

УДК 541.64:539.3

©1995

О ТЕМПЕРАТУРНЫХ СПЕКТРАХ СКОРОСТЕЙ МАЛЫХ ДЕФОРМАЦИЙ ПОЛИМЕРОВ

Н.Н.Песчанская, П.Н.Якушев, В.Ю.Сурова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 13 января 1995 г.)

Зависимости скорости ползучести от температуры, полученные при одном напряжении, имеют вид спектров с максимумами, которые определяют области релаксационных переходов. Показано, что деформационный метод при высокой точности измерения скорости выявляет сложное строение широких областей релаксации. Термообработка полимеров и радиационное облучение приводят к изменению в разной степени не только характеристик α -, β - и γ -переходов, но и разных составляющих одной области релаксации. Метод измерения спектров скоростей можно применять для ускоренного прогнозирования критических температур наиболее резких изменений в кинетике деформации и разрушения. Результаты исследований демонстрируют связь между молекулярной подвижностью и кинетикой деформации.

Известно, что динамика молекул при изменении температуры тела или частоты внешних полей характеризуется спектром молекулярных движений (релаксационный спектр, спектр времен релаксации). Наиболее явно релаксационные явления выражены у полимеров, поэтому именно для полимеров обнаружена и широко изучается связь между изменением молекулярной подвижности (релаксационными переходами) и «аномалиями» на температурных зависимостях динамического модуля, прочности, деформации, а также активационных характеристик деформации [1-6]. Так, в [2,3] было показано, что деформации ползучести полимеров в момент разрушения для одной и той же долговечности при повышении температуры возрастает немонотонно; температуры резкого изменения деформации (и прочности) соответствуют температурам изменения интенсивности молекулярного движения (по спектрам ЯМР). Был сделан вывод о том, что повышение интенсивности высокочастотных движений, например, боковых групп в молекуле полимера увеличивает подвижность основной цепи, что сказывается на деформационной способности полимера. В дальнейшем в [4] спектр внутреннего трения (ВТ) был использован для расчета зависимости предела текучести полимеров от температуры, а в [3,5] показано влияние релаксационных переходов на кинетические параметры деформации.

Обширные фундаментальные исследования с разными подходами к объяснению природы релаксационных областей обобщены в [7-9]. В

настоящее время установлено, что не только область стеклования (α -переход) характеризуется резким изменением механических свойств, но и вторичные, низкотемпературные, β -, γ -переходы ответственны за изменения в различных физических и механических процессах, в том числе и за хрупкое разрушение — наиболее важное для прикладных задач явление.

При прогнозировании температур, критических для механических свойств, применение разных видов полей и частот воздействия (методы ЯМР, ВТ, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и др.), разная чувствительность методик к одинаковым типам движений создают дополнительные трудности в вопросах частотных соответствий. С этой точки зрения наиболее предпочтительным следует считать метод определения областей релаксации, близкий по способу и времени воздействия на материал к реальным механическим испытаниям.

В [10–12] показано, что ползучесть материалов можно использовать в качестве самостоятельного метода спектроскопии для определения температурных областей дисперсий (релаксаций) в подвижности структуры, увеличив точность измерения скорости деформации. Существование такой возможности наглядно демонстрирует обусловленность макроскопических процессов (деформация) явлениями молекулярного уровня.

В данной работе приведены спектры скоростей малых деформаций для разных полимеров и их модификаций и обсуждаются строение и особенности областей релаксаций.

1. Методика

Исследованы аморфно-кристаллические полимеры (полиамид-6 (поликапролактан) и политетрафторэтилен (ПТФЭ)) и аморфные (полиметилметакрилат (ПММА), поливинилбутираль (ПВБ), полиэфирная смола). Образцы диаметром 3 мм и высотой 6 мм испытывали в режиме ползучести при сжатии, прерывая опыт при малых деформациях, т.е. минимальных искажениях структуры [10,11].

Схема опыта следующая: образец охлаждается до заданной температуры, нагружается относительно малой нагрузкой (напряжение $\sigma \leq 0.2\sigma_r$ при 20°C), записывается деформация ползучести примерно в течение минуты, образец разгружается, нагревается до следующей температуры, снова нагружается той же нагрузкой и т.д. Условия измерения скорости (определенные время измерения или деформация) выбираются одинаковыми при всех температурах, а опыт проводится, начиная с низких температур, что обеспечивает наименьшие искажения структуры. Вид нагружения не имеет принципиального значения при малых напряжениях, но сжатие предпочтительнее.

