

Скачкообразная деформация и морфология полимеров

© Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, В.М. Егоров, В.А. Берштейн, L. Vokobza*

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

* Laboratoire P.C.S.M.,
75231 Paris Cedex 05, France

E-mail: yak@pav.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 20 ноября 2001 г.
В окончательной редакции 14 декабря 2001 г.)

Изучается морфологическая природа скачкообразной деформации. Запись ползучести материалов с помощью лазерного интерферометра позволяет определять параметры скачков деформации микронного уровня. Объекты исследования — полидиметилсилоксан (PDMS) и композит PDMS + кварц (SiO_2). Показано, что высота и резкость скачков зависят от состава материала и стадии деформации. Анализ кривых ДСК материалов в деформированном и исходном состояниях приводит к выводу, что деформация формирует упорядоченные образования в высокоэластическом полимере. Тем самым подтверждается предположение о том, что скачки отражают присутствие и эволюцию структурных неоднородностей в аморфных полимерах.

Структура реальных тел, в том числе и полимеров, имеет сложное неоднородное строение на разных морфологических уровнях. В свете современных положений ползучесть материалов при постоянных внешних параметрах является процессом самоорганизации структуры, а макродеформация обеспечивается микродеформацией более глубоких уровней. Одной из главных особенностей деформации на разных уровнях является ее локализация, т.е. скачкообразная форма развития: зарождение дисклинаций и дислокаций, линий и полос скольжения, образование „трещин серебра“ в полимерах. Тем не менее традиционные способы записи ползучести нивелируют гетерогенность структуры и локализацию деформации, выявляемые микроскопическими, рентгеновскими и другими методами, и утверждают представление о монотонном процессе с плавно изменяющейся скоростью. Указанное противоречие удается устранить, увеличивая разрешение метода измерения скорости и применяя новые подходы к изучению кинетики деформации [1–7]. Использование интерферометра в схеме записи ползучести материала позволило изучать кинетику (скорость) процесса на приращениях деформации, начиная с долей микрона, т.е. на мезоуровне структуры, и выявить немонотонное изменение скорости (скачки деформации) как общий характерный для разных материалов признак ползучести. Новизна результатов заключалась в том, что было не только установлено явление немонотонного развития деформации на микронном уровне, но и показано закономерное изменение характеристик скачков на разных стадиях ползучести для аморфных полимеров, в структуре которых нет дальнего порядка. Обычно термин „скачкообразная деформация“ относили к макроскопическим (миллиметры) полосам сдвига, которые образуются при растяжении образцов кристаллов при гелиевых температурах [8]. В [7] деформация рассматривается как принципиально немонотонный процесс.

Относительно природы скачков уже в первой работе [1] было сделано следующее предположение: скачки

деформации возникают из-за неоднородных, сильных и слабых, взаимодействий между молекулами полимера, преодолеваемых в деформационных актах, а масштаб скачков зависит от размера типичных для данного уровня упорядоченных образований. Корреляции с молекулярными характеристиками [2,4,7] и опыты на модельных образцах из полиэтилена [3,5] подтверждают это предположение.

Для более полного изучения природы скачкообразных актов деформации необходимо исследовать полимеры в разных физических состояниях и с разной химической и надмолекулярной структурой. Ранее внимание уделялось твердым аморфным и аморфно-кристаллическим полимерам.

В данной работе рассмотрено изменение скорости деформации мезоуровня для полидиметилсилоксана (PDMS) и композита PDMS + SiO_2 . Материалы интересны тем, что при 300 К полимер находится в высокоэластическом состоянии и может кристаллизоваться при охлаждении.

1. Материалы и методика

Исследовались образцы из сетчатого PDMS, а также из PDMS, наполненного частицами кварца SiO_2 (40 вес.%). Полидиметилсилоксан при температуре 300 К находится в аморфном высокоэластичном состоянии. Образцы деформировались под действием постоянного напряжения в режиме ползучести при 300 К. С помощью интерферометра [1–7] процесс ползучести записывался в виде последовательных биений, каждое из которых соответствует приращению деформации на $0.3 \mu\text{m}$ (рис. 1). Относительная скорость деформации вычисляется по формуле $\dot{\epsilon} = \lambda v / 2l_0$, где $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ — длина волны лазера, v — частота биения или средняя частота из нескольких биений, l_0 — начальная длина образца. На рис. 1 приведен пример интерферограммы, где

