

УДК 539.376

©1993

## ОБ УРОВНЯХ СКАЧКООБРАЗНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

*Н.Н.Песчанская*

Интерферометрическим способом исследована неоднородность скорости ползучести стеклообразных полимеров при низких температурах и при  $+20^{\circ}\text{C}$  в постоянном магнитном поле. Показана корреляция между характеристиками скачков деформации и активационными объемами процесса ползучести, длиной мономерных звеньев полимерной цепи, степенью неоднородности потенциальных взаимодействий между молекулами. Результаты подтверждают обусловленность скачков деформации субмикронного и микронного масштабов периодическим строением полимера на молекулярном уровне.

Исследование процесса ползучести стеклообразных полимеров показало  $[1-3]$ , что макродеформация полимеров развивается в виде последовательных локализованных сдвигов (скачков), характеристики которых изменяются в зависимости от стадии и скорости ползучести. Наиболее устойчивые для каждого полимера значения высоты и резкости скачков, хотя часто слабо выраженных, соответствуют предельной обратимой деформации  $\epsilon_v$ , выше которой происходит разрушение межмолекулярных связей исходной структуры и начинается «холодное» течение (для металлов и кристаллов аналогичная деформация соответствует пределу текучести). Скачкообразная деформация является примером чередования неустойчивостей при самоорганизации структуры.

Изложенное в  $[1-3]$  объяснение явления основано на предположении, что скачкообразное перемещение молекулярных слоев под действием внешних сил зарождается на молекулярном уровне из-за периодичности потенциалов взаимодействий между соседними молекулами и затем как тип движения передается на более высокие уровни деформации. Гетерогенность в надмолекулярной структуре обеспечивает образование неустойчивостей и формирует масштабы скачков на разных морфологических уровнях. Представления о масштабных уровнях в кристаллах, утвердившиеся в литературе  $[4]$ , а также модели пластической деформации нового типа, основанные на экспериментальных наблюдениях кооперативных синергетических явлений  $[5]$ , в главных, принципиальных, моментах применимы, вероятно, и к полимерам при трактовке скачкообразных деформаций. Однако предположение о зависимости скачков более высоких уровней деформации от неоднородности химического строения (в данном случае — цепи полимера), по-видимому, не обсуждалось ранее, поскольку и явление скачков было известно для специфических условий  $[6]$ , а не как характерный признак деформации  $[1-3]$ . Современные прецизионные исследования соответствуют изложенной выше точке зрения.

Например, периодические спады напряжения на диаграммах сдвига молекулярных слоев полимеров под нагрузкой [7] являются впечатляющим подтверждением подобия процессов микро- и макроуровней и присутствия скачкообразной формы движения на молекулярном уровне.

Тема скачкообразного развития деформаций как общего явления порождает целый ряд вопросов в связи с известными уже закономерностями в кинетике деформации полимеров. В данной работе приводятся некоторые корреляции между характеристиками скачков микронного масштаба и периодичностью цепи и активационными объемами деформации с целью изучения природы неоднородной ползучести.

## 1. Методика

Измерения скорости ползучести и ее изменений с точностью 1% на малых приращениях деформации (0.005%) с помощью интерферометра [1-3,8,9] являются основными в данной работе. Исследовали стеклообразные полимеры в виде цилиндров ( $\varnothing 3$  мм,  $l_0 = 6$  мм) при одноосном сжатии в режиме ползучести. Интерферограммы разных стадий ползучести показаны на рис. 1. Относительная скорость ползучести пропорциональна частоте биений и вычисляется по периоду  $X$

$$\dot{\epsilon} = \frac{\lambda \nu}{2l_0} = \frac{\lambda v}{2l_0 x},$$

$\lambda = 0.62$  мкм,  $\nu$  — частота биений,  $v$  — скорость ленты самописца,  $l_0$  — начальная длина образца.