Деформацию во времени, не записывая с помощью лазерного интерферометра и самописца, скорость определяли по частоте биений на интерферограмме [3,6,10]. Одно биение соответствует приращению деформации на 0.3 μm , т.е. скорость в определенный момент можно измерить при приращении деформации на 0.15 μm , что составляет в данном случае 0.0025%.

На температурных зависимостях скорости ползучести, измеренных в указанном режиме, обнаружены максимумы, определяющие области повышенной подвижности в структуре, т.е. существует спектр скоростей деформации. Пики скоростей соответствуют тем областям температур, в которых ранее наблюдались резкие изменения прочности, больших деформаций в момент разрушения и активационных параметров [2-6]. Как показали сопоставления с частотными характеристиками переходов, полученных другими методами, спектры скоростей соответствуют низким частотам $10^{-1}-10^{-3}$ Hz [3,12], которые определяются как частоты корреляции по времени измерения скорости (секунды, минуты) после нагружения. Известно, что при одной и той же температуре существуют взаимосвязанные движения частей молекул разной частоты, поэтому формальное соответствие может наблюдаться между переходами, относящимися к низким частотам колебаний определенных кинетических единиц и к высоким частотам более мелкомасштабных движений. Такое соответствие наблюдалось между низкочастотными деформационными зависимостями и высокочастотной кривой ЯМР [2].

Приемы, используемые при получении спектра скоростей, присутствуют и в термомеханическом методе, и в методе ВТ, но часто спектр скоростей обнаруживает более детальное строение широких областей релаксации, чем метод ВТ, и большее разрешение относительно вторичных переходов по сравнению с термомеханическим методом. Простота и достаточно высокое разрешение, соответствующее особенностям механических закономерностей, делают метод спектров скоростей наиболее удобным для прогнозирования температурных переходов, важных для процессов деформации и разрушения.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведен спектр скоростей для ПТФЭ, который относится к аморфно-кристаллическим полимерам. Вопрос о температуре стеклования (T_g) в аморфно-кристаллических структурах остается спорным. Есть мнение, что стеклование ПТФЭ происходит вблизи -150°C ,

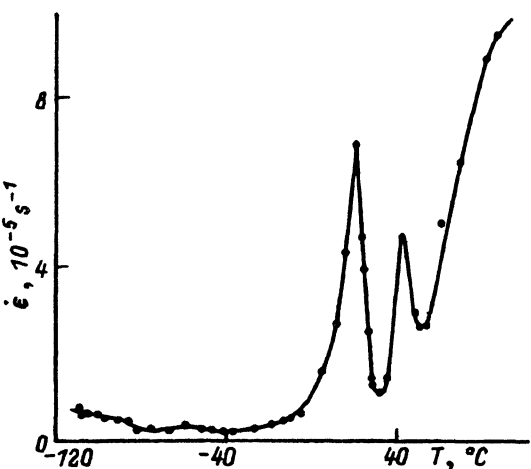


Рис. 1. Зависимость скорости ползучести от температуры (спектр скоростей) для ПТФЭ.
 $\sigma = \pm 2$ МПа, время измерения скорости $t = 3$ с.

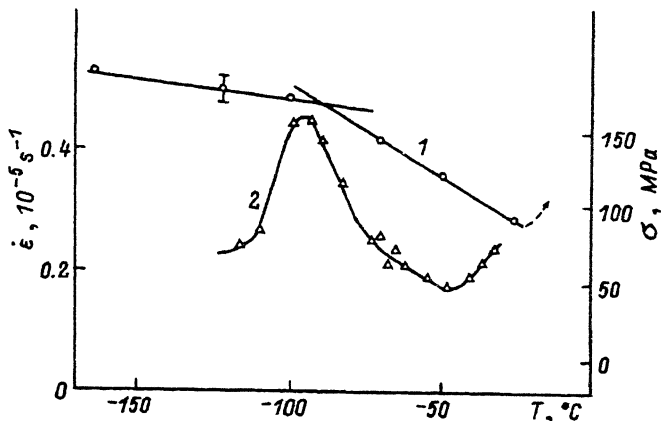


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения от температуры при долговечности 30 с (1) и спектр скоростей при $\sigma = 28$ МПа и $t = 30$ с (2) для ПВБ.

