

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ВТОРИЧНЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
И ПРЕДЕЛЬНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛА

А. Я. Гольдман, А. М. Лобанов

Исследованы температурные зависимости скорости звука, механических потерь, а также напряжений и деформаций, соответствующих моменту разрушения. Показаны корреляции между релаксационными процессами, деформируемостью и появлением переломов на зависимостях разрушающих напряжений от температуры в ПС. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых явлений.

В последнее время появились работы, в которых рассматривается вопрос о влиянии различных форм молекулярного движения на макроскопические механические свойства (например, напряжения и деформации, соответствующие моменту разрушения) полимеров [1—5]. Анализ данных [1—6] указывает на существование корреляции между изломами на криевых $\sigma_p=f(T)$ и $\varepsilon_p=f(T)$ (где σ_p и ε_p — напряжение и деформация в момент разрушения соответственно) и температурами, при которых наблюдаются процессы релаксации ниже температуры стеклования T_c *. Однако отмеченные корреляции встречаются не во всех случаях [6, 7]. Понятно, что наличие процесса релаксации ниже T_c является необходимым, но недостаточным условием для появления указанных выше изломов — «хрупких» переходов. Известно, что предельные свойства полимерных образцов ограничены макроскопическими дефектами (в том числе критическим размером трещин), которые прогрессируют во время опыта. Возникает вопрос о влиянии макроскопических параметров (напряжения) и молекулярных процессов релаксации на развитие таких дефектов.

Для большинства линейных полимеров можно указать несколько температур, вблизи которых резко меняются механические свойства. К ним относятся T_c и температура хрупкости T_{xp} . Придать строгий физический смысл характерным температурам можно в том случае, если связывать их с определенными молекулярными процессами, происходящими в полимере, в том числе ниже T_c . Первым шагом в этом направлении является установление корреляции между изменениями деформируемости и предельных свойств и механизмом молекулярной подвижности, ответственным за эти изменения.

В дальнейшем необходимо выяснить какие именно релаксационные процессы и какого масштаба влияют на предельные механические свойства полимеров в различных температурных интервалах. Анализ значений σ_p и ε_p следует производить как в температурной, так и во временной шкале с целью определения граничных значений времени жизни образцов, при которых меняется кинетика развития трещин в образцах, а следовательно

* В данной работе процессы релаксации, имеющие место в полимерах ниже T_c , будут обозначаться как вторичные релаксационные процессы.

и их предельные свойства. Показано, например, [2], что T_{sp} , определенная по методу Лазуркина [8], совпадает с температурой, при которой прекращается тепловое движение, связанное с конформационными изменениями основной цепи ниже T_c . В области температур, при которых гибкость макромолекул обусловлена только заторможенными колебаниями звеньев, наблюдается явление вынужденной эластичности.

В [9] было показано, что область стеклообразного состояния можно подразделить на подсостояния, поскольку наблюдается несколько переходов ниже T_c . Определение температур этих переходов статическими методами достаточно важно, поскольку полимерный материал начинает менять

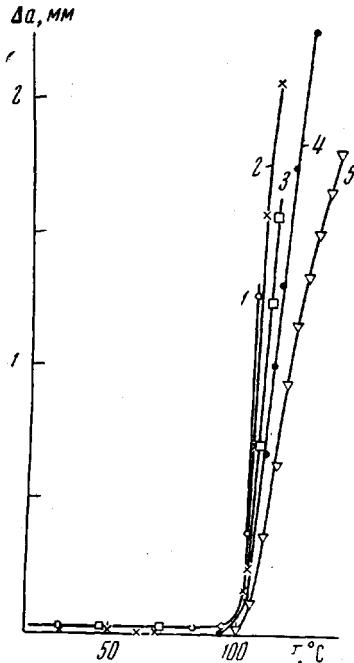


Рис. 1

Рис. 1. Термомеханические кривые ПС при $P = 2$ (1); 1 (2); 0,75 (3); 0,5 (4) и 0,26 кГ (5)

Рис. 2. Зависимость ширины линий ЯМР от температуры (1) и σ_p от обратной температуры для ПС при временах жизни образцов 30 (2); 300 (3); 500 (4) и 2800 сек. (5)