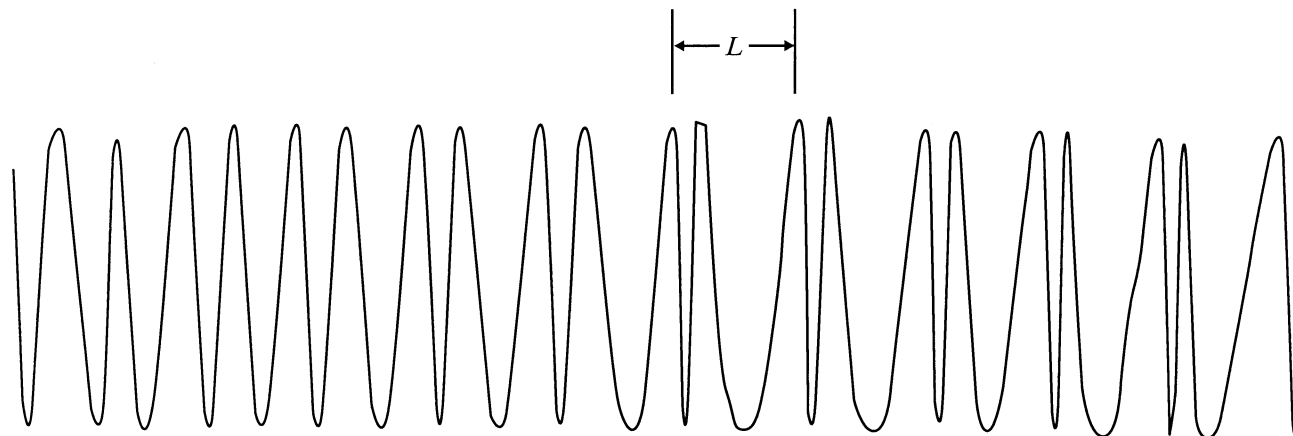


Рис. 1. Пример интерферограммы скачкообразной ползучести. Период колебания скорости, или высота скачка, $L = 0.6 \mu\text{m}$. Каждое биение равно приращению деформации на $0.3 \mu\text{m}$.

скорость деформации (частота биений) периодически изменяется. Период изменения скорости L , выраженный числом колебаний, умноженным на $0.3 \mu\text{m}$, равен высоте скачка деформации. Поскольку периодичность частоты биений не всегда ясно выражена, обычно периоды L определялись из зависимости скорости $\dot{\epsilon}$, рассчитанной по частотам последовательных биений на интерферограмме, от числа биений (рис. 2–5). Период колебания скорости, или высота скачка деформации, равен числу точек в периоде, умноженному на $0.3 \mu\text{m}$. Второй характеристикой скачка является его резкость h , т.е. отношение максимальной скорости к минимальной в пределах каждого периода. В таблице указаны средние значения L и h для малых периодов, рассчитанные по пяти колебаниям, и максимальные параметры скачков вблизи указанных в таблице общих микродеформаций.

Образцы для растяжения имели длину 20 mm , толщину 2 mm , а для сжатия — высоту 6 mm , диаметр сечения 4 mm .

В [9] методом инфракрасного дихроизма и двойного лучепреломления показана пропорциональность между молекулярной ориентацией и степенью вытяжки PDMS при 300 K . В данной работе для изучения изменений в структуре полимера после деформации использовали способность PDMS кристаллизоваться при охлаждении. Методом ДСК измеряли тепловой эффект при фазовом переходе [10]. Использовался калориметр типа Perkin–Elmer DSC-2, скорость охлаждения и нагрева составляла 5 K/min . Предположение об образовании гетерогенной структуры в процессе деформации полимера при 300 K проверялось следующим образом: образцы, вытянутые на 40% при 300 K , охлаждались ниже температуры плавления T_m , затем при нагреве записывалась кривая ДСК в интервале плавления кристаллов; сравнивались кривые ДСК деформированного и недеформированного образцов из PDMS и PDMS + SiO₂.