и тогда максимумы на спектре (рис. 1) относятся к высокоэластическому состоянию аморфной фазы, кроме пика при $+20^\circ\text{C}$, который в литературе идентифицирован как полиморфное превращение в кристаллической фазе ПТФЭ [13]. Температура $+20^\circ\text{C}$ может рассматриваться как реперная точка для проверки возможностей данной методики. Таким образом, нахождение фазовых и релаксационных переходов выше температуры стеклования не представляет трудностей.

В прикладном плане интересна температурная область вторичных переходов, связанная с хрупким разрушением нагруженных материалов. Вторичные переходы являются причиной значительных изменений в ходе деформационных и прочностных закономерностей [2,3,6], поэтому экстраполяция зависимостей, полученных для узкого интервала температур, на более далекие области приводит к ошибкам. На рис. 2 для ПВБ показаны изменение наклона зависимости прочности от температуры и максимум на спектре скоростей, по которому можно прогнозировать температуру изменения степени хрупкости [3]. Подобные соответствия приведены в [10,11] и для других материалов. Спектры скоростей малых деформаций отражают неоднородность в подвижности исходной структуры и указывают температуры областей релаксации. Отметим, что изменения в прочности обычно соответствуют числу и температурам широких областей релаксации. Общепринятая точность измерения прочности недостаточна, чтобы проследить связь с множественными переходами, которые выявляются прецизионными методами [13-15].

Спектры скоростей некоторых полимеров, особенно сетчатых структур, также имеют множественные слабые максимумы, похожие на случайный разброс (рис. 3). Повторяемость числа релаксаций на спектрах, полученных при разных напряжениях, указывает на то, что множественность переходов отражает сложное химическое строение и структурную неоднородность полиэфирной смолы.

Замечено, что многочисленные слабые области релаксации в спектре скоростей соответствуют обычно большому разбросу значений прочности и долговечности материала.

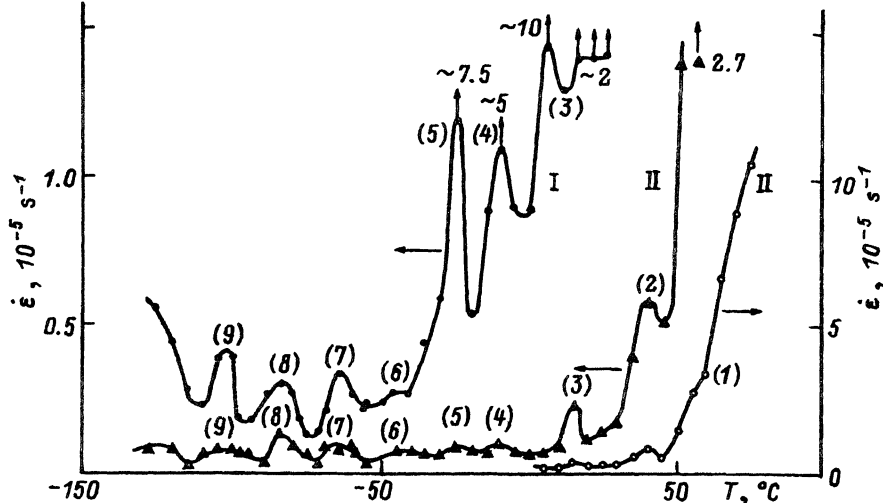


Рис. 3. Спектры скоростей для полиэфирной смолы, содержащей 1% отвердителя при $\sigma = 30$ (I) и 5 МПа (II).

Цифры без скобок — значения скоростей в максимумах. Цифры в скобках — нумерация максимумов.

Исследования показали, что ползучесть, которую можно рассматривать как процесс самоорганизации структуры, реагирует на самые различные внешние воздействия. Видоизменения полимерной структуры и подвижности молекул вследствие облучения, пластификации, термообработки отражаются также и на температуре, и на высоте максимумов спектра скоростей. Сравнение спектров разных модификаций полимера дает возможность указать температурную область наибольших изменений в механических свойствах. Приведем некоторые примеры.

Одним из действенных способов изменения степени равновесности структуры является термообработка. Принято считать, что отжиг, т.е. медленное охлаждение материала после нагрева и выдержки при $T > T_g$, формирует более стабильную, упорядоченную и более пластичную структуру, чем закалка, т.е. резкое охлаждение. Однако сам факт существования спектров и анализ результатов опытов доказывают, что одни и те же структурные изменения в разной степени отражаются на свойствах полимера в разных областях релаксации [11].

