

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 5

УДК 541.64 : 531.73

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА И ЕГО ВЛИЯНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

O. E. Ольховик

Экспериментально исследован свободный объем (объем дефектов) некоторых линейных и пространственно спищих полимеров в широком температурном диапазоне. Показано на примере ПММА, что в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние объем дефектов увеличивается в несколько раз. Установлено, что существенное влияние гидростатического давления на снижение деформативности и увеличение прочности обусловлено уменьшением свободного объема.

Многие свойства полимерных и простых аморфных веществ зависят от свободного объема и плотности упаковки макромолекул. Различают несколько видов свободного объема: геометрический, флуктуационный и свободный объем, обусловленный тепловым расширением полимера. Считается [1], что геометрический свободный объем может достигать значений 30%, свободный объем теплового расширения 10% и доля флуктуационного объема, который входит в свободный объем теплового расширения, 3%. По мнению Ферри [2], указанные выше виды свободного объема не могут быть определены экспериментально.

Подробно теория свободного объема изложена в известных работах [2–5], причем в этих работах постулируется, что полимер имеет идеальную бездефектную упаковку. Однако согласно современным представлениям [7, 8] о структуре и свойствах полимеров, последние можно представить как состоящие из хорошо упакованной части в виде упорядоченных микроблоков, соединенных между собой менее упорядоченными областями с дефектами. Реальные полимеры, в макроскопическом смысле, неоднородны, например, кристаллические полимеры имеют дефекты между кристаллами, кристаллическая среда также является сложным многостадийным сооружением [7]. Надмолекулярная структура аморфных и пространственно спищих полимеров указывает на наличие в этих полимерах менее упорядоченных областей с дефектами. В этом случае для полимеров с дефектами будет характерен еще один вид свободного объема — объем дефектов. Этот вид свободного объема в настоящее время трудно оценить теоретически, но возможно определить экспериментально из изотерм сжатия [9].

Целью данной работы было экспериментальное изучение свободного объема, представляющего собой объем дефектов, и его влияние на деформационные и прочностные характеристики некоторых полимеров.

Исследовали линейные полимеры ПММА и ПТФЭ, а также сетчатые — эпоксидные и полиэфирные смолы. Методики проведения опытов по сжимаемости сетчатых полимеров даны в работе [9]. Пользуясь полимерами при совместном действии гидростатического давления и растяжения проводили на установке, принцип действия которой описан в работе [10]. Сжимаемости линейных полимеров определяли на установке, схема которой показана на рис. 1. Основу установки составляет цилиндр высокого давления 1, внутри которого установлен исследуемый полимерный образец 2 (длина образца 70 мм, диаметр 18 мм). С помощью пружины 3 образец закрепляли неподвижно. Измерение деформации производили с помощью прецизионного

микрометрического винта (шаг 0,5 мм) 4, вращение которого осуществляли с помощью валика 5. Уплотнения 6 выполнены обычным способом [11], типа «некомпенсированной» площади. На валу 5 закреплен отсчетный лимб 7 и маховик для вращения винта 8. Стойки 9, основания 10 и микрометрический винт 4 изготовлены из инвара. Это обстоятельство, поскольку коэффициент линейного расширения (КЛР) инвара на два порядка меньше, чем у полимеров, позволяет также без введения поправок приводить дилатометрические исследования под давлением. Сосуд высокого давления (рис. 1) помещали внутри термостата ТС-24 в термостатирующую жидкость. Регистрация температуры в камере высокого давления производили хромель-копелевой термопарой, которую вводили через отверстие в валике 5. Горячий спай термопары находился в корпусе электровода 11 при атмосферном давлении. Давление измеряли пружинным манометром с пределом измерения 0–4000 кГ/см<sup>2</sup> класса 1,0. Отсчет деформации производили по лимбу 7 через 100 кГ/см<sup>2</sup>. Особо следует отметить хорошую воспроизводимость экспериментальных результатов при условии, что образцы изготовлены из одной партии. Так, например, среднеквадратные отклонения деформации в делениях по лимбу по данным испытания 8 образцов ПММА для давлений в 300, 1000 и 2500 кГ/см<sup>2</sup> находились в следующих пределах  $176 \pm 8$ ,  $477 \pm 12$  и  $1146 \pm 22$  соответственно.