Для определения длины периодов  $L$  (приращение деформации в скачке), которые не всегда явно видны, строили график  $\dot{\epsilon} - n$ , где  $n$  — число последовательных приращений деформации, каждое из которых выражено на интерферограмме одним биением периода  $x$  (рис. 1) [1-3].

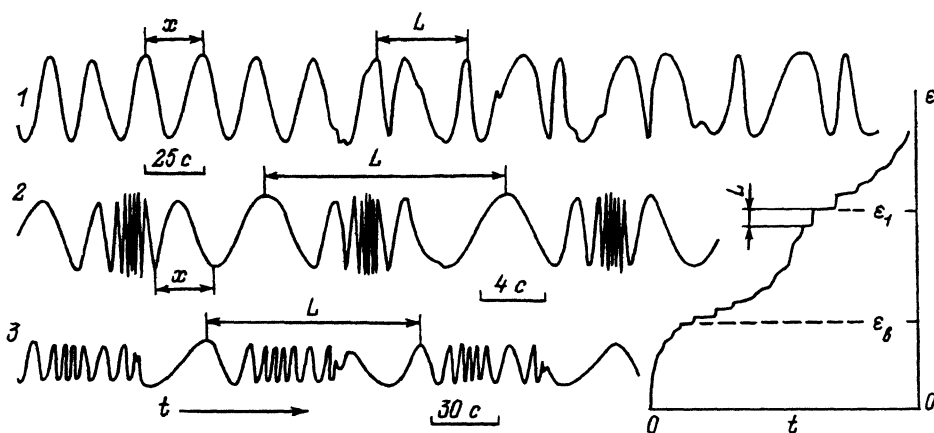


Рис. 1. Примеры интерферограмм ползучести.

Одно биение соответствует приращению деформации на 0.3 мкм, а частота биений определяет скорость деформации  $\dot{\epsilon} = 1/x$ . 1 — появление периодичности вблизи  $\epsilon_0$  ПВБ. Период  $L = 0.3 \text{ мкм} \cdot 2 = 0.6$  мкм; 2,3 — периоды (скачки) деформации при  $\epsilon = 25\%$ , сополимеры стирола с метакриловой кислотой. Период  $L = 0.3 \text{ мкм} \cdot 9 = 2.7$  мкм.

Измерения времени периодов деформации относятся к области характерной деформации  $\epsilon_v$  и проведены при +20 и -60, 100° С. Прецизионное измерение скорости позволяет заметить ее небольшие изменения под влиянием малых внешних воздействий (напряжения, температуры, магнитного поля), что иногда используется в качестве методических приемов [8-10] для изучения кинетики деформации.

Значения активационных объемов процесса ползучести определяли методом скачка напряжений [8,9]. Кроме того, в данной работе сравнивали отклонения скорости ползучести от среднего в постоянном магнитном поле ( $H = 2000$  Э) и вне магнитного поля. Механические напряжения, а также времена деформации и релаксации (1-5 мин) сохраняли постоянными в течении опыта.

Цикл операций применяли следующий. Постоянный магнит (ПМП) вводили в установку так, что ось образца была перпендикулярна направлению напряженности поля  $H$ . Образец нагружали, записывали деформацию в течение выбранного промежутка времени, удаляли ПМП, образец разгружали и выдерживали в условиях релаксации определенное время, соответствующее малой скорости восстановления. Затем образец нагружали ( $H = 0$ ), записывали деформацию во времени, разгружали, вводили ПМП. Образец релаксировал, снова производили нагружение и т.д.

В качестве характеристики выбрана неоднородность скорости вблизи  $\epsilon_v$

$$\bar{h}_1 = \frac{\sum_1^m \dot{\epsilon}_n^{\max} / \dot{\epsilon}_n^{\min}}{m},$$

где  $\dot{\epsilon}^{\max}$  и  $\dot{\epsilon}^{\min}$  — максимальное и минимальное значения скорости в одном скачке деформации (или в периоде  $L$ ),  $m$  — число последовательных периодов ( $m = 5$ ). Описание методики анализа скачкообразной деформации через неоднородность скорости содержится в [2,10].

