

Скачкообразная деформация твердых аморфных полимеров

© Н.Н. Песчанская

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

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

(Поступила в Редакцию 6 декабря 2000 г.

В окончательной редакции 18 декабря 2000 г.)

Изучалось изменение кинетики ступенчатой деформации твердых тел в зависимости от морфологических факторов. Колебания скорости ползучести на микронных приращениях деформации, отражающие ступенчатый характер процесса, исследуются по интерферограмме. Показано, что пластификация полиметилметакрилата дибутилфталатом приводит к уменьшению резкости скачков, тогда как высота их изменяется слабо. Результаты объясняются представлениями о "сетчатой" структуре аморфных полимеров. Данные подтверждают общность явления скачков как способа развития деформации разных твердых тел. Скачки отражают кооперативный характер движения кинетических единиц, а закономерное изменение характеристик скачков соответствует определению ползучести как процесса самоорганизации структуры.

Ступенчатая, или скачкообразная, деформация известна давно, но вначале она рассматривалась как исключительное явление или даже как методическая погрешность. Впоследствии наиболее детально изучается образование резких локализованных полос сдвига при деформировании кристаллов и металлов при гелиевых температурах [1,2]. К скачкообразным процессам нужно отнести и резкие сужения образцов при растяжении (или утолщении при сжатии), которые получили название "шейка" [3,4]. Упомянутые локализованные деформации соответствуют приращению длины образца на миллиметры или десятые доли миллиметра и наблюдаются в виде спадов напряжений на кривой деформирования при активном нагружении с постоянной скоростью.

В настоящее время в литературе утвердились положения об уровнях структуры и деформации и о структурных уровнях деформации [5], общие для разных тел. Главными признаками структуры и деформации реальных тел в числе других являются гетерогенность, неоднородность и локализация. Локализация деформации отражает скачкообразную форму ее развития на разных уровнях: зарождение и перемещение дислокаций (линии и полосы скольжения) в кристаллах; у полимеров, особенно при растяжении пленок, видны трещины "серебра" (линии и полосы сдвига под углом 45° к оси образца). В теориях для описания деформации твердых тел, в том числе полимеров, также используют образы локальных дефектов в виде дислокаций и дисклинаций [6]. Согласно современным представлениям, ползучесть твердых тел под действием постоянной нагрузки является процессом самоорганизации структуры, а макродеформация обеспечивается микродеформациями более глубоких уровней. Тем не менее привычные способы записи ползучести нивелируют гетерогенность структуры и локализацию деформации, выявляемые другими методами, и утверждают представление о монотонном процессе с плавно изменяющейся скоростью, которая изучается как средняя величина на случайных отрезках деформации макроуровня. Указанное противоречие удастся устранить, увеличив

вая разрешение метода измерения скорости. Применение интерферометра в схеме записи ползучести материалов позволило изучать кинетику (скорость) процесса на приращениях деформации, начиная с долей микрона, т.е. на более глубоком, на мезоуровне деформации и структуры, и выявить немонотонное изменение скорости (скачки деформации) как общий характерный признак процесса [7–13].

Уже в первой работе [8] было сделано предположение о том, что скачкообразная деформация возникает из-за существования сильных и слабых взаимодействий между молекулами полимера, которые преодолеваются в деформационных актах, а масштаб скачков зависит от размера типичных для данного уровня упорядоченных образований. Корреляции [8–10] и опыты на модельных волокнах и пленках [11–13] полиэтилена фибриллярного строения подтверждают это предположение. Поскольку скачки ползучести характерны и для аморфных полимеров, необходимо предполагать в них присутствие упорядоченных структурных образований микронного масштаба. Как известно, сведения о морфологии аморфных сред противоречивы, но общепризнанными можно считать представления о сетчатой структуре аморфных полимеров, образованной "физическими узлами" между участками соседних цепей. В настоящее время принято считать физическими узлами не только сильные одиночные взаимодействия (водородные, полярные), но и регулярную укладку частей соседних молекул, которая может иметь флуктуационную природу [14]. Преодоление сопротивления узлов соответствует низкой скорости в скачке, а скольжение молекул в междоузлиях — более высокой, т.е. предполагается, что высота скачков деформации равна примерно расстоянию между сильными узлами. Вопрос о связи между характеристиками скачков ползучести и морфологическими параметрами только начинает изучаться, и сложность его особенно очевидна в применении к аморфным полимерам, поэтому исследование кинетики малых деформаций полимерных материалов с различной химической и надмолекулярной

