

УДК 678.01.53:678.744

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ
В СТЕКЛООБРАЗНОМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ
ПРИ РАЗНЫХ ВИДАХ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ

Ю. В. Зеленев, А. Г. Новиков

В последнее время все чаще проявляется интерес к изучению влияния вида и величины деформации и напряжения на механические релаксационные свойства полимеров. В работах [1, 2] было показано, что действие напряжения сдвига, обусловливающего асимметрию потенциального барьера [1] и затрудняющего молекулярное движение, может вызвать значительное изменение энергии межмолекулярного взаимодействия [2], приводя тем самым к изменению релаксационного спектра. Напряжения сжатия (или растяжения), в отличие от напряжений сдвига, создают дополнительный эффект, обусловленный влиянием изменения объема образца (вызывающего изменение свободного объема полимера), что характерно для стеклообразного физического состояния, когда коэффициент Пуассона существенно меньше 0,5 [3]. Считается, что при преобладании этого эффекта релаксационные спектры сдвигаются вдоль временной шкалы без изменения их формы. Известно, что спектры времен релаксации и максимумы механических потерь на частотной зависимости $\text{tg } \delta$ для находящегося в стеклообразном физическом состоянии полиметилметакрилата (ПММА) в ограниченном интервале времен не претерпевают резких изменений (имеют плоскую форму), что, по-видимому, можно связать с проявлением наложения нескольких релаксационных механизмов.

Природа механических потерь стеклообразного ПММА обычно связывается с движением метилэфирных боковых групп. В то же время известно, что аморфные стеклообразные полимеры находятся в структурно-неравновесном состоянии. Наличие определенной доли свободного объема в стеклообразном ПММА позволяет предполагать возможность некоторого ограниченного сегментального движения (подвижность совокупности атомных групп основных цепей), что подтверждается проявлением относительно больших вынужденноэластических деформаций полимеров при воздействии больших механических напряжений. Если свободный объем остается постоянным, то условия протекания релаксационных процессов сохраняются неизменными, как и характеризующие их наивероятнейшие времена релаксации T . Выше T_c времена объемной релаксации малы, и их величина при простом сжатии в пределах достаточно малых деформаций перестает зависеть от значения сжимающего напряжения. В стеклообразном же состоянии времена объемной релаксации сравнимы со временем проведения эксперимента, и величина времени релаксации при простом сжатии зависит от давления, приводящего к росту межчастичных взаимодействий.

Созданная нами установка, подробно описанная ранее [4], позволяет производить динамические механические измерения при наличии значительного статического поджатия. При этом удается оказывать существенное влияние на изменение величины

свободного объема стеклообразного полимера, а тем самым и на ограниченное сегментальное движение. Нами были исследованы механические релаксационные свойства органического стекла СТ-1 на основе ПММА, находящегося в стеклообразном состоянии при 35°. Тензометрическая система измерений напряжения и деформации позволяла обеспечить точность их измерения порядка 5%. Точность измерения величины тангенса угла механических потерь находится в этих же пределах при наличии абсолютной погрешности измерений порядка 0,002.

