

Гетерогенность структуры и скачкообразная деформация полимеров на мезоуровне

© Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, В.А. Берштейн, М. Keating*, Т. Krizan*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* E.I. du Pont de Nemours & Company, Experimental Station, Wilmington,
DE 19880-323, USA

E-mail: yak@pav.ioffe.ru

Исследованы два полимера на основе полиоксиметилена (POM) с разным размером структурных образований (сферолитов) микронного масштаба при 290 К, а также полиимид (PI) и композит PI + графит при 290 и 690 К. С помощью лазерного интерферометра зарегистрирована скорость ползучести при сжатии для последовательных приращений деформации $0.3 \mu\text{m}$. На микронном уровне деформации скорость ползучести изменяется немонотонно. Периодические колебания скорости соответствуют скачкообразному (ступенчатому) характеру ползучести. Показано, что средние размеры скачков микродеформации соответствуют средним размерам зерен POM и частиц графита в PI. Результаты согласуются с более ранними выводами: скачки деформации определяются масштабом типичных для данной структуры упорядоченных образований микронного уровня.

Опыты на аморфных и аморфно-кристаллических полимерах [1–12] позволили предположить, что скачкообразная деформация микронного уровня (мезоуровня) обусловлена присутствием в среде полимеров чередующихся сильных и слабых взаимодействий между молекулами структурных элементов. Результаты не противоречат представлению о том, что величины скачков, т.е. кооперативные перемещения микронных масштабов, определяются размерами упорядоченных образований в реальных неоднородных средах [6–12]. Известно, что структурные неоднородности полимеров обычно не имеют четких границ, степень их упорядоченности даже в кристаллизующихся полимерах невысока [13–15], поэтому точное определение размеров структурных единиц затруднено. Размеры глобул и микрофибрилл оцениваются микронами, а фибрилл, макрофибрилл, сферолитов — микронами, десятками и даже сотнями микрон. В последнее время для объяснения возникновения упорядоченных микрообластей в аморфных средах превлекаются понятия синергетики [16]. В синергетике структура определяется как когерентное поведение большого числа частиц, обусловленное их самоорганизацией под действием флуктуаций. Ползучесть можно рассматривать как процесс самоорганизации структуры, поэтому следует учитывать, что скачки деформации микронного уровня могут определяться не только устойчивыми элементами структуры, но и возникающими в процессе деформации. В предыдущих работах [5–12] мы изучали природу скачков деформации, используя известные из литературы оценки размеров глобул и фибрилл, а также изменяя структуру путем предварительной деформации [5,6,10], влияя на межмолекулярное взаимодействие с помощью пластификации [9], магнитного поля [11,12], химического сшивания [6].

В данной работе объекты исследования имеют контролируемые неоднородности структуры микронных размеров, что позволяет провести непосредственное сравне-

ние размеров неоднородностей и скачков деформации и сделать выводы более доказательными.

1. Материалы и методика

Зависимость размеров скачков деформации от структуры проверялась на образцах аморфно-кристаллических полимеров: полиоксиметилена (POM5) и сополимера оксиметилена с оксиэтиленом (POM3), а также на полиимиде (PI) — чистом и с наполнителем в виде частиц графита. Образцы были получены от Компании „Du Pont“ (США). Поляризационно-микроскопические снимки POM5 и POM3 показали, что POM5 имеет преимущественно мелкие зерна (сферолиты) диаметром $1–5 \mu\text{m}$, а POM3 состоит из мелких и более крупных зерен (примерно от 1 до $25 \mu\text{m}$). Размеры частиц графитового наполнителя в PI равнялись нескольким микронам.

POM испытывался при 290 К, а PI — при 290 и 600 К. Использовались цилиндрические образцы высотой 6 mm и диаметром 3 mm. Процесс ползучести при сжатии регистрировался с помощью лазерного интерферометра [1–12] в виде последовательности биений, каждое из которых соответствует приращению деформации на $0.3 \mu\text{m}$, а частота биений пропорциональна скорости деформации. Избегая значительного искажения исходной структуры, скорость деформации измеряли на начальной стадии ползучести. На небольших участках деформации (десятые доли процента) рассчитывалась скорость ползучести для последовательных приращений на $0.3 \mu\text{m}$ (0.005%) по формуле $\dot{\epsilon} = \lambda v / 2l_0$, где $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ — длина волны лазера, v — частота биений на интерферограмме, l_0 — длина образца. Величина скачков деформации L определялась как деформационный период колебаний скорости на зависимости относительной скорости ползучести $\dot{\epsilon}$ от деформации ϵ .