Значительные изменения в пластичности закалка и отжиг (а также пластификация и степень отверждения) вызывают в области α - и β -переходов, а в γ -переходе изменяется обычно только высота максимума скорости. Для примера на рис. 4 приведены спектры для полиамида-6 исходного и после длительного отжига. Известно [8,9], что у полиамида-6 наблюдаются области потерь вблизи -50°C и при $60-80^\circ\text{C}$, которые относят к β -переходу и α -переходу соответственно. Из рис. 4 видно, что в низкотемпературной области (β -переход) у отожженного образца высота пиков увеличилась, хотя температурные сдвиги незначительны. В области II (α -переход) отжиг приводит к уменьшению скорости, т.е. числа кинетических единиц, и к некоторому расширению области α -релаксации. Резкое повышение скорости в области температур выше 100°C соответствует, по литературным данным, молекулярной подвижности в межкристаллитной фазе.

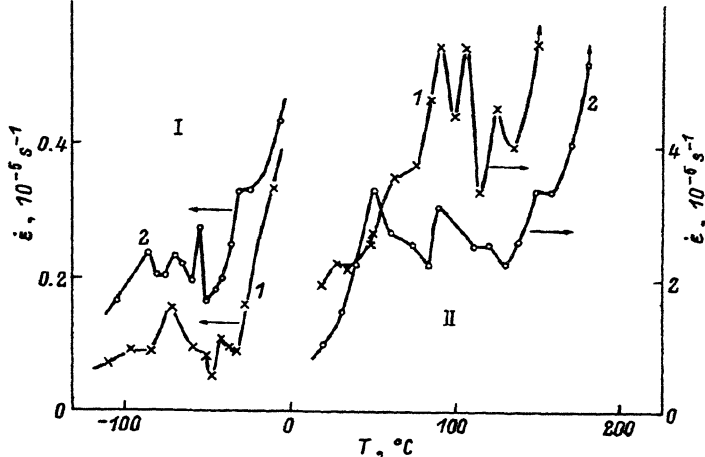


Рис. 4. Спектры скоростей поликапролактама.

1 — исходный образец, 2 — образец после отжига при 135°C в течение 20 ч. σ (МПа): I — 3; II — 5,5, I, II — $t = 30$ с.

На рис. 5 показано влияние отжига на скорость микропластичности в области γ -перехода для ПММА. Термообработка не изменяет температуры пика скорости, но после отжига полимер становится менее хрупким. Отметим, что результаты исследований долговечности ПММА соответствуют предположениям, следующим из спектров. Действительно, температура -100°C соответствует предельной хрупкости ПММА, а отжиг приводит к более явно выраженной зависимости времени жизни полимера от напряжения и к меньшему разбросу данных.

Рассмотрим влияние термообработки на определяемую разными методами область β -релаксации поликарбоната (ПК) вблизи -100°C , которая обеспечивает материалу пластичность даже при низких температурах.

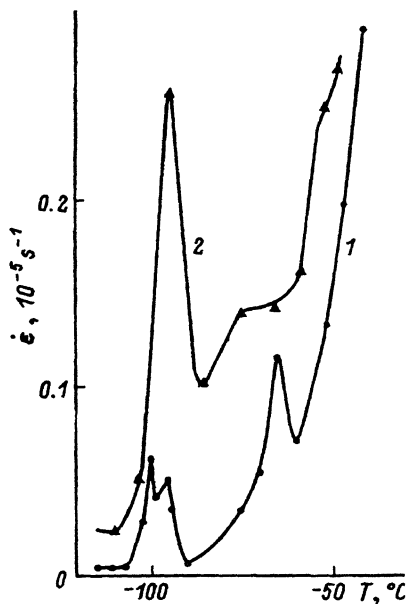


Рис. 5. Спектры скоростей ПММА при $\sigma = 12$ МПа, $t = 10$ с.

1 — закалка от 130°C до температуры жидкого азота (-196°C), 2 — отжиг в течение 2 ч при 130°C и охлаждение с печью.