2. Результаты и обсуждение

В высокоэластическом состоянии основная деформация полимера развивается при нагружении, а затем скорость ползучести быстро уменьшается. Для достижения одной и той же деформации PDMS должен находиться при меньшем напряжении, чем композит, и при меньшем напряжении в условиях растяжения, чем в условиях сжатия, поэтому не удастся сравнить ползучесть материалов при одинаковых напряжениях и деформациях и основное внимание уделяется деформации при растяжении. Фрагменты ползучести материалов показаны на рис. 2–5 в координатах „скорость–деформация“, где каждая точка относится к приращению деформации на $0.3 \mu\text{m}$. Основным результатом работы состоит в том, что скачки деформации (неоднородность скорости) наблюдаются для полимера в высокоэластичном состоянии даже при

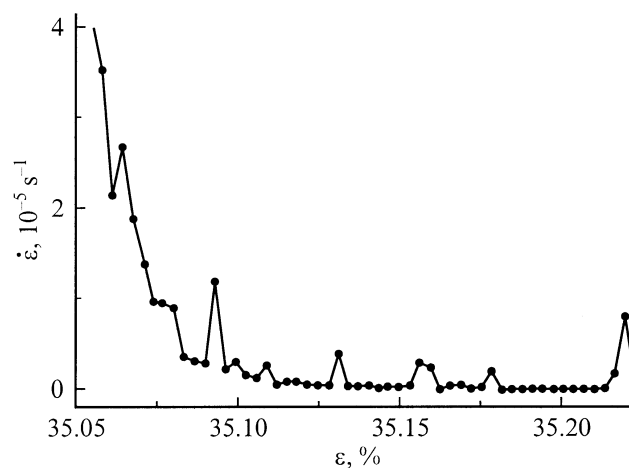


Рис. 2. Зависимость скорости ползучести от деформации при растяжении для полиметилсилоксана. Каждая точка соответствует скорости на отрезке $0.3 \mu\text{m}$. Напряжение $\sigma = 0.15 \text{ MPa}$.

Параметры скачков деформации PDMS и PDMS + SiO₂

Материал и вид нагружения	Напряжение, МПа	ε , %	Средние значения L_{\min} , μm	L_{\max} , μm	Средние значения h	h_{\max}
PDMS, растяжение	0.15	35	0.9	1.2	2.5	3
PDMS, сжатие	0.65	30	0.9	3	1.3	2.2
PDMS + SiO ₂ , растяжение	0.2	11.3	1.0	1.5	6.0	10
	0.25	14.3	1.25	5.4	3.0	4.0
	0.35	23.4	1.25	9.0	2.5	3.0
	0.45	31.3	1.6	9.0	3.0	4.5
	0.55	33.6	1.8	50	3.5	7.0
PDMS + SiO ₂ , сжатие	1.5	26	1.0	1.5	1.4	1.5

сравнительно малых деформациях (рис. 3). Из рис. 2–5 и таблицы видно, что периоды колебаний скорости L , или скачка деформации, можно разделить на два уровня. Периоды самых малых колебаний L_{\min} примерно одинаковы при сжатии и растяжении (см. таблицу). С ростом деформации ε малые скачки объединяются в более крупные L_{\max} , состоящие из малых (рис. 4–5, таблица). При растяжении обычно амплитуда колебаний скорости (h) выше, чем при сжатии, что вообще характерно для разных полимеров и стадий деформации. Более высокую резкость и более сложный вид скачков при растяжении можно объяснить влиянием образования микротрещин под действием растягивающих напряжений. Наибольшее разнообразие скачков наблюдалось при растяжении композита, что можно связать со сдвигами не только в чистом полимере, но и в адгезионных слоях на границе „полимер–кварц“.

На примере композита при растяжении показано (рис. 3–5, таблица), что с ростом деформации (и напряжения) происходит увеличение скачков L и образование больших скачков из малых. Аналогичная эволюция периодов колебаний скорости наблюдалась при деформации стеклообразных и кристаллических полимеров [1,3,5,7].

Скачки по определению отражают кооперативное поведение кинетических единиц и, следовательно, связаны с гетерогенностью в морфологии. Как известно, сведения о морфологии аморфных полимеров противоречивы, но общепризнанным можно считать представление о сетчатой структуре, образованной „физическими узлами“ между участками соседних цепей.