Типичные изотермы сжатия полиэфирной композиции, полученные при трех скоростях деформирования, показаны на рис. 2, а. Характерной особенностью изотермы сжатия являются изломы на кривой. При постоянной скорости нагружения в области малых давлений между объемной деформацией  $\theta = \Delta V/V$  и давлением имеет место линейная зависимость, которая слабо зависит от скорости деформирования. С уменьшением скорости деформирования объемный модуль упругости вследствие объемной ползучести уменьшается (рис. 2, а), и изотермы сжатия на начальном участке смещаются вправо. При дальнейшем объемном деформировании наступает момент, когда сопротивление полимера гидростатическому сжатию плавно возрастает, и после достижения определенного давления  $P_{kp}$  изотерма выходит на второй прямолинейный участок. На втором участке изотермы сжатия сливаются в единую кривую, независящую от скорости деформирования.

Объяснение специфической формы изотермы сжатия может быть получено из представления о свободном объеме, представляющем собой дефекты. При всестороннем сжатии изменение объема полимера происходит за счет упругого деформирования бездефектных областей и за счет вязкоупругого закрытия дефектов. Следует отметить, что в области дефекта (дырки) имеет место сложное напряженное состояние. Согласно теории упругости [12], в предположении, что дефект имеет форму сферы, нормальное напряжение (на внутренней поверхности дефекта) по касательной к поверхности сферы равно удвоенной величине гидростатического давления, а по нормали равно нулю, т. е. на поверхности дефекта напряженное состояние далеко от гидростатического.

Наличие в квазизотропном пористом вязкоупругом теле высоких сдвиговых напряжений (величина которых ниже предела текучести) приводит

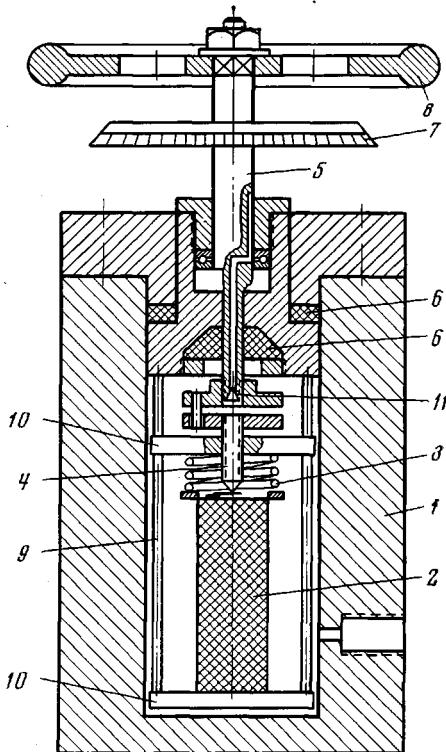


Рис. 1. Установка для определения сжимаемости линейных полимеров (объяснение в тексте)

к локальной сдвиговой ползучести, в результате чего дефекты закрываются во времени при постоянном гидростатическом давлении. В области высоких давлений сдвиговые напряжения достигают значений, соизмеримых с пределом текучести, и незаполненная доля дефектов закрывается. При этом получается бездефектная упаковка, не способная к объемной релаксации. Экстраполируя прямую на втором участке изотермы сжатия до пере-