структурами, а также различного состава необходимо для понимания природы кооперативных, скачкообразных, актов деформации. Одним из самых действенных способов изменения деформационных свойств полимеров является пластификация, т. е. введение молекул низкомолекулярных веществ в полимер. Молекулы пластификатора обычно повышают молекулярную подвижность в полимере, уменьшают температуру стеклования и увеличивают пластичность материала.

В данной работе рассматривается влияние пластификации на скачкообразную деформацию полиметилметакрилата.

1. Образцы и методика

Исследовалась ползучесть при сжатии образцов диаметром 2 мм и высотой 6 мм из полиметилметакрилата (ПММА), исходного и пластифицированного дибутилфталатом (ДБФ). Содержание ДБФ составляло около 30 wt.%. При изучении собственно деформации более предпочтительным является сжатие, поскольку растяжение вызывает образование классических трещин, что усложняет анализ скачкообразной деформации.

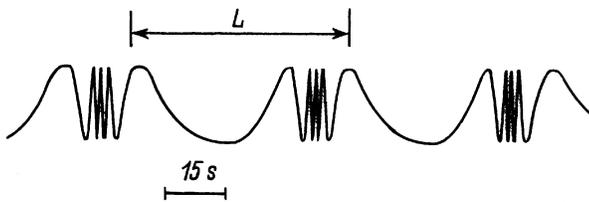


Рис. 1. Пример интерферограммы скачкообразной ползучести ПММА. Одно биение равно приращению деформации на $0.3 \mu\text{m}$, скорость деформации пропорциональна частоте биений. Период изменения скорости соответствует высоте скачка деформации (здесь $L = 1.5 \mu\text{m}$), а отношение максимальной скорости к минимальной в пределах периода — резкости скачка (h).

Деформация в процессе ползучести регистрировалась в помощью лазерного интерферометра [7], одно из зеркал которого жестко связано с подвижным захватом и отслеживает деформацию образца. Интерферометрический способ записи процесса в виде биений (рис. 1) дает возможность более детального анализа скорости ползучести по частоте сигнала. Каждое биение на рис. 1 соответствует приращению деформации на $0.3 \mu\text{m}$. Относительная скорость деформации определяется по формуле $\dot{\varepsilon} = \lambda\nu/2l_0$, где $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ — длина волны лазера, ν — частота биений на интерферограмме, l_0 — длина образца.

Наименьшая деформация, на базе которой с достаточно большой точностью ($\sim 1\%$) можно определить скорость, равна половине биения ($0.15 \mu\text{m}$), что при длине образца 6 мм составляет 0.0025%. На рис. 1 показан пример периодического изменения частоты биений, т. е. скорости ползучести для ПММА. Поскольку

периодичность скорости не всегда так явно выражена, обычно исследовали немонотонность скорости, измеряя ее на последовательных приращениях деформации на $0.3 \mu\text{m}$ в пределах произвольных отрезков разных временных стадий ползучести. Затем строили зависимость скорости последовательных приращений на $0.3 \mu\text{m}$ от их числа. Подобные построения показали неслучайный характер разброса скорости [8]. Колебания скорости около среднего значения соответствуют скачкам деформации: период колебания L — это высота скачка деформации, а отношение максимальной скорости к минимальной в периоде того же колебания характеризует резкость скачка деформации $h = \dot{\varepsilon}_{\text{max}}/\dot{\varepsilon}_{\text{min}}$ [8–13]. Обычно значения L и h усредняются по нескольким колебаниям скорости.