Физическими узлами могут быть сильные взаимодействия между группами атомов соседних молекул и наиболее плотно упакованные участки молекулярных цепей. Сильные связи соответствуют большому времени релаксации, а слабые — малому, т.е. неоднородность взаимодействий в аморфных полимерах является достаточным основанием для ступенчатой формы движения. Труднее объяснить, чему соответствует масштаб скачков в аморфных полимерах, где присутствие четко выраженных элементов укладки микронного масштаба не доказано. В данном случае проведем аналогию с дислокационными моделями, которые вначале не применялись к аморфным телам, поскольку в них нет классических дислокаций. Ситуация изменилась, когда Гилманом была предложена модель образования под действием силы дислокационной петли скольже-

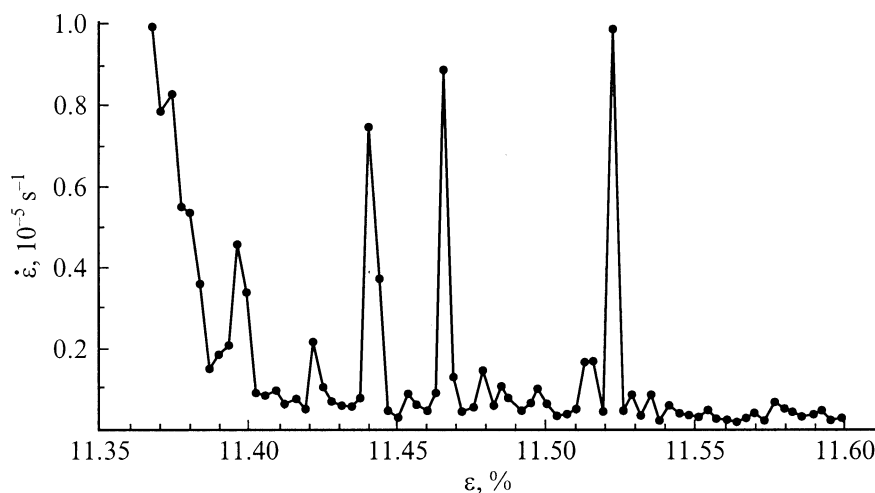


Рис. 3. PDMS + SiO₂. То же, что на рис. 2, $\sigma = 0.2$ МПа.

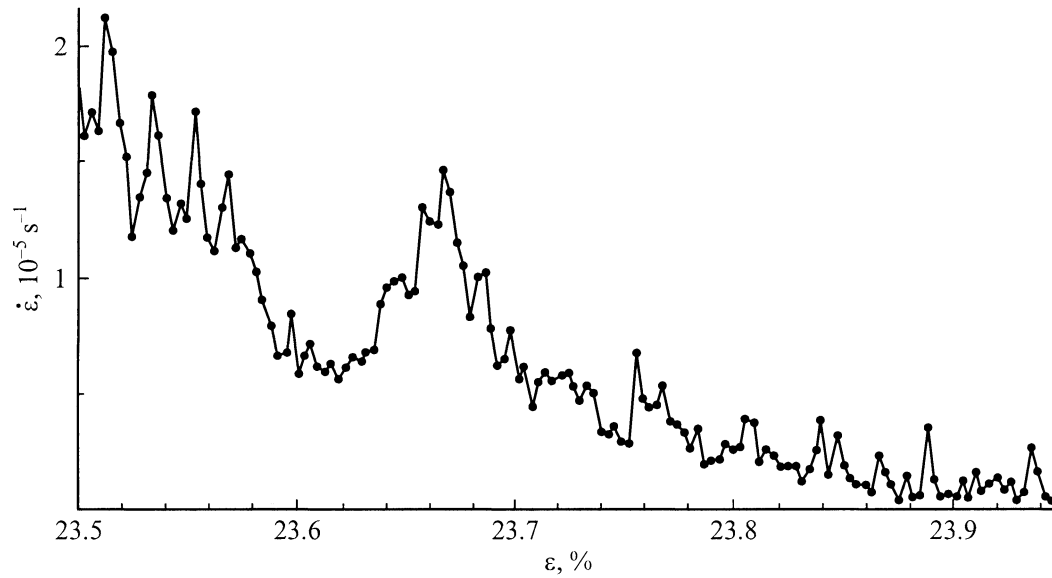


Рис. 4. PDMS + SiO₂. То же, что на рис. 2, $\sigma = 0.35 \text{ MPa}$.