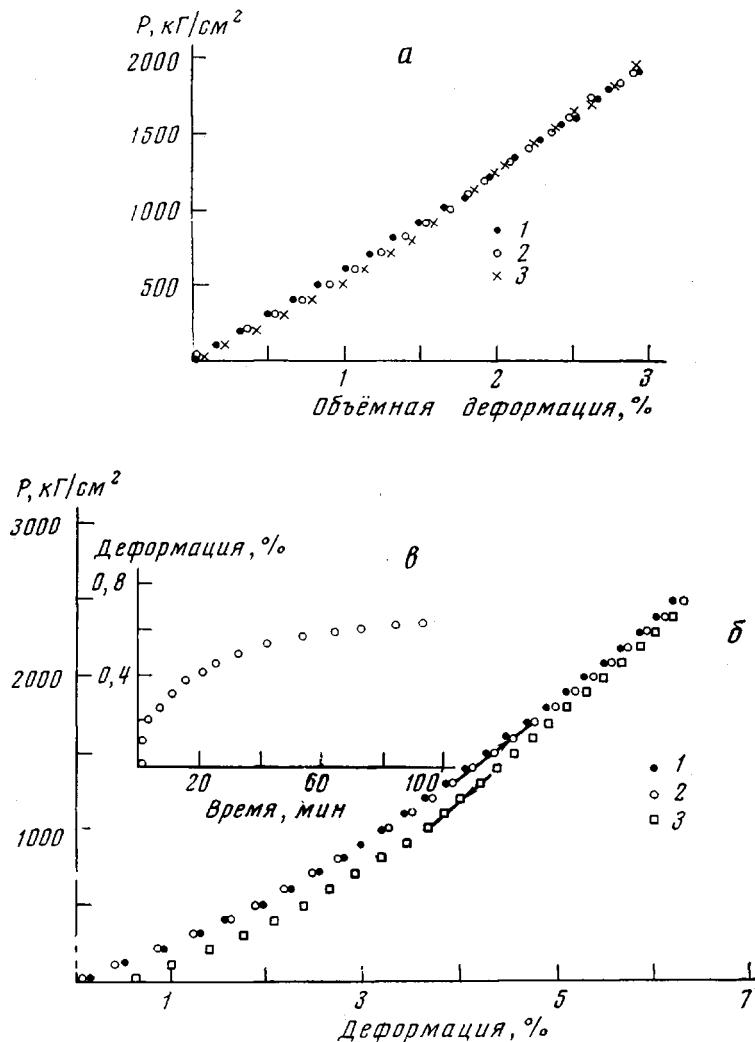


Рис. 2. Изотермы сжатия для полиэфирной композиции (а) и ПТФЭ (б, в):

а — скорость деформирования 0,4 (1), 0,05 (2), 0,005%/мин (3); б: 1 — первый и 2 — второй циклы нагружения, 3 — разгрузка; в — кинетика восстановления объема во времени после разгрузки

сечения с осью деформации, получим значение свободного объема при атмосферном давлении. Следует отметить, что значение свободного объема, полученного из изотермы сжатия, не дает количественного представления о средних размерах дефектов и их числе в единице объема.

На рис. 2, б показана изотерма сжатия ПТФЭ, полученная при циклическом деформировании. Цикл нагрузка — разгрузка продолжался 30 мин. После разгрузки остаточная деформация составляла 0,5%, причем через 50 мин. (рис. 2, в) происходит восстановление объема до начального состояния. Полная обратимость высокоэластической объемной деформации ука-

зывает, что дефекты весьма малы и для их закрытия не требуется больших сдвигов деформаций.

При объемном деформировании до давлений порядка 4 кбар на изотермах сжатия наблюдается несколько изломов. Так, для эпоксидных композиций первый излом имеет место при  $P=1000-1600 \text{ кГ/см}^2$ , второй — в области давлений порядка  $2500-2800 \text{ кГ/см}^2$ . По-видимому, дефекты в полимерах имеют место на различных уровнях. Характерной особенностью изотерм сжатия трех линейных полимеров (ПММА, ПТФЭ и ПЭНП) является наличие первого излома в области давлений порядка  $100-200 \text{ кГ/см}^2$ , второй излом для этих полимеров наблюдается при давлениях порядка  $800-1200 \text{ кГ/см}^2$ . Объемный модуль упругости имеет в этом случае три значения: в области малых давлений  $K_1=(10-20) \cdot 10^3 \text{ кГ/см}^2$ , средних ( $200-1000 \text{ кГ/см}^2$ )  $K_2=(20-40) \cdot 10^3 \text{ кГ/см}^2$  и  $>1000 \text{ кГ/см}^2$   $K_3=(25-50) \cdot 10^3 \text{ кГ/см}^2$ .

Температурная зависимость численных значений объемного модуля упругости для ПММА и ПТФЭ показана на рис. 3, а. В диапазоне температур от  $20$  до  $60^\circ$  все три значения объемного модуля упругости примерно постоянны, выше  $60^\circ$  — слабо уменьшаются с увеличением температуры. Данные рис. 3, б иллюстрируют температурную зависимость свободного объема на двух первых уровнях и давление  $P_{\text{кр}}$ , при котором выбираются дефекты на втором уровне. Для ПММА объем дефектов в области температур от  $20$  до  $90^\circ$  не зависит от температуры. При достижении области температур, предшествующей температуре стеклования, свободный объем начинает увеличиваться, достигая в высокоэластическом состоянии  $2,1\%$ , т. е. увеличивается почти в три раза по сравнению со стеклообразным состоянием. Для ПТФЭ качественно наблюдается аналогичная закономерность (рис. 3, б). Не исключено, что на характер изменения температурной зависимости свободного объема при  $100^\circ$  оказывает влияние переход при  $106^\circ$  [13].