2. Результаты и обсуждение

Под действием постоянного напряжения деформация ε протекает вначале с убывающей скоростью $\dot{\varepsilon}$, а после достижения определенного значения ε_y (предел текучести) скорость проходит через минимум и начинает возрастать (рис. 2). До ε_y пластические сдвиги происходят в локальных микрообъемах, не взаимодействующих между собой, и деформация макроуровня обратима во времени. Вблизи ε_y появляются линии сдвига под углом 45° к оси образца, из которых формируется резкая макроскопическая локализация деформации в виде сужения при растяжении и утолщения или изгиба (макросдвиг) образца при сжатии, и начинается процесс необратимой деформации и перестройки исходной структуры, который в основном связан с перемещением границ локализации по длине образца. Необратимое изменение формы образца соответствует росту относительной скорости и ориентации структуры полимера на разных уровнях.

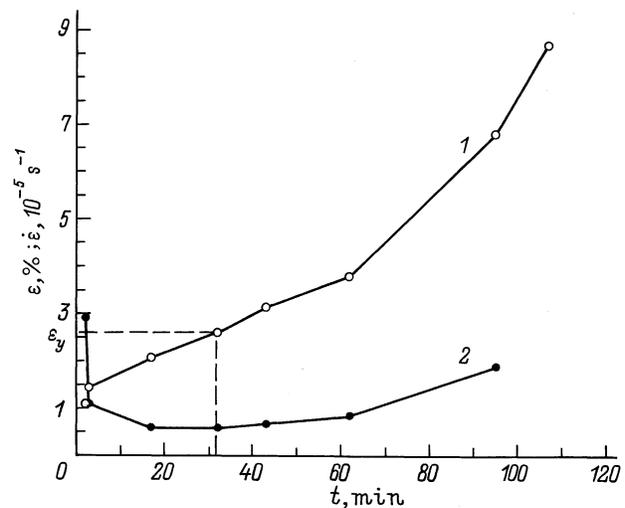


Рис. 2. Зависимости деформации от времени (1) и средней скорости ползучести от деформации (2) для ПММА + ДБФ при напряжении $\sigma = 13.3 \text{ МПа}$. Минимум скорости соответствует деформации 2.6%.