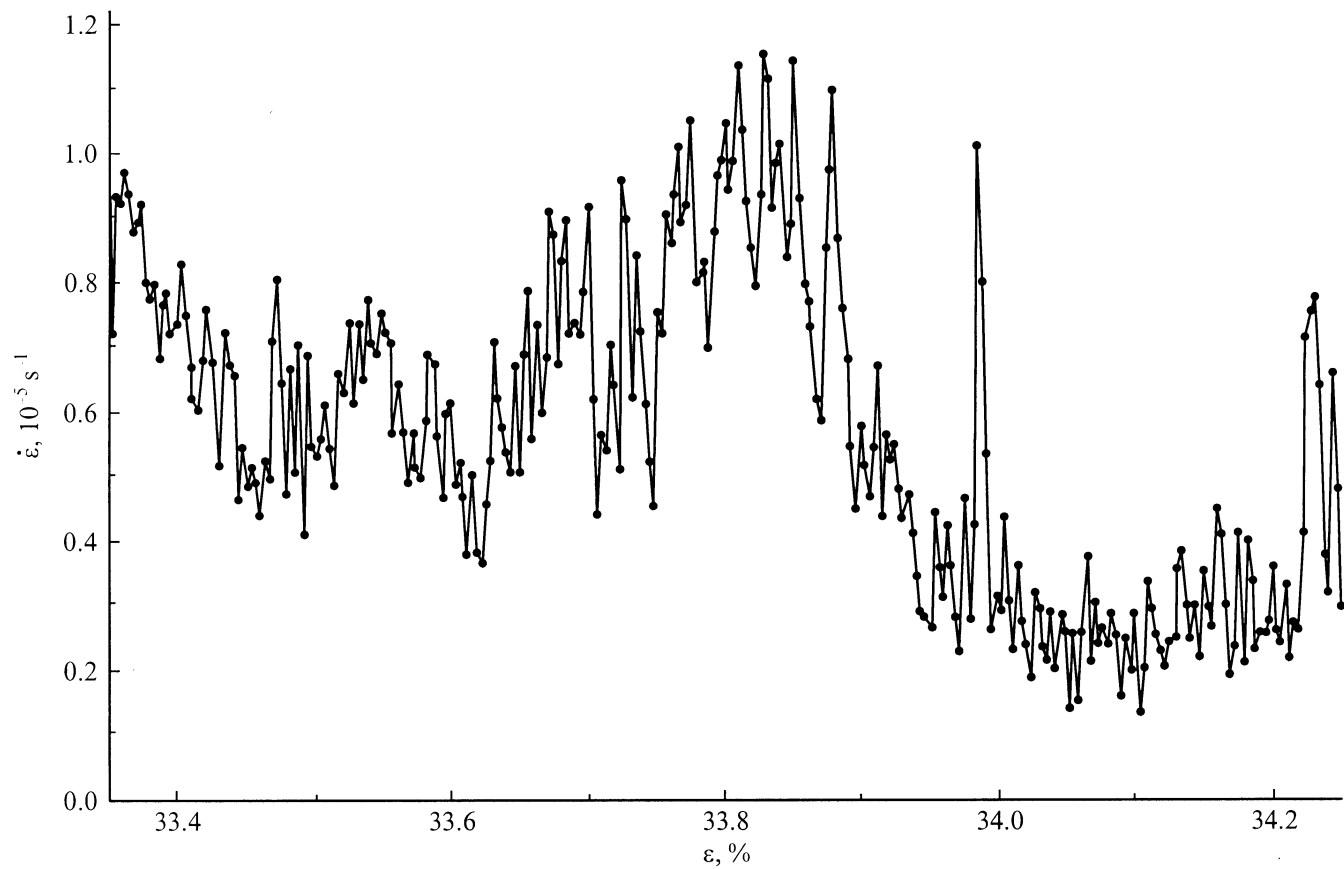


Рис. 5. PDMS + SiO₂. То же, что на рис. 2, $\sigma = 0.55 \text{ MPa}$.

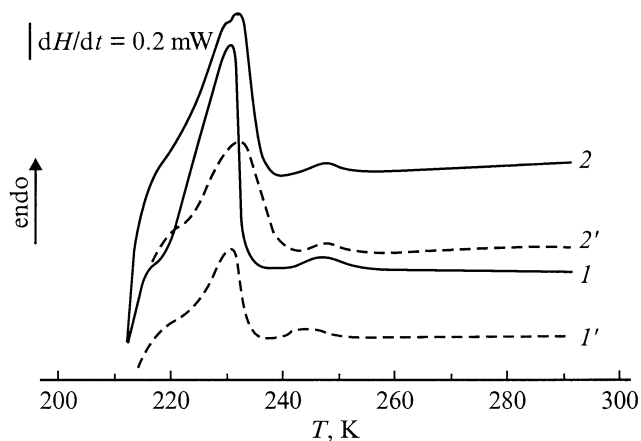


Рис. 6. Кривые ДСК: 1, 1' — недеформированный образец, 2, 2' — образец растянут на 40% при 300 К. Сплошные линии — PDMS, штриховые — композит.