Для количественной оценки влияния свободного объема на другие свойства были проведены опыты на ползучесть при всестороннем сжатии, растяжении с наложением гидростатического давления и на прочность при растяжении. В опытах на ползучесть при растяжении свободный объем регулировали всесторонним сжатием. Данные рис. 4 и 5 показывают влияние наложения гидростатического давления на ползучесть. Из анализа рис. 2, б, 4, а и 5 видно, что с увеличением гидростатического давления уменьшается свободный объем и ползучесть. Следует отметить, что вязкоупругие свойства зависят от многих факторов, в том числе и от объема дефектов, однако последний, по-видимому, играет превалирующую роль. Так, для ПТФЭ свободный объем выбирается при  $800 \text{ кГ/см}^2$ , причем, как это следует из рис. 4, а, в области давлений до  $800 \text{ кГ/см}^2$  ползучесть сильно зависит от гидростатического давления и выше этого давления — слабо. Аналогичная закономерность наблюдается и для эпоксидной композиции (рис. 4, б). Существенное влияние гидростатического давления можно объяснить для понимания физики процесса уменьшением свободного объема полимера. Наложение гидростатического давления приводит к уменьшению числа дефектов, в связи с чем уменьшается вероятность переброса конкретного сегмента полимера из начального положения в новое, отвечающее изменившемуся полю механических напряжений, что и приводит к возрастанию времен релаксации.

Полученные экспериментальные данные о влиянии температуры и давления на релаксационные свойства позволяют оценить их влияние с термодинамических позиций, рассчитав при этом эффективную энергию активации  $\Delta U$  и активационный объем  $\Delta V$

$$\Delta U = RT^2 \left( \frac{d \ln K}{dT} \right)_P, \quad \Delta V = -RT \left( \frac{d \ln K}{dP} \right)_T, \quad (1)$$

где  $K$  — скорость ползучести.

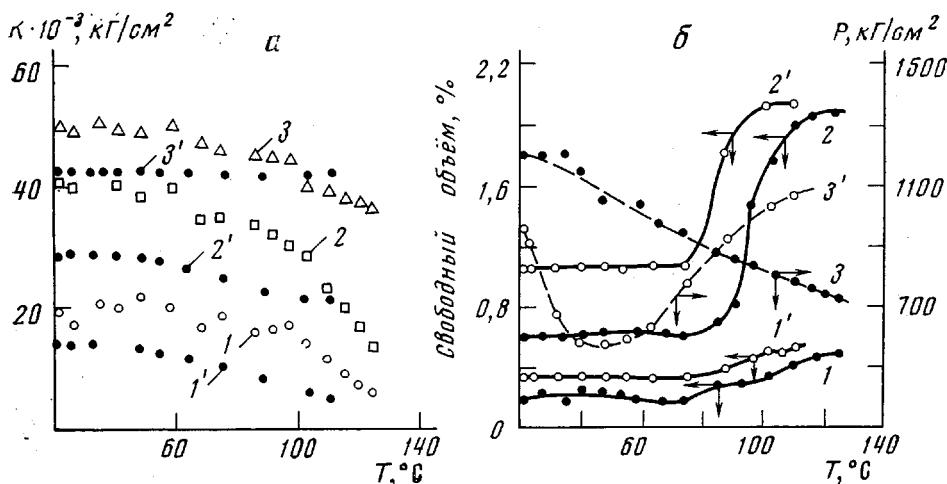


Рис. 3. Температурная зависимость объемных модулей упругости (а), свободного объема и критического давления (б) для ПММА (1–3) и ПТФЭ (1'–3'): а: 1, 1' —  $K_1$ , 2, 2' —  $K_2$  и 3, 3' —  $K_3$ ; б: 1, 2 — свободный объем на первом и втором уровнях соответственно, 3 — критическое давление

Величину активационного объема рассчитывали из кривой ползучести (рис. 4, а, б) на участках, где ползучесть была примерно постоянной. Ока-