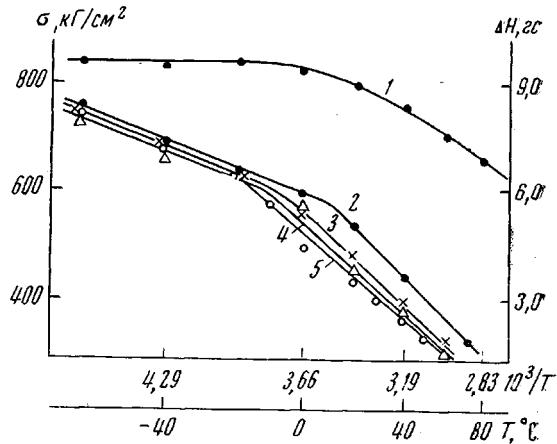


Рис. 2

свои механические характеристики при температурах этих переходов. В областях подсостояний механизмы протекания релаксационных процессов и температурные зависимости предельных свойств различны.

В данной работе исследованы корреляции между релаксационными процессами, деформируемостью и предельными механическими свойствами и определены температуры переходов статическими методами на примере атактического полистирола (ПС) марки D. При исследовании свойств ПС определяли температурные зависимости модуля упругости, механических потерь, скорости распространения звука, а также σ_p и ε_p .

Применили следующие методы: динамический механический метод вынужденных резонансных колебаний, термомеханический метод, деформирование при различных значениях постоянной скорости деформации v_0 в диапазоне изменения последней на три порядка. При этом осуществляли непрерывную запись диаграмм нагрузка — деформация $P=P(\varepsilon)$ и $\varepsilon=\varepsilon(t)$ (где t — время) при помощи электронной аппаратуры на машине фирмы «ЦВИК» (ФРГ). Точность регистрации $\varepsilon = 0,01\%$, $P = 0,01 \text{ кГ}$. Предварительно были изучены термомеханические свойства образцов ПС методом пénéтрации (вдавливание шарика в образец производили при постоянной скорости нагрева 36 град/час, диаметр шарика 3 мм, время нагружения — 20 сек., цикл нагрузки 5 мин.). В указанных условиях были определены T_c при нагрузках от 0,25 до 2 кГ.

Из рис. 1 видно, что с увеличением P величина T_c смещалась к началу координат в область более низких температур. При данных условиях опыта область стеклования находилась в пределах от 105 до 116°.

На рис. 2 показаны кривые $\sigma_p - T$, построенные для примерно одинакового времени до разрушения. На кривых наблюдается перелом в области температур $-10-10^\circ$. Особенно хорошо этот излом прослеживается в аррениусовых координатах ($\sigma = 1/T$): наблюдались два участка — выше точки излома — высокотемпературный, ниже — низкотемпературный. Точка излома смещается в область более высоких температур с увеличением скорости деформации.

Опыты по определению зависимостей ε_p от T проводили при пяти различных значениях постоянной скорости деформации для всех фиксированных значений температур (рис. 3). На всех кривых было обнаружено не-

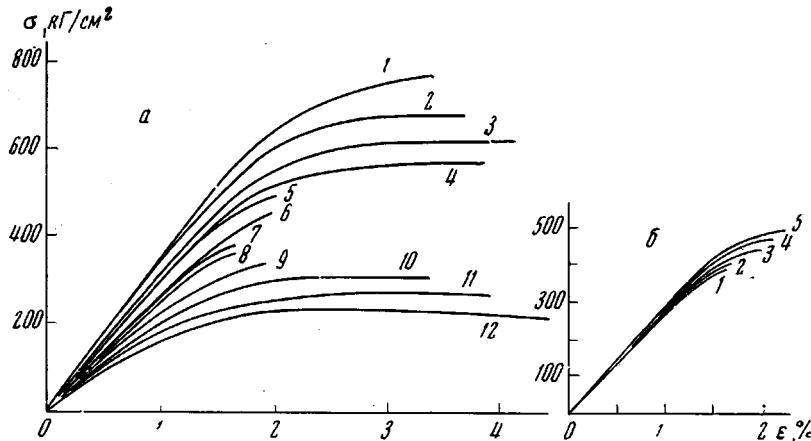


Рис. 3. Осредненные диаграммы растяжения ПС при различных температурах ($v_\varepsilon = 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$) (а) и при различных значениях постоянной скорости деформации при 40° (б)