ния, которая распространяется по плоскости действия максимальных касательных напряжений. Аналогично предполагаем, что структурные неоднородности микронных размеров могут возникать в аморфных полимерах под действием направленных сил и деформаций. Для PDMS показано [9], что при деформировании молекулы ориентируются. При ориентации могут формироваться упорядоченные образования (из-за более высокой локальной ориентации участков цепей и более плотной их укладки) подобно тому, как возникают фибриллы при вытяжке аморфно-кристаллических полимеров. Длина начальных упорядоченных образований в аморфных полимерах, как предполагается, соответствует примерно длине вытянутой молекулы (доли микрона, микроны). Такие „аморфные фибриллы“ могут определять масштаб скачков деформации микронного уровня, разрешаемого данной методикой. В процессе деформации, как следует из опыта (рис. 2–5), из малых скачков формируются более крупные, появляются иногда сложные скачки [3,4], что указывает на эволюцию структуры, которую можно назвать „кинетической“.

Высказанные положения подтверждены в данной работе исследованием методом ДСК изменений в структуре при деформации. Полидиметилсилоксан при 300 К находится в высокоэластичном состоянии, но при охлаждении переходит в аморфно-кристаллическое (температура кристаллизации $T_m = 230$ К, а температура стеклования T_g аморфной фазы — 150 К). Оказалось, что спектры ДСК для пленок PDMS и композита, растянутых при 300 К и охлажденных ниже T_g , при повышении температуры значительно расширяются в области T_m по сравнению с подобными спектрами для недеформированных образцов (рис. 6).

У композита эффект несколько выше, и отмечается также смещение спектров деформированных образцов в сторону высоких температура на 2–3 градуса. Уширение линий ДСК дает основание считать, что деформация

полимера в высокоэластичном состоянии увеличивает дисперсию образующихся при низких температурах кристаллитов, т.е. в структуре деформированного аморфного полимера содержится большее число „зародышей“ для кристаллитов, чем в недеформированном. В наполненном полимере из-за существования пограничных с кремнием слоев число вариаций кристаллов может возрасти, поэтому линия ДСК для композита шире, чем для чистого PDMS. Следовательно, данные подтверждают предположение о появлении гетерогенности в ориентированной при деформации структуре полимера даже в высокоэластическом состоянии, когда времена релаксации малы. Данные о скачкообразной ползучести и результаты ДСК находятся в хорошем согласии: введение наполнителя увеличивает разнообразие в характеристиках скачков, и вариация кристаллов также возрастает.

Результаты доказывают, что и для аморфных полимеров подтверждается предположение о том, что гетерогенность среды является причиной скачкообразного характера ползучести. Следовательно, исследование кинетики деформации на мезоуровне дает информацию о масштабе упорядоченных образований и об их эволюции при деформировании.

Список литературы

- [1] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. ФТТ **30**, 7, 1299 (1988).
- [2] Н.Н. Песчанская, Высокомолекулярные соединения **31А**, 6, 1182 (1989).
- [3] Н.Н. Песчанская, Л.П. Мясникова, А.Б. Синани. ФТТ **33**, 10, 2948 (1991).
- [4] Н.Н. Песчанская. ФТТ **35**, 11, 3019 (1993).
- [5] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, Л.П. Мясникова, В.А. Марихин, А.Б. Синани, М.Дж. Якобс. ФТТ **38**, 8, 2582 (1996).
- [6] N.N. Peschanskaya, J. Hristova, P.N. Yakushev. Polymer **42**, 7101 (2001).
- [7] Н.Н. Песчанская. ФТТ, **43**, 8, 1418 (2001).
- [8] В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, А.Б. Лебедев, В.И. Копылов. ФТТ **42**, 6, 1034 (2000).
- [9] L. Bokobza, F. Clement, L. Monnerie, P. Lapersonne. The Wiley Polymer Networks Group Review Series. P. 321. V. 1 (1998).
- [10] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Химия, Л. (1990). 255 с.