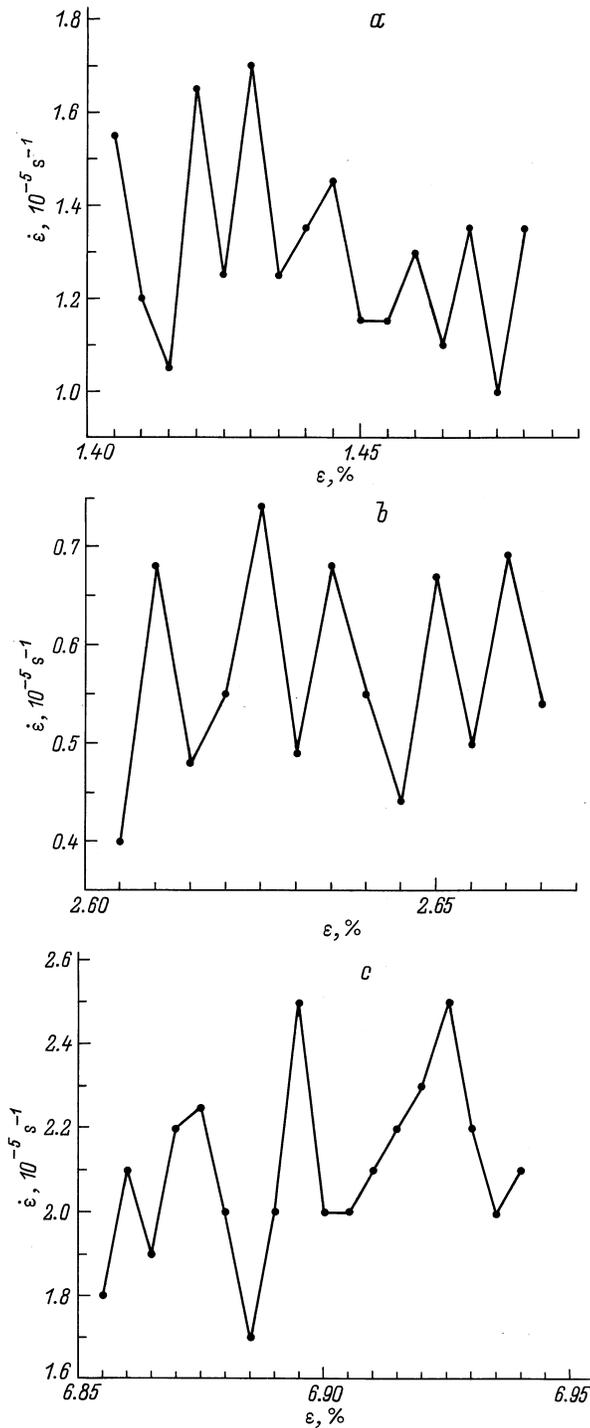


Рис. 3. Изменения скорости на последовательных приращениях деформации на $0.3 \mu\text{m}$ в разных "точках" кривой ползучести ПММА + ДБФ. $\sigma = 13.3 \text{ МПа}$. Средние параметры скачков $L, \mu\text{m}$ и h : *a* — 0.75 и 1.25, *b* — 0.75 и 1.6, *c* — 1.2 и 1.25.

Микронные скачки деформации у аморфных полимеров появляются уже на первой стадии (до ε_y), а затем происходит формирование более резких и крупномасштабных скачков, иногда сложного строения [8–13]. Пред-

полагается, что параметры скачков начальной стадии более определенно отражают неоднородность в начальной укладке молекулярных цепей, и поэтому обычно корреляция между параметрами структуры и скачков рассматривались в характерной точке ε_y неустойчивого равновесия исходной структуры.

Рассмотрим изменения в характеристиках скачков вблизи ε_y для ПММА с ДБФ, а затем сравним данные с результатами для ПММА в подобной области деформаций. На рис. 2 показана кривая ползучести $\varepsilon(t)$, точка перегиба которой более четко определяется из зависимости $\dot{\varepsilon}(\varepsilon)$. Из рис. 2 следует, что предел текучести пластифицированного полиметилметакрилата равен примерно 2.6%, тогда как чистый полиметилметакрилат при 20°C становится пластичным, когда деформация превышает 10% [15]. Отметим, что особая точка ε_y зависит от скорости ползучести (от напряжения), но слабо изменяется в пределах деформации $\Delta\varepsilon = 0.5\%$ при данной температуре.

На рис. 3 показаны колебания скорости при разных деформациях для ПММА + ДБФ, которые более четко выражены вблизи особой точки — 2.6%, соответствующей минимуму скорости (рис. 2). Из построений, подобных приведенным на рис. 3, ранее вычислены средние значения L и h для ПММА. Сравнение величин L и h для двух материалов (рис. 4, 5) показало, что высоты скачков L пластифицированного и непластифицированного ПММА практически одинаковы на начальной стадии деформации, а резкость скачков h в точках ε_y , разных для данных полимеров, проходит через максимумы, высоты которых отличаются в 3 раза.

Ранее было высказано и подтверждено на модельных полимерах предположение о соответствии между масштабом скачков и размерами упорядоченных образований (фибрилл) в направлении действия силы [11–13]. Найденные корреляции имеют много общего с волновой теорией пластичности, в которой длина пластических волн сопоставляется с размером зерен в металлах [16]. Труднее объяснить присутствие и масштаб скачков в аморфных телах, где не наблюдается четко выраженных структурных образований, и поэтому представления о них противоречивы и неоднозначны. Однако из опытов точно известно, что скачки деформации микронного масштаба соответствуют перемещению границы макроскопической полосы сдвига с высокоориентированной структурой. Следовательно, можно предполагать, что в аморфных полимерах под действием направленных сил и деформаций участки полимерных цепей ориентируются при сдвигах по плоскостям действия максимальных касательных напряжений (под углом 45° к оси образца). При этом локальная ориентация молекул может быть во много раз больше средней, определяемой приборами. При деформировании могут возникнуть упорядоченные образования типа фибрилл, в которых молекулы ориентированы в плоскостях сдвига. Электронные снимки деформированных аморфных полимеров указывают на