а: 1 — -60 ; 2 — -40 ; 3 — -20 ; 4 — -10 ; 5 — 0 ; 6 — 20 ; 7 — 30 ; 8 — 40 ; 9 — 50 ; 10 — 60 ; 11 — 70 и 12 — 80° ; б — $v_\varepsilon \cdot 10^{-2} = 0,1$ (1); 0,55 (2); 1,0 (3); 4,5 (4) и 10 мин^{-1} (5)

которое увеличение деформируемости (максимум) в области $-10-10^\circ$ и затем резкий скачок к оси абсцисс, т. е. уменьшение деформируемости. В области температур $30-40^\circ$ наблюдается минимум и повторный скачок при $50-60^\circ$, но уже в сторону увеличения деформируемости (рис. 4). При увеличении скорости деформации на два порядка смещение скачка происходило на $\sim 25^\circ$.

Полученные в работе диаграммы $\sigma=f(T)$ и $\varepsilon=f(T)$, вплоть до разрушения, дают возможность построить зависимости между $\lg \sigma_p$ и $\lg t_p$, где t_p — время жизни образца. Из рис. 5 видно, что для всех исследованных температур эти зависимости представляют собой прямые линии. Результаты опытов (рис. 5, а) можно аппроксимировать прямыми, т. е. существуют температурные интервалы, в которых зависимость обратной величины угла наклона прямых α от температуры различна. Характерный вид зависимостей, приведенных на рис. 2 и 5, б, показывает, что для атактического ПС ниже T_c существуют области, в которых различны механизмы протекания релаксационных процессов.

В атактическом ПС ниже T_c обнаружены релаксационные процессы вблизи -120° и 0° [10], а также в области температур $\sim 60^\circ$ [11]. Из данных, приведенных на рис. 6, видно, что в интервале $60-70^\circ$ наблюдается процесс молекулярной релаксации [12]. На этом же рисунке кривой 2 представлены данные работы [13] (частота 1 Гц). Максимум $\text{tg } \delta$ вблизи 0° весьма мал по величине и в наших данных, по-видимому, не разрешен из-за наложения высокотемпературных потерь.

Сопоставление данных рис. 6 и 4 позволяет с большой степенью достоверности утверждать о наличии процессов молекулярной релаксации в ПС

вблизи 60° . Достаточно надежной молекулярной интерпретации релаксационных процессов в атактическом полистироле ниже T_c в настоящее время нет. Не исключено, согласно [13], что релаксационный процесс вблизи 0° обусловлен возможным движением фенильных групп. Процесс релаксации, наблюдаемый около 60° , может быть обусловлен движением довольно крупных кинетических единиц, близких по размеру к мономерному звену и нескольких мономерных звеньев макромолекулы. Сопоставляя результаты, представленные на рис. 2—6 и учитывая масштаб времени, а также наличие смещения переходов под действием высоких напряжений, можно предположить, что в атактическом полистироле имеется не менее трех различных механизмов релаксации.