С целью изучения влияния изменения объема полимера на его релаксационные механические свойства были использованы два вида механических деформаций: сдвиг и сжатие. Исследования проводили в статическом (релаксация напряжения) и динамическом (при постоянной амплитуде напряжения) режимах. В первом режиме образцы подвергали деформированию до значений относительной деформации $\varepsilon_1 = 7 \cdot 10^{-4}$ и $\varepsilon_2 = 7 \cdot 10^{-3}$ в случае сжатия и $\gamma_1 = 7 \cdot 10^{-4}$ и $\gamma_2 = 7 \cdot 10^{-3}$ в случае сдвига. Во втором режиме создавали статическое поджатие до значений напряжения $\sigma_{ct_1} = 1,4 \cdot 10^7$ дин/см² и $\sigma_{ct_2} = 1,4 \cdot 10^8$ дин/см² в случае сжатия, $\tau_{ct_1} = 1,4 \cdot 10^7$ дин/см² и $\tau_{ct_2} = 1,4 \cdot 10^8$ дин/см² в случае сдвига при постоянном значении амплитуды периодически изменяющегося напряжения $\sigma_0 = 1,4 \cdot 10^7$ дин/см² в случае сжатия и $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^7$ дин/см² в случае сдвига. Таким образом, выбранные диапазоны изменения напряжений и деформаций находятся в пределах выполнимости законов линейной вязкоупругости. При этом можно предположить, что никаких эффектов, связанных с ориентацией или разрушением химических связей, в явном виде не должно наблюдаться. При исследовании деформации сжатия использовали цилиндрические образцы полимера диаметром $d = 0,8$ см и высотой $h = 2$ см. Значение модуля упругости Юнга при этом определяли по формуле $E = \frac{F}{x} \cdot b_E$, где F — сила, действующая на образец, x — деформация образца и b_E — формфактор сжатия, равный $4e / \pi d^2$. При исследовании в режиме деформации сдвига использовали приспособление типа «сэндвич». Значение модуля сдвига при этом определяли по формуле $\sigma = \frac{F}{x} \cdot b_\sigma$, где b_σ — формфактор сдвига, равный $a / 2bh$ (здесь площадь сдвига $bh = 1$ см² и толщина образца $a = 1$ см).

По результатам статических измерений были рассчитаны и построены зависимости модуля упругости сдвига для сдвиговой деформации (рис. 1, а) и модуля Юнга для деформации сжатия (рис. 1, б) от времени. Для удобства дальнейшей обработки полученные результаты представлены в виде зависимостей модулей упругости от логарифма времени (рис. 1, в, г). Спектры времен релаксации были рассчитаны методом второго приближения Эндрюса [5] по формуле:

$$H(\tau) = -\frac{1}{2,303} \left[\frac{G(t)}{d \lg(t)} \right]_{t=\tau} + 0,109 \left[\frac{d^2 G(t)}{d \lg(t)^2} \right]_{t=\tau}$$

где $H(\tau)$ — функция распределения (спектр) времен релаксации; $G(t)$ — релаксационный модуль сдвига. При вычислении спектра из зависимости модуля Юнга от логарифма времени использовали этот же метод, но с заменой $G(t)$ на релаксационный модуль Юнга $E(t)$. Полученные нами результаты представлены на рис. 2. По данным динамических механических измерений были построены частотные зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ (рис. 3).

Как видно из рис. 2, а, спектры времен релаксации при разных значениях деформации сдвига, а следовательно, и разных величинах напряжений практически сливаются, указывая на существование единого релаксационного механизма. Благодаря наложению процессов, связанных с движением сегментов и боковых групп в определенных частотных интервалах той или иной ширины, в релаксационном спектре сегментального механизма могут быть одинаковые или даже меньшие времена, чем в релаксационном спектре локального механизма. Данные динамических механических измерений при деформации сдвига (рис. 3, а) качественно подтверждают результаты статических измерений. Иной характер носят данные подобных измерений при деформации сжатия. Так, повышение значения деформации сжатия при статических измерениях приводит к появлению двух релаксационных механизмов (рис. 2, б), что согласуется также с данными динамических механических измерений (рис. 3, б).

В стеклообразном состоянии с повышением температуры высота максимума механических потерь увеличивается гораздо меньше, чем при $T > T_c$, когда в движение включаются кинетические единицы с большой массой (сегменты). Полуширина максимума с повышением температуры уменьшается, причем в области стеклования также имеет место резкое увеличение скорости этого изменения.