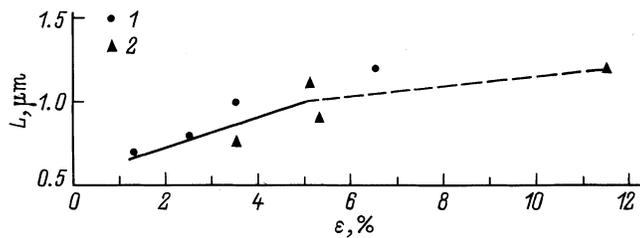


Рис. 4. Периоды скорости (L) на начальной стадии ползучести для ПММА + ДБФ (1) и ПММА (2). $\sigma = 13.3$ (1) и 70 МПа (2).

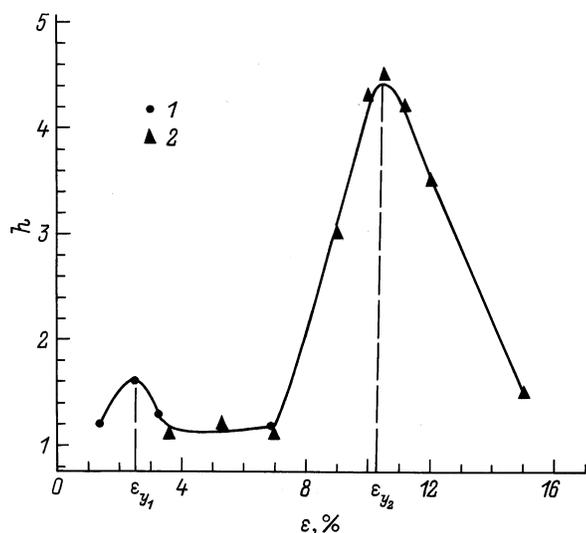


Рис. 5. Деформационные зависимости резкости скачков h вблизи пределов текучести для ПММА + ДБФ (1) и ПММА (2). $\sigma = 13.3$ (1) и 70 МПа (2).

возникновение неоднородной ориентированной структуры [3]. Таким образом, предположение о том, что сама деформация организует структуру, определяющую размеры скачка, имеет основания. Длина упорядоченных образований в аморфных полимерах может определяться длиной ориентирующихся при деформации молекул (длины молекул составляют доли микрона и микроны). Здесь уместно вспомнить о дислокационных моделях деформации, которые вначале применялись к структурам с дальним порядком. Затем в [17,18] были развиты представления о возникновении неустойчивости в виде дислокационной петли скольжения, которая распространяется по сечению образца под действием касательных напряжений, и дислокационные модели стали применяться и к аморфным полимерам [19]. Учитывая общность явления скачкообразных перемещений в неоднородных средах, следует предполагать скачкообразный характер движения отдельных дислокаций и их ансамблей.

Данные, приведенные на рис. 4, соответствуют высказанному. Действительно, если микронный уровень скачков, наблюдаемый на начальной стадии ползучести, обусловлен длинами вытянутых молекул, то значение

скачков не должно изменяться при пластификации, не влияющей на размеры молекул полимера, что и подтверждается опытом.

Совсем по-другому сказывается введение пластификатора на характеристике неоднородности скорости в скачках (h). На рис. 5 видно, что у пластифицированного ПММА значение h с точки ε_y значительно ниже, чем у исходного. Этот результат также соответствует модели скачкообразного движения из-за неоднородности межмолекулярных взаимодействий, обсуждаемой в начале статьи. Введение пластификатора, как известно, увеличивает молекулярную подвижность в среде полимера, в том числе из-за уменьшения взаимодействий между группами атомов соседних молекул. В [13] показано, что величины h разных полимеров пропорциональны неоднородности межмолекулярных потенциалов, свойственной этим полимерам. Внедрение пластификатора увеличивает расстояния между молекулами полимера и может резко уменьшить наиболее сильные когезионные связи, которые при деформационных сдвигах играют роль стопоров. Уменьшение степени неоднородности потенциальных барьеров в сдвиговом акте сокращает различие в скоростях в пределах скачков, т.е. резкость скачков (h) уменьшается (рис. 5). Таким образом, изменение в скачкообразной ползучести при модификации полимера объяснимо в рамках традиционных знаний о строении и кинетике деформации аморфных полимеров.