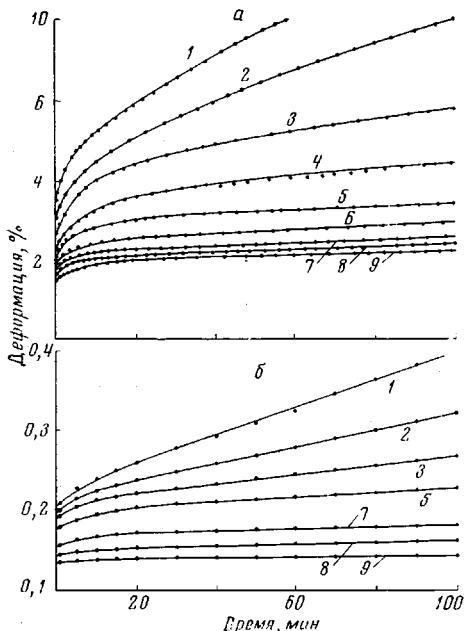


Рис. 4

Рис. 4. Влияние наложения гидростатического давления на ползучесть при  $\sigma_t = 50$  кГ/см<sup>2</sup> для ПТФЭ при 40° (а) и эпоксидной композиции при 70° (б) и давлении 1 (1), 100 (2), 200 (3), 300 (4), 400 (5), 600 (6), 800 (7), 1200 (8) и 1600 кГ/см<sup>2</sup> (9)

Рис. 5. Зависимость коэффициентов редукции  $a_P$  от давления (а) и обобщенные криевые ползучести (б) для ПТФЭ (1) и ПММА (2) при 40 и 105° соответственно

залось, что для ПТФЭ в диапазоне давлений от атмосферного до 600 кГ/см<sup>2</sup> активационный объем  $\Delta V$  находился в пределах 175 см<sup>3</sup>/моль и выше 1000 кГ/см<sup>2</sup> соответственно 18 см<sup>3</sup>/моль. Для эпоксидной композиции в области малых давлений  $\Delta V = 160$  см<sup>3</sup>/моль и высоких — 50 см<sup>3</sup>/

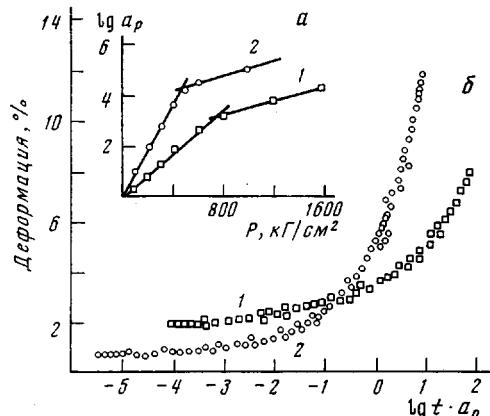


Рис. 5

/моль, причем увеличение эффективного объема происходит в области давлений порядка  $800 \text{ кГ/см}^2$ . Теория активационных процессов [14] не предсказывает какой либо зависимости  $\Delta V$  от давления и зависимости  $\Delta U$  от температуры. Однако экспериментально это не подтверждается в пол-