2. Результаты и обсуждение

Перечислим известные данные о природе деформации, которые используются при обсуждении результатов.

Развитие деформации во времени под действием постоянных напряжений сопровождается молекулярной перегруппировкой, приводящей к непрерывному изменению формы и размеров структурных элементов и образца. На молекулярном уровне в сдвиговых актах преодолеваются нехимические межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы, полярные, водородные) взаимодействия между группами атомов полимерных молекул [4,7]. Опыты [5–8] позволяют предполагать, что большую роль в деформации играют малоупорядоченные границы между структурными элементами, по которым с основным происходят сдвиговые перемещения. Сжатие изотропных полимеров наиболее соответствует изучению собственно деформации и, в частности, скачков микронного уровня, поскольку при сжатии нет растягивающих напряжений, ответственных за образование трещин и разрушение [7].

В [5–7,10] было показано, что существуют разные уровни скачков деформации, более крупные скачки образуются из более мелких, подобно тому как крупные структурные образования формируются из более мелких. В этих работах соответствие масштаба скачков размерам структурных неоднородностей определено главным образом по косвенным результатам. В данной работе использованы объекты со структурными образованиями известных микронных размеров, задающими дискретность в структуре.

Сравним масштабы скачков деформации с размерами сферолитов в двух полимерах на основе полиоксиметилена. На рис. 1 показаны типичные зависимости скорости ползучести от деформации, из которых следует, что

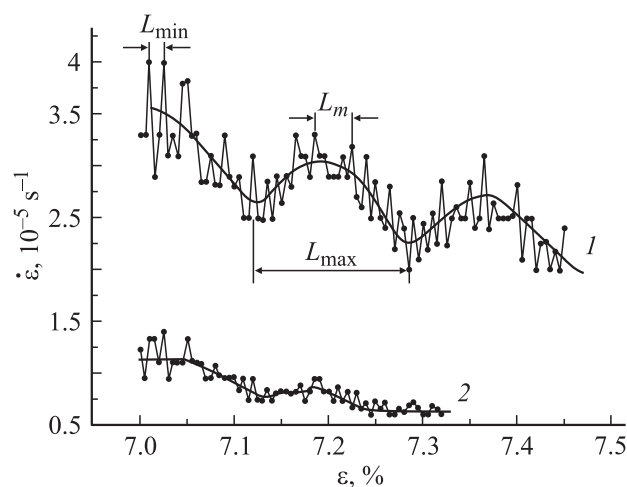


Рис. 1. Изменение скорости относительной деформации $\dot{\varepsilon}$ на малых отрезках деформации ε в процессе ползучести полиоксиметилена. Каждая точка получена при приращении деформации на $0.3 \mu\text{m}$. $T = 290 \text{ K}$, $\sigma = 70 \text{ MPa}$. 1 — POM3, 2 — POM5.

Скачки деформации мезоуровня для образцов полиоксиметилена на разных участках ползучести ε при 300 K и для образцов полиимида с графитом при 600 K

$\varepsilon, \%$	POM5 (мелкозернистый, размеры сферолитов 1–5 μm)			POM3 (крупнозернистый, размеры сферолитов 1–25 μm)			
	$L_{\min}, \mu\text{m}$	$L_m, \mu\text{m}$	$L_{\max}, \mu\text{m}$	$\varepsilon, \%$	$L_{\min}, \mu\text{m}$	$L_m, \mu\text{m}$	$L_{\max}, \mu\text{m}$
2	0.77	1.5	3.3	2.5	1.0	1.8	3.9
		1.5	3.9			2.1	4.8
						6.6	
5.6	0.82	2.7	3.9	4.2	0.85	3.3	12
		2.7	3.9			3.9	5.7
		2.1				3	6.0
		1.8				4.8	
						7.8	
7.0	1.0	1.8	4.8	8.5	1.0	3.6	7.8
		1.8	5.7			4.5	11.1
		2.7	5.7			4.5	10.8
		2.7					
12	0.93	1.5	5.7	10.5	1.23	4.5	15.6
		1.8	4.8			4.5	9.6
		1.8	4.3			3.6	25.5
						4.8	7.2
						4.8	8.4