## 2. Результаты и обсуждение

1) В [8,9] показано, что активационный объем процесса ползучести  $\alpha$ , определенный методом скачка напряжений, зависит от стадии деформирования и температуры. Температурные зависимости  $\alpha - T$ , отнесенные к одинаковой области деформации при разных температурах, указывают на непрерывное ступенчатое увеличение  $\alpha$  при повышении температуры, коррелирующее с релаксационными переходами. Активационный объем, по определению, связан с масштабом перемещений в среде полимера под действием напряжений, и поэтому можно ожидать соответствий между размерами периода деформации  $L$  (рис. 1) и активационными объемами, предполагая их зависимость от общих морфологических факторов.

На рис. 2 показано соотношение между периодом деформации и активационными объемами процесса ползучести некоторых полимеров для деформации  $\epsilon_v$  и разных температур. Полимеры и температуры выбраны такие, чтобы данные относились примерно к однотипным релаксационным областям, и в этом случае наблюдается удовлетворительная линейная зависимость  $L - \alpha$  ( $T = \text{const}$ ,  $\epsilon_v$ ). Оказалось, что  $L$  слабо зависит от температуры для каждого из полимеров, хотя  $\alpha$  изменяется значительно (рис. 2). Кроме того, величина  $L$  изменяется по мере развития деформации, но не пропорционально изменению коэффициента  $\alpha$  [1,8].

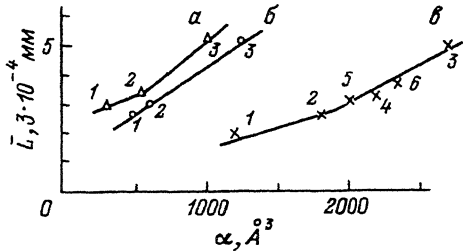


Рис. 2. Соотношение между приращением деформации в скачке вблизи  $\epsilon_B$  и активационными объемами в точке  $\epsilon_B$  для полимеров ПММА (1), ПВХ (2), ПК (3), ПС+16% МАК (4), ПС (5), ПВБ (6).

$T = -100$  (а),  $-60$  (б),  $20^\circ \text{C}$  (е).

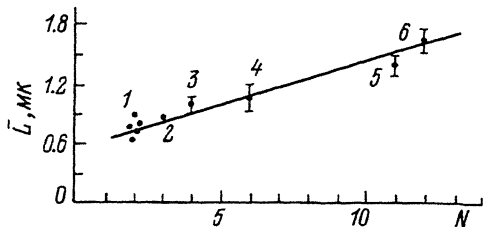


Рис. 3. Изменение периода деформации в зависимости от числа  $-C-C-$  связей в мономерном звене полимеров.

1 — ПЭ, ПММА, ПС, ПВХ, ПИ; 2 — эбонит; 3 — ПВБ; 4, 5 — эпоксидные смолы разной функциональности, отвержденные диаметом; 6 — ПК. Деформация  $\epsilon = \epsilon_B$ .

Но для разных полимеров, как следует из рис. 2, значение  $L$  пропорционально  $\alpha$  при сходных условиях. Отсюда следует, что период деформации  $L$  не связан непосредственно и однозначно с активационным объемом (например, из-за разных деформационных уровней), но коррелирует с активационным объемом как кинетической характеристикой, зависящей от химического строения цепи полимера [9,11].

2) Если движения в среде под действием внешней силы существуют на разных взаимосвязанных уровнях, а зарождение перемещений скачкообразного характера происходит на молекулярном уровне, то следует искать связь также и между приращениями  $L$  и характеристиками молекул. Регулярно повторяющиеся звенья одинакового химического строения задают регулярность потенциальных взаимодействий между цепями полимера, соответствующую длине мономерного звена. Таким образом, мономерное звено — самая основная и стабильная характеристика периодического строения полимера.

