ю.Я.Готлибу, Е.В.Кувшинскому, и В.Б.Приезжеву за обсуждения данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. "Химия", М., 1964.
2. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. ИЛ, М., 1963.
3. Тюленев А.И., Константинов П.П., Чижик А.И., Костерина Г.Н., Володин В.П. Высокомолекулярное соединение, 1974, /А/, XVI, №5, с.1073.
4. Batchinski A.I. Z.Phys.Chem., 1913, 84, p. 644.
5. Williams W., Landel R., Ferry J. J.Amer.Soc., 1955, 77, p. 3701.
6. Bueche F. J.Chem.Phys., 1956, 24, p. 418.
7. Slater J.C. Introduction to Chemical Physics, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1939.

Рукопись поступила в издательский отдел
15 мая 1979 года.