Полиимид с графитом

Размер зерна графита, μm	Величина скачка $L, \mu\text{m}$
3–4	~ 4

скорость на микронном уровне изменяется немонотонно и характеризуется колебаниями с разными периодами по деформации. Каждая точка на графике соответствует приращению деформации на $0.3 \mu\text{m}$, а длина периода колебаний является величиной скачка деформации (L). Из рис. 1 следует, что простые мелкомасштабные колебания образуют более сложные и с большими периодами. Подобные построения были сделаны при разных значениях деформаций, достигнутых образцами во время ползучести. Из множества скачков выделим самые малые (для данной методики) L_{\min} , средние L_m , состоящие из простых мелких скачков, и наиболее сложные L_{\max} , образованные из мелких и средних. В таблице приведены значения L разных уровней для нескольких макродеформаций ε . Значения L_{\min} определены как среднее из семи периодов скоростей, а более крупные L_m и L_{\max} соответствуют единичным скачкам (периодам единичных колебаний скорости) на малых участках ползучести. Из таблицы видно, что величины малых скачков для обоих материалов примерно одинаковы, а величины средних и крупных периодов (L_m и L_{\max}) для крупнозернистого POM3 в среднем выше, чем для POM5.

Скачки с размерами примерно 1–5 μm соответствуют типичным размерам зерен в обоих полимерах. Появление больших периодов (6–25 μm) у сополимера POM3 соответствует большому числу зерен того же масштаба в этом полимере. Из таблицы следует также, что большие периоды L_m и L_{\max} имеют тенденцию к

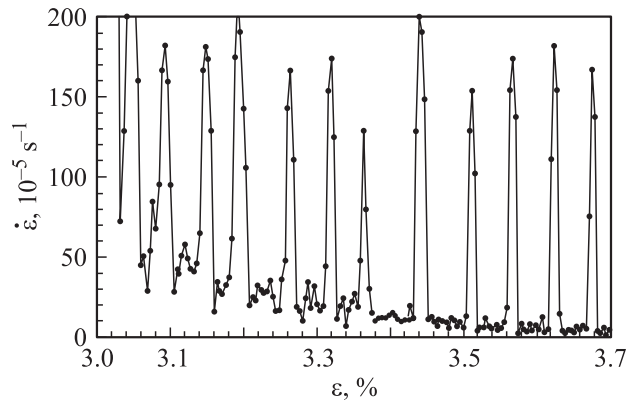


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для PI с графитом. $T = 600 \text{ K}$, $\sigma = 20 \text{ МПа}$. Повторяется примерно одинаковый период колебаний скорости $L (4 \mu\text{m})$, что соответствует среднему размеру частиц графита (см. таблицу).