С другой стороны, явление ступенчатой ползучести имеет все признаки процесса самоорганизации структуры [20]: самопроизвольное регулярное поведение в сложной системе как результат развития неустойчивостей; образование порядка из беспорядка связано с коллективным движением подсистем, выраженным скачками деформации. Хакен, один из основателей синергетики, определяя структуру как "когерентное" поведение большого числа частиц. Скачки деформации по определению отражают кооперативное ("когерентное") поведение молекул, и, следовательно, необходимо признать организацию при деформировании упорядоченных образований, закономерно развивающихся под действием постоянного напряжения. Для аморфных полимеров правильнее было бы говорить о "кинетической структуре", которая проявляется в процессе ползучести в виде скачков. Отметим, что возникновение коллективных перемещений подтверждает положение [21] о существовании "пачек" в аморфных полимерах, а также современные представления о наноструктурах [22]. Наноструктуры могут быть "зародышами" для образования более крупных "кинетических структур", в частности микронных скачков деформации.

Список литературы

- [1] В.И. Старцев, В.Я. Ильичев, В.В. Пустовалов. Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах. Металлургия, М. (1975). 318 с.
- [2] В.В. Шпейсман, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, А.Б. Лебедев, В.И. Копылов. ФТТ 42, 6, 1034 (2000).

- [3] А.А. Аскадский. Деформация полимеров. Химия, М. (1973). 448 с.
- [4] В.И. Бекичев. Высокомолекуляр. соединения **16А**, 8, 1745 (1974).
- [5] В.А. Лихачев, В.Г. Малинин. Изв. вузов. Физика **2**, 121 (1990).
- [6] N.A. Pertsev. Progr. Colloid. Polym. Sci. **92**, 52 (1992).
- [7] Н.Н. Песчанская, Г.С. Пугачев, П.Н. Якушев. Механика полимеров **2**, 357 (1977).
- [8] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. ФТТ **30**, 7, 1299 (1988).
- [9] Н.Н. Песчанская. Высокомолекуляр. соединения **31А**, 6, 1182 (1989).
- [10] Н.Н. Песчанская. ФТТ **35**, 11, 3019 (1993).
- [11] Н.Н. Песчанская, Л.П. Мясникова, А.Б. Синани. ФТТ **33**, 10, 2948 (1991).
- [12] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, Л.П. Мясникова, В.А. Марихин, А.Б. Синани, М.Дж.Н. Якобс. ФТТ **38**, 8, 2582 (1996).
- [13] Н.Н. Песчанская. Докт. дис. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПб (1999). 113 с.
- [14] Г.М. Бартенев, А.Г. Бартенева. Релаксационные свойства полимеров. Химия, М. (1992). 382 с.
- [15] Н.Н. Песчанская, В.Ю. Суворова, П.Н. Якушев. ФТТ **34**, 7, 2111 (1992).
- [16] В.Е. Панин, Л.Б. Зуев, В.И. Данилов, Н.М. Мних. ДАН СССР **308**, 6, 1375 (1989).
- [17] A.S. Argon. Phil. Mag. **26**, 5, 1121 (1972).
- [18] P.V. Bowden, S. Raha. Phil. Mag. **29**, 1, 149 (1974).
- [19] А.Б. Синани, Н.Н. Песчанская, В.А. Степанов. ФТТ **24**, 5, 1368 (1982).
- [20] Г. Николис, И. Пригожин. Самоорганизация в неравновесных системах. Мир, М. (1979). 230 с.
- [21] В.А. Каргин, Г.М. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Химия, М. (1967). 205 с.
- [22] V.A. Berstein, P.N. Yakushev, L. Karabanova, L. Sergeeva, P. Pissis. J. Polymer Sci. Pt. B: Polymer Phys. **37**, 429 (1999).