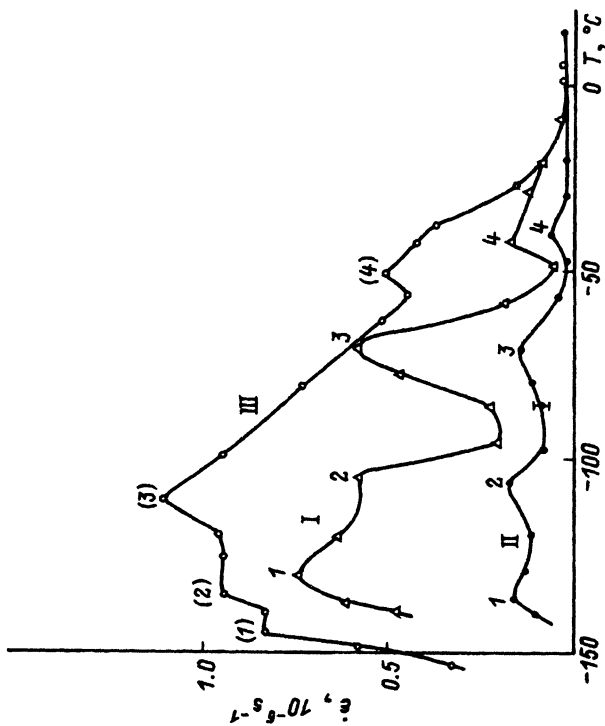


Рис. 6. Спектры скоростей поликарбоната, $\sigma = 31$ МПа.
 I — время измерения скорости после нагружения $t = 150$ s, II —
 измерения скорости $t = 150$ s, III — термоциклирование от $+20$ до
 -196°C 10 раз; $t = 15$ s. Цифры 1-4 — нумерация максимумов.

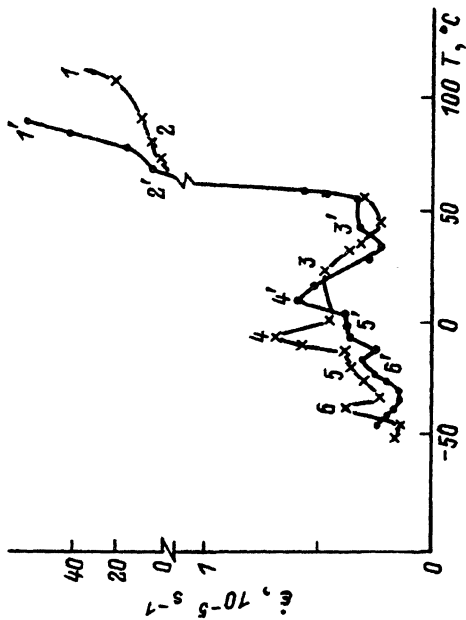


Рис. 7. Спектры скоростей ПММА, отожженного в
 вакууме (1-6), и после облучения в вакууме дозой
 500 kGy (1'-6'); $\sigma = 10$ МПа.
 Образец (1'÷6') разрушился при 90°C , $\sigma = 10$ МПа.

Спектр скоростей ПК имеет четыре составляющие в указанной области диссипации энергии. На рис. 6 показаны два спектра для исходного ПК, полученные при разных временах измерения для демонстрации повторяемости числа и температур пиков. Там же приведен спектр, полученный после циклической закалки образца (от -196 до $+20^\circ\text{C}$). На примере ПК хорошо видна разная реакция составляющих области релаксации на термообработку.

Известно, что на механические свойства полимеров большое влияние оказывает радиационное излучение [16]. Например, γ -излучение вызывает деструкцию молекул ПММА [16,17], а облучение дозой выше 100 kGy резко увеличивает трещинообразование в полимере [18].

Физическая природа разрушения и деформации различна, но эти процессы взаимосвязаны, поэтому можно ожидать, что деструкция проявится и в спектре скоростей малых деформаций. Действительно, из рис. 7 видно, что спектр, относящийся к облученному ПММА, смещен в сторону высоких температур относительно спектра для исходного образца, что соответствует повышению хрупкости после облучения.

Можно лишь высказать предположения о причине разной реакции областей релаксации на одно и то же видоизменение в структуре, поскольку вопрос о природе релаксационных переходов не имеет однозначного решения, несмотря на активное его изучение.

Например, подробные исследования последних лет [8,9] позволяют авторам соотнести область стеклообразного состояния, предшествующую высокоэластичности (β -переход), с движением частей молекул, соизмеримых с сегментом Куна, или статистическим сегментом, данного полимера, значение которого (несколько мономерных звеньев, у некоторых полимеров — десять, двадцать) определяется для растворов полимеров, т.е. при слабом взаимодействии молекул.

Из [8,9] следует, что активационные объемы молекулярного движения и активационные объемы ползучести соизмеримы в данной области релаксации, и, следовательно, в β -переходе ползучесть связана с движением статистического сегмента. Тогда можно предположить, что в стеклообразном полимере существуют локальные области структуры, где молекулы слабо связаны между собой. Область высокоэластичности авторы [8,9] также связывают с сегментами Куна, но с их кооперативным движением (3–5 сегментов). Низкотемпературный переход обусловлен, вероятно, поворотными движениями звеньев цепи [9], когда изгибные и трансляционные перемещения сегментов имеют большие времена релаксации и проявляются слабо.