Если в случае деформации сдвига (при любых значениях напряжения) и деформации сжатия (при малых значениях напряжения) спектры

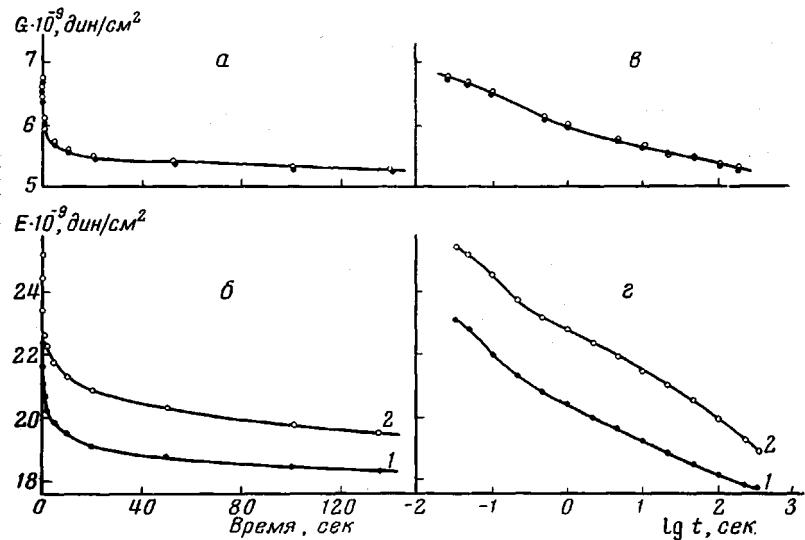


Рис. 1. Зависимости модулей упругости сдвига G и Юнга E от времени (a, b) и логарифма времени (c, d), полученные из опытов по релаксации напряжения в условиях деформации сдвига (a, c) и сжатия (b, d) и перестроенные в зависимости от логарифма времени (c, d) при 35° :

$a, c: \bullet - \gamma_1 = 7 \cdot 10^{-4}; \circ - \gamma_2 = 7 \cdot 10^{-3}$; $b, d: 1 - \varepsilon_1 = 7 \cdot 10^{-4}; 2 - \varepsilon_2 = 7 \cdot 10^{-3}$

времен релаксации и частотные зависимости тангенса угла механических потерь в определенных временных и частотных диапазонах имеют более или менее плоскую форму, то при больших значениях напряжения, в случае деформации сжатия, имеет место проявление двух ярко выраженных релаксационных механизмов. Для процесса сегментальной подвижности на температурно-частотных диаграммах обычно получаются искривленные зависимости $\tau = f(T, \nu)$ как при повышении сжимающего напряжения в условиях постоянства объема образца, так и при увеличении относительного объема в случае постоянного напряжения, что может определяться изменением свободного объема, интенсивностью теплового движения сегментов макромолекул, а также кооперативностью движения кинетических единиц, причем последнее играет основную роль. При уменьшении свободного объема кооперативность повышается, ибо подвижность частиц в большей степени будет влиять на их окружение. К большей кооперативности приводит и повышение температуры. Исходя из этого можно сделать вывод, что проявление максимума механических потерь ПММА в стеклообразном состоянии определяется коррелированным взаимодействием движений боковых групп и сегментов макромолекул. Для стеклообразного ПММА определяющим его макроскопические свойства является движение боковых групп, но оно тесно связано с подвижностью участков основных цепей, чем определяется сложное проявление общего релаксационного процесса. В определенных температурно-временных интервалах осуществляется совместное проявление подвижности сегментов макромолекул и прочно связанных с основными

цепями боковых групп, что приводит к слиянию макроскопически проявляющихся областей релаксации. Разделение максимума механических потерь в области так называемой β -релаксации происходит, как это показано выше, при наложении на образец полимера сжимающего напряжения, которое существенно уменьшает свободный объем, и тем самым затрудняет сегментальное движение, сдвигая отвечающий ему максимум