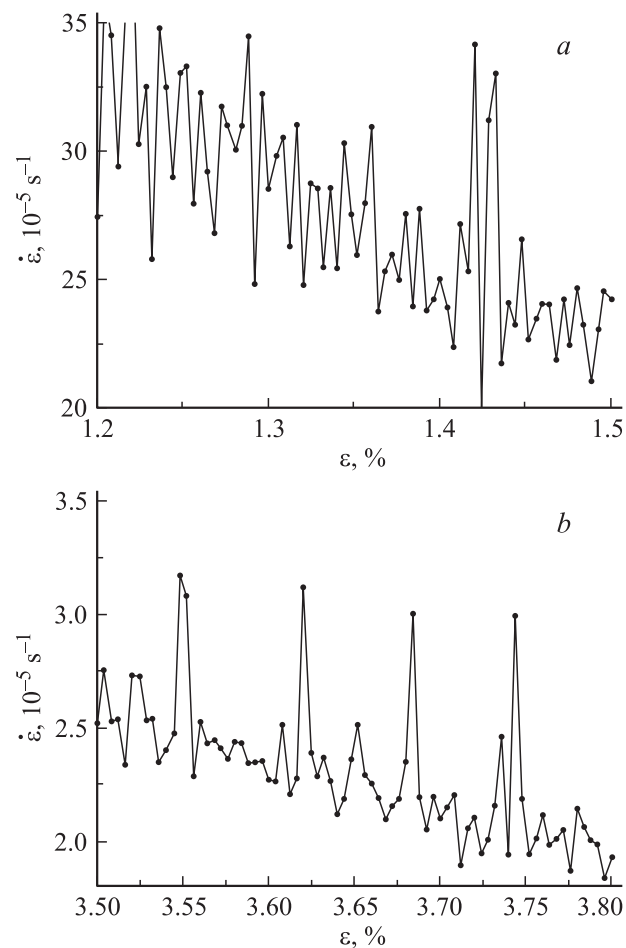


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для PI с графитом. $T = 290 \text{ K}$, $\sigma = 90 \text{ МПа}$. Влияние деформации на вид колебаний скорости. Части *a* и *b* соответствуют различным значениям ϵ .

увеличению по мере роста деформации ϵ . Предполагается, что изменение размера скачков может быть вызвано тем, что сдвиги сначала происходят по границам малых зерен, а затем в процесс включаются более крупные

образования. Возможно также, что вследствие самоорганизации структуры в процессе ползучести происходят ориентация и перестройка структуры на мезоуровне, и при больших деформациях скачки будут отражать размеры не исходных, а новых упорядоченных образований. В данной работе величины скачков сравнивались с исходными элементами структуры, и поэтому изучались деформации, не приводящие к значительному искажению начальной структуры (2–12%).

Рассмотрим кинетику ползучести на микроуровне для PI. На рис. 2 и 3, *a, b* показаны колебания скорости в зависимости от деформации для PI с графитом при 600 и 290 K. Данный композит можно условно рассматривать как модельный материал, в котором регулярно по объему распределены частицы кристаллического строения (графита) примерно одинакового размера с четкими границами. Для полимера характерна как более плотная укладка частей молекул (кластеры, домены, кристаллиты), так и менее плотная (аморфная). Поскольку сдвиги при деформировании происходят преимущественно в слоях полимера с низкой плотностью по границе более плотных неоднородностей, скачки, как предполагается, определяются размером этих неоднородностей. Оказалось, что при 600 K (рис. 2) колебания скорости отличаются большей амплитудой (большая резкость скачков деформации) и имеют примерно одинаковый период около $4 \mu\text{m}$, что соответствует среднему размеру частиц графита.

В условиях деформирования при 290 K (рис. 3, *a*) имеют место менее резкие колебания скорости с разными периодами (от 0.6 до $2 \mu\text{m}$), из которых иногда образуются более сложные скачки ($\sim 4\text{--}5 \mu\text{m}$), т.е. тип колебаний скорости при низкой температуре резко отличается от наблюдаемого при 600 K. При увеличении деформации картина колебаний становится более однородной (рис. 3 *b*) и похожей по регулярности больших амплитуд скорости на представленную на рис. 2. Сравнивая рис. 2 и 3, можно предположить, что упорядоченные области в самом полимере наиболее устойчивы при малых деформациях и низкой температуре и поэтому при 290 K вносят вклад в распределение скачков по размерам (рис. 3, *a*). При высокой температуре (600 K) укладка становится менее плотной и более однородной вследствие повышения подвижности молекул. В этом случае скачки деформации определяются в основном присутствием твердых частиц графита, которые „обтекаются“ слоями полимера и создают скачкообразную ползучесть. Поскольку частицы графита примерно одинаковы по диаметру и имеют четкие границы, скачки выражены чётко (рис. 2). Большие амплитуды колебаний скорости могут быть вызваны преодолением адгезионных взаимодействий между полимером и графитом, которые играют роль стопоров и периодически резко уменьшают скорость сдвига. Вероятно, увеличение деформации (рис. 3, *b*), подобно нагреву, приводит к нарушению укладки в упорядоченных областях полимера, поэтому влияние графита при 290 K становится более