Исходя из вышеприведенных представлений, можно рассмотреть влияние, например, отжига на способность к деформации следующим образом: полиамид-6 — аморфно-кристаллическая структура, и поэтому при отжиге часть сегментов, участвовавших в кооперативном движении, может перейти в кристаллическую фазу, что вызовет уменьшение скорости в области II (рис. 4); возрастание скорости после отжига при низких температурах можно объяснить (рис. 4) тем же обстоятельством: переход части сегментов из упорядоченной аморфной фазы в кристаллическую делает аморфную фазу менее плотной, а сегменты — более подвижными, что способствует повышению скорости ползучести.

Если γ -переход в аморфной структуре (рис. 5) отнести к поворотным (либрационным) движениям атомных групп основной цепи, то по-

Повышение скорости после отжига в данном случае можно представить как увеличение числа молекул, способных только на либрационные смещения вследствие образования упорядоченной укладки частей молекул. Возможно и более простое объяснение: при более плотной укладке цепей увеличивается подвижность свободных концов молекул с неплотной упаковкой в локальных объемах, что обеспечивает микроползучесть и вязкоупругую деформацию при низких температурах.

Итак, можно сделать основные выводы, касающиеся спектров скоростей.

1) Процесс ползучести отражает температурные изменения подвижности молекулярной структуры и может быть использован как самостоятельный метод спектроскопии для определения температурных низкочастотных областей релаксации.

2) Спектр скоростей малых деформаций ползучести является удобным методом ускоренного определения критических температур наиболее резкого изменения характеристик кинетики деформации и разрушения. Построив спектр скоростей в широкой области температур, можно прогнозировать число и температуры релаксационных переходов, не прибегая к другим спектроскопическим методам, используя данные, полученные на той же установке, где исследуется ползучесть или долговечность.

3) Сравнивая спектры ряда модификаций данного полимера, можно прогнозировать степень изменения свойств в разных областях температур и выбирать оптимальные условия применения для разных видоизменений данного полимера.

Список литературы

- [1] Boyer R.F. *Polymer Eng. Sci.* **8**, 3, 161 (1968).
- [2] Егоров Е.А., Песчанская Н.Н., Степанов В.А. *ФТТ* **11**, 5, 1325 (1969).
- [3] Степанов В.А., Песчанская Н.Н., Шпейзман В.В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л. (1984). 245 с.
- [4] Синани А.Б., Степанов В.А. *Механика композит. материалов*, **1**, 109 (1981).
- [5] Берштейн В.А., Песчанская Н.Н., Синани А.Б., Степанов В.А. *ФТТ* **22**, 3, 767 (1980).
- [6] Peschanskaya N.N., Yakushev P.N., Sinani A.B., Bershtein V.A. *Thermochim. Acta* **238**, 429 (1994).
- [7] Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М. (1992). 384 с.
- [8] Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л. (1990). 254 с.
- [9] Bershtein V.A., Ryzhov V.A. *Adv. Polymer Sci.* **114**, 43 (1994).
- [10] Песчанская Н.Н., Якушев П.Н., Степанов В.А. *ФТТ* **26**, 4, 1202 (1984).
- [11] Песчанская Н.Н., Якушев П.Н., Христова Ю., Топлийска А. **9**, 1493 (1993).
- [12] Yakushev P.N., Peschanskaya N.N., Shpeizman V.V. *Intern. J. Polym. Mater.* **20**, 245 (1993).
- [13] Перепечко И.И. Свойства полимеров при низких температурах. М. (1977). 272 с.
- [14] Зеленов Ю.В., Ивановский В.А. *Высокомолекуляр. соединения Б* **28**, 11, 813 (1986).
- [15] Бартенев Г.М., Френкель С.Я. *Физика полимеров*. Л. (1990). 302 с.
- [16] Неверов А.Н., Жердѣв Ю.В. *Радиационная химия полимеров*. М. (1966). С. 356-363.
- [17] Смолянский А.С., Соколов А.П., Тарабан В.Б., Жданов Г.С., Клишпонт Э.Р., Милинчук В.К. *Высокомолекуляр. соединения А* **33**, 12, 2555 (1991).
- [18] Песчанская Н.Н., Смолянский А.С., Суrowова В.Ю. *Высокомолекуляр. соединения Б* **34**, 12, 3 (1992).