Как следует из рис. 3, период  $L$ , соответствующий стабильному значению в точке  $\epsilon_B$ , возрастает с увеличением длины мономерных звеньев, т.е. периода в химическом строении цепи полимеров. С другой характеристикой — статистическим сегментом — корреляции не найдено.

3) Как уже обсуждалось в [2], неоднородность взаимодействий между цепями в аморфных полимерах особенно велика, если есть резко различные связи, например слабые ван-дер-ваальсовы между нейтральными группами (400–4000 Дж/моль) и сильные (водородные) ( $\approx 40$  кДж/моль). Опыт показывает, что более четкая периодичность деформации действительно соответствует полимерам, содержащим водородные связи (сополимер стирола с метакриловой кислотой).

Будем характеризовать неоднородность потенциальных полей отношением максимальной и минимальной энергии когезии на протяжении повторяющегося звена [2,12]. Предполагаемая роль неоднородности поля должна сказываться на резкости исходных молекулярных сдвигов, которые формируются в более крупномасштабные скачки. Соотношение, приведенное на рис. 4, показывает, что чем более неоднородны молекулярные взаимодействия в цепи полимера, тем больше неоднородность скорости в скачках деформации микронного масштаба. Данные рис. 4 подтверждают

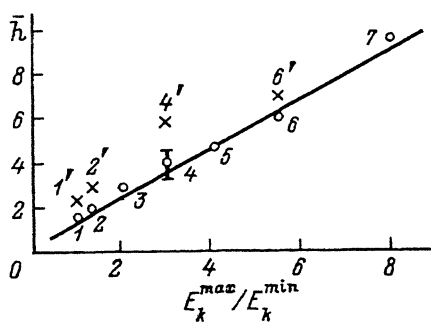


Рис. 4. Зависимость параметра неоднородности скорости ползучести  $\bar{h}$  при  $\epsilon = \epsilon_v$  от характеристики неоднородности межмолекулярного взаимодействия  $E_k^{\max}/E_k^{\min}$  для ПЭ (1), ПИ (2), ПК (3), ПВХ (4), ПВБ (5), ПММА (6), ПС+16% МАК (7); ПЭ,  $-150^\circ\text{C}$  (1'); ПИ,  $-140^\circ\text{C}$  (2'); ПВХ,  $-60^\circ\text{C}$  (4'); ПММА,  $-60^\circ\text{C}$  (6').

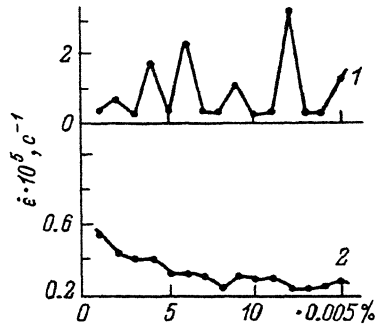


Рис. 5. Выборки скорости ползучести поливинилбутирала в двух последовательных нагружениях вне магнита (1) и в магните (2), вблизи деформации 2.5%,  $\sigma = 4.5\text{ МПа}$ ,  $+20^\circ\text{C}$ . Каждая точка относится к приращению деформации на 0.005%.

ют обусловленность скачкообразного характера деформации периодичностью молекулярного строения среды и взаимосвязь разных уровней.

Доказательством основной роли сильных взаимодействий (физических узлов) в формировании скачкообразных перемещений может служить результат влияния постоянного магнитного поля на степень неоднородности скорости в скачке деформации, т.е. на резкость скачков. На рис. 5 показано, что в магнитном поле размах отклонений скорости ползучести уменьшается. Для разных полимеров степень влияния поля различна. Наиболее явный эффект наблюдался на поливинилбутирале (ПВБ), в цепи которого присутствуют длинные боковые привески, способные к сильным взаимодействиям. Кроме того, молекулы ПВБ обладают значительно большей подвижностью, чем другие исследованные здесь полимеры. Можно предположить, что искажение и размытие сильного потенциала (обычно это полярные группы) в ПМП усредняет потенциал вдоль звеньев цепи и различие между  $E_k^{\max}$  и  $E_k^{\min}$  уменьшается, что отражается в уменьшении резкости скачков деформации.