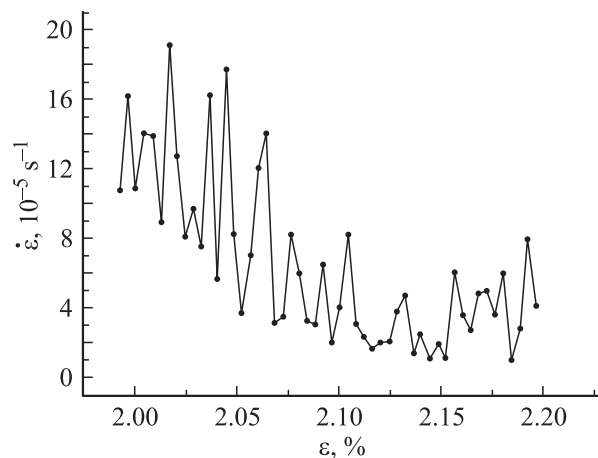


Рис. 4. То же, что на рис. 1, для чистого PI. $T = 600$ K, $\sigma = 20$ МПа.

явным, что приводит к появлению резких колебаний скорости при 290 K (рис. 3, *b*).

На рис. 4 приведена зависимость скорости от деформации при 600 K для PI без наполнителя. Из сравнения рис. 2 и 4 следует, что периоды и амплитуды колебаний скорости для чистого PI (рис. 4) не отличаются той определенностью, которая характерна для композита (рис. 2), и значительно меньше, чем скачки на рис. 2. Разнообразие и меньшая резкость скачков PI без графита обусловлены сложной структурой полимера и доказывают, что в полимере существуют микрообласти (0.6–1 μm), которые слабее связаны с пограничными слоями, чем графит с полимером.

Следовательно, опыты на модельных полимерных материалах подтверждают положение о том, что скачки деформации определяются размерами неоднородностей структуры. В таком случае можно сделать вывод, что исследование кинетики деформации мезоуровня позволяет оценивать размеры типичных для данного уровня упорядоченных образований в материале. В дискуссионном вопросе о структуре аморфных тел скачкообразная деформация является дополнительным доводом в пользу гетерогенности структуры.

Список литературы

- [1] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. ФТТ **30**, 7, 1299 (1988).
- [2] Н.Н. Песчанская. Высокомолекул. соединения А **31**, 6, 1182 (1989).
- [3] Н.Н. Песчанская. ФТТ **35**, 11, 3019 (1993).
- [4] N.N. Peschanskaya, P.N. Yakushev, A.B. Sinani, V.A. Bershtein. Thermochim. Acta **238**, 429 (1994).
- [5] Н.Н. Песчанская, Л.П. Мясникова, А.Б. Синани. ФТТ **33**, 10, 2948 (1991).
- [6] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, Л.П. Мясникова, В.А. Марихин, А.Б. Синани, М. Якобс. ФТТ **38**, 8, 2582 (1996).
- [7] Н.Н. Песчанская. Автореф. докт. дис. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПб (1999).

- [8] N.N. Peschanskaya, J. Hrichtova, P.N. Yakushev. Polymer **42**, 7102 (2001).
- [9] Н.Н. Песчанская. ФТТ **43**, 8, 1419 (2001).
- [10] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, В.М. Егоров, В.А. Берштейн, Л. Вокобза. ФТТ **44**, 9, 1609 (2002).
- [11] Н.Н. Песчанская, В.Ю. Суrowова, П.Н. Якушев. ФТТ **34**, 7, 2111 (1992).
- [12] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. ФТТ **39**, 9, 1690 (1997).
- [13] Ю.С. Липатов. Коллоидная химия полимеров. Наук. думка, Киев (1984).
- [14] P.H. Geil. J. Macromol. Sci. Phys. **11**, 8, 1461 (1977).
- [15] Г.М. Бартенева, А.Г. Бартенева. Релаксационные свойства полимеров. Химия, М. (1992). 383 с.
- [16] И. Пригожин. От существующего к возникающему. Мир, М. (1985). 328 с.