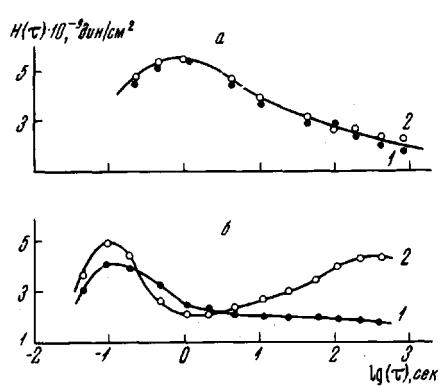


Рис. 2

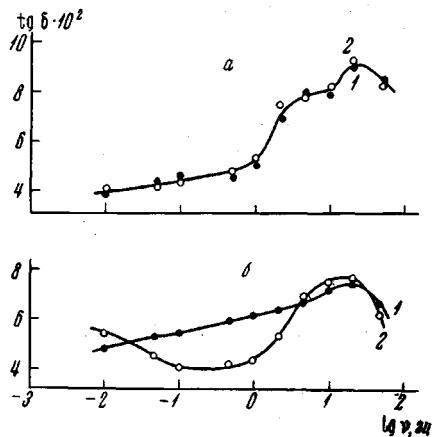


Рис. 3

Рис. 2. Спектры времен релаксации, полученные по данным релаксации напряжения в условиях деформации сдвига (а) и сжатия (б) при 35°:

а: 1 — $\gamma_1 = 7 \cdot 10^{-4}$; 2 — $\gamma_2 = 7 \cdot 10^{-5}$ (длина деления по оси абсцисс: -3; -2; -1; 0; 1; 2);
б: 1 — $\varepsilon_1 = 7 \cdot 10^{-4}$; 2 — $\varepsilon_2 = 7 \cdot 10^{-3}$

Рис. 3. Частотные зависимости тангенса угла механических потерь, полученные при динамическом режиме нагружения в условиях деформации сдвига (а) и сжатия (б) при 35°:

а: 1 — $\tau_{CT_1} = 1,4 \cdot 10^7$; $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^7$; 2 — $\tau_{CT_2} = 1,4 \cdot 10^8$; $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^7$ дин/см²; б: 1 — $\sigma_{CT_1} = 1,4 \cdot 10^7$; $\sigma_0 = 1,4 \cdot 10^7$ дин/см²;
2 — $\sigma_{CT_2} = 1,4 \cdot 10^8$; $\sigma_0 = 1,4 \cdot 10^7$ дин/см²

на релаксационном спектре в область больших времен. В то же время сжимающее напряжение не оказывает существенного влияния на движение боковых групп.

Полученные результаты качественно согласуются с выводами, сделанными Коппельманом [6], проводившим сравнительное исследование процессов диэлектрической релаксации стеклообразных полимеров разного строения (ПММА и поливинилхлорида). Количественные отличия зависимостей $\text{tg } \delta = f(v)$, полученных нами и в работе [6] для ПММА, обусловливаются тем, что при механических измерениях высота максимума $\text{tg } \delta$ определяется массой соответствующих кинетических единиц, а при диэлектрических измерениях — их полярностью.

Выводы

Рассмотрено воздействие различных по виду напряженных состояний (сдвиг и сжатие) на релаксационные свойства полиметилметакрилата, находящегося в стеклообразном физическом состоянии. Замечено, что в случае относительно больших напряжений сжатия имеет место проявление двух релаксационных механизмов, определяемых коррелированным взаимодействием движений боковых групп и сегментов макромолекул.

Московский государственный педагогический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
1 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Schwarzl, Kolloid-Z., 165, 88, 1959.
2. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. В. Коршак, С. В. Биноградова, Ч. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., A9, 1706, 1967.
3. J. D. Ferry, R. A. Stratton, Kolloid-Z., 171, 107, 1960.
4. Ю. В. Зеленев, А. Г. Новиков, Заводск. лаб., 34, 1260, 1968.
5. R. D. Andrews, Industr. and Engng Chem., 44, 705, 1952.
6. J. Koppelman, Physics Non-Crystalline Solids, Amsterdam, 1965, p. 255.

PECULIARITIES OF MECHANICAL RELAXATION PHENOMENA IN VITROUS POLYMETHYLMETHACRYLATE AT DIFFERENT KINDS OF THE STRAINED STATE

Yu. V. Zelenev, A. G. Novikov

Summary

Interaction of different strained states (shear and compression) on relaxation behavior of vitrous PMMA has been considered. At relatively high compression strains two relaxation mechanisms determined with correlated interaction motion of the side groups and of the segments are observed.