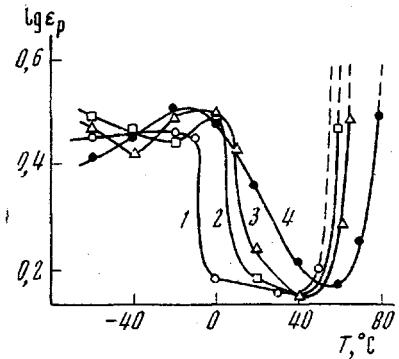


Рис. 4

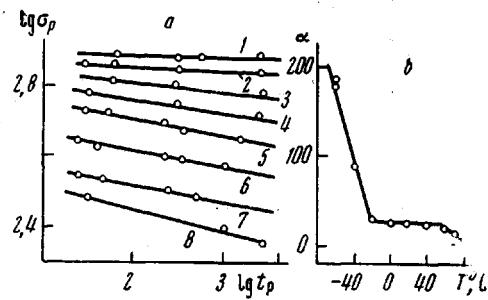


Рис. 5

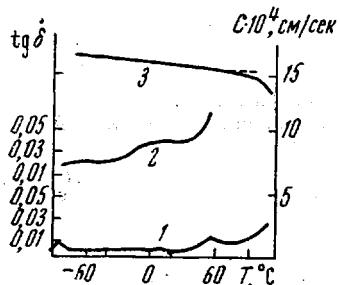


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость ϵ_p от температуры при $v_\epsilon \cdot 10^{-2} = 0,1$ (1); $0,55$ (2); 1 (3) и 10 мин^{-1} (4)

Рис. 5. Зависимость $\lg \sigma_p$ от $\lg t_p$ для ПС при -60 (1); -40 (2); -20 (3); 0 (4); 20 (5); 40 (6); 60 (7); 70° (8) (а) и а от температуры (б)

Рис. 6. Температурная зависимость механических потерь, определенная методом вынужденных резонансных колебаний (1) и по данным [13] (2), и зависимость скорости звука C по данным [12] (3)

жений в области более низких температур, можно сказать, что наблюдается корреляция между вышеописанным вторичным переходом и увеличением деформируемости (скачком) в области температур -10 — 10° и переломом на кривой $\sigma_p = f(T)$ в этом же температурном интервале. На рис. 2, кривая 1 приведена также зависимость от температуры ширины линий ЯМР по данным [14]. Следует отметить, что вышеотмеченный скачок деформации и перелом на кривой $\sigma_p - T$ наблюдается примерно в интервале температур, совпадающем с резким изменением спектра ЯМР. Это указывает на глубокую физическую природу связи характерных температур с молекулярной подвижностью. Второй перелом на кривой $C = f(T)$ (где C — скорость звука) в области 100° соответствует температурной области стеклования ПС [15].

Наличие двух переходов при 60 — 70 и 100 — 110° , фиксируемых в главной релаксационной области, возможно обусловлено двумя различными формами надмолекулярной организации полимерных цепей в аморфных областях. Высокотемпературный переход обусловлен размораживанием сегментального движения в более упорядоченных областях, а низкотемпературный обусловлен сегментальной подвижностью в менее упорядоченной матрице.

При -90° в ПС нами наблюдался низкотемпературный процесс релаксации. Аналогичный процесс был обнаружен при -93° Баккарела с сотр.

[16]. По данным [14], в области -100° наблюдали изменения спектра ЯМР.

Наличие теплового движения частей макромолекул ниже T_c способствует уменьшению концентрации напряжений в вершине трещины, что влияет на формирование микрообъема полимера у вершины трещины и кинетику роста трещин во времени. Это приводит к изменению параметров температурно-временных зависимостей предельных свойств ниже T_c .

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
10 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Механика полимеров, 1974, 30.
2. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, Механика полимеров, 1971, 24.
3. М. Н. Толмачева, В. Г. Раевский, Т. А. Пирко, В. Е. Гуль, Механика полимеров, 1969, 257.
4. W. Retting, Europ. Polymer J., 6, 835, 1970.
5. T. L. Smith, In Stress — Strain — Time — Temperature Relationships in Materials, Washington, 1962, p. 60.
6. R. E. Ely, Plast. Technol., 1957, № 10, 900.
7. R. L. Laike, H. M. Morgan, J. Appl. Polymer Sci., 6, 269, 1962.
8. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
9. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Высокомолек. соед., A12, 1161, 1970.
10. С. Г. Турлей, Х. Кескулла, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 93.
11. V. Adamiec, Kolloid-Z und Z. für Polymere, 237, 219, 1970.
12. И. И. Перепечко, В. кн. «Акустические методы исследования полимеров», «Химия», 1973, стр. 112.
13. K. H. Illers, E. Jenckel, J. Polymer Sci., 41, 528, 1959.
14. K. Shibayama, K. Iisaka, Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, 1968, № 11, 283.
15. R. G. Cheathan, A. G. Dietz, Mod. Plast, 29, 113, 1951.
16. M. Baccaredda, E. Butta, V. Frosini, J. Polymer Sci., B3, 189, 1965.