Теоретические модели деформации, которые рассматривают в основном процессы молекулярного уровня, также исходят из неоднородности и периодичности взаимодействий и движения дефектов. Современные теории формирования деформаций и разрывов в одномерной ангармонической цепочке атомов, основанные на машинном моделировании [13,14], используют понятия и образы коллективных атомных возбуждений периодического, волнообразного характера. Так, в [14] показано, что в движении термически возбужденного ансамбля атомов в цепочке, нагруженной постоянной растягивающей силой, четко проявляются динамические возбуждения, обладающие свойствами солитонов. Солитоны имеют малую область локализации (от одной до нескольких межатомных связей) и могут распространяться на большие расстояния. Предполагается, что решеточные солитоны свойственны любой нелинейной решетке с любым потенциалом межатомного взаимодействия. Структура самого солито-

на уже неоднородна. Характерным свойством «нагретой» цепочки считаются неоднородное распределение в ней солитонов и антисолитонов и их столкновения, что создает предпосылки для развития локальной неустойчивости цепочки, приводящей к ее разрыву при достижении критической деформации.

Таким образом, исследования различных образцов, будь то тонкие молекулярные слои, микронные пленки или миллиметровые образцы, приводят к выводу о сходстве явлений, закономерностей и физических характеристик на самых разных масштабных уровнях, включая атомную цепь. Образование сужения в образце при растяжении — это возникновение неустойчивости на крупномасштабном уровне после достижения определенной деформации. Макроскопическая деформация образца, которую обычно измеряют в опыте, состоит из приращений в отдельных плоскостях сдвига, являющихся локализованным процессом масштаба сотен микрон. Плоскость сдвига в свою очередь изначально формируется из проскальзывания атомных слоев. Все явления, рассматриваемые в цепочке атомов, свойственны всем цепям в полимере, образующим ансамбли в виде упорядоченностей структуры. Каждый масштаб неоднородностей создает свои неустойчивости, приводящие к деформационным актам.

В данной работе мы наблюдаем периодические сдвиги микронного уровня, считая их отражением упорядоченных образований того же масштаба. Для подобной трактовки есть основания. Так, в [3] показана зависимость приращения деформации в скачке от степени ориентации, которая в свою очередь определяет размеры микрофибрилл, длина которых 1–10 мкм.

Результаты, приведенные выше, следует рассматривать как экспериментальное подтверждение обусловленности скачкообразного характера деформации неоднородностью молекулярного строения молекул и их взаимодействий.

### Список литературы

- [1] Песчанская Н.Н., Якушев П.Н. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2196–2198.
- [2] Песчанская Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1181–1187.
- [3] Песчанская Н.Н., Мясникова Л.П., Синани А.Б. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 2948–2953.
- [4] Владимиров В.И. Вопросы теории дефектов в кристаллах. Л., 1987. С. 42–50.
- [5] Панин В.Е., Зуев Л.Б., Данилов В.И., Мних Н.М. // ДАН СССР. 1989. Т. 308. № 6. С. 1375–1379.
- [6] Кечекьян А.С., Андрианова Г.П., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 11. С. 2424–2434.
- [7] Gee M.L., McGuiggan P.M., Israelachvili J.N., Homola A. // Chemic. Physics. 1990. Т. 93. N 3. P. 1895–1902.
- [8] Песчанская Н.Н., Степанов Н.Н. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 7. С. 2005.
- [9] Степанов В.А., Песчанская Н.Н., Шпейзман В.В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л., 1984. 245 с.
- [10] Песчанская Н.Н., Суrowова В.Ю., Якушев П.Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 2111–2117.
- [11] Берштейн В.А., Песчанская Н.Н., Синани А.Б., Степанов В.А. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 3. С. 767–774.
- [12] Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 414 с.
- [13] Toda M. // Phys. Lett. 1975. V. 18C. N 1. P. 1–123.
- [14] Лагунов В.А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 2175–2179.