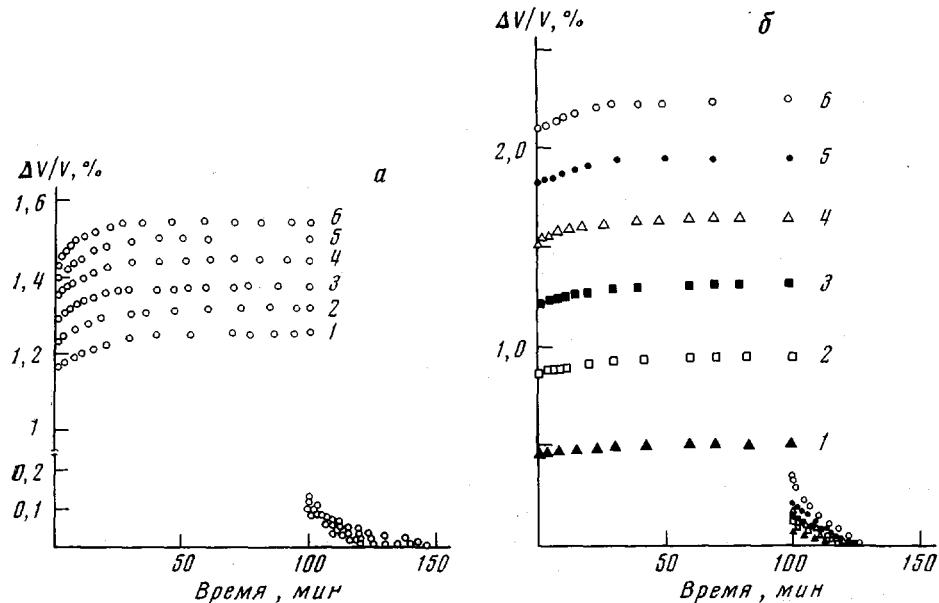


Рис. 6. Влияние температуры (а) и давления (б) на объемную ползучесть ПТФЭ:  
а:  $T=35$  (1), 46 (2), 56 (3), 66 (4), 75 (5) и  $87^\circ$  (6); б:  $P=100$  (1), 200 (2), 300 (3), 400 (4),  
 $500$  (5) и  $600 \text{ кГ/см}^2$  (6)

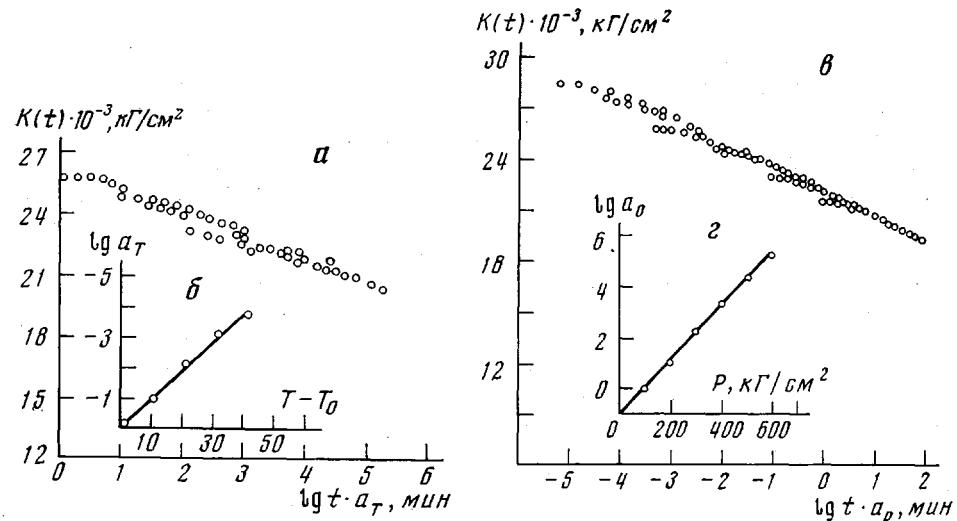


Рис. 7. Временная зависимость объемного модуля упругости, полученного приведением по температуре (а) и давлению (б), и зависимость коэффициента редукции от температуры (б) и давления (в)

ной мере в широком диапазоне температур и давлений. Из опытных данных следует, что значение  $\Delta V$  остается постоянным, например для ПТФЭ в диапазоне давлений от атмосферного до  $600 \text{ кГ/см}^2$ , затем уменьшается и снова принимает постоянное значение. Сказанное позволяет предположить, что в области давлений порядка  $700-800 \text{ кГ/см}^2$  имеет мес-

то переход. Аналогичный вывод следует также из рис. 5, где показаны обобщенные кривые ползучести и коэффициенты редукции  $a_p$  для ПТФЭ и ПММА. Так для фторопласта-4 зависимость  $\lg a_p$  от давления испытывает излом при  $P=800 \text{ кГ/см}^2$ .

Время релаксации, согласно Александрову – Гуревичу [15, 16], для объемного напряженного состояния равно

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{U_0 - \gamma \sigma_i + \alpha P}{RT} \right], \quad (2)$$

где третье слагаемое в числителе показателя экспоненты учитывает влияние гидростатического давления. Согласно уравнению (2), при постоянном значении интенсивности напряжений  $\sigma_i$  время релаксации экспоненциально зависит от давления. Данные рис. 5, *a* показывают, что слагаемое, учитывающее гидростатическое давление, следует преобразовать, выразив давление через свободный объем

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{U_0 - \gamma \sigma_i + \frac{\alpha}{f_a + C}}{RT} \right] \quad (3)$$

где  $f_a$  – функциональная зависимость свободного объема от давления,  $C$  – постоянная, характеризующая ползучесть бездефектного полимера. В этом случае зависимость (3) отражает экспериментальный факт затухания ползучести после выбора свободного объема, отвечающего давлению в  $800 \text{ кГ/см}^2$  для ПТФЭ.

Были также проведены опыты по объемной ползучести при различных температурах и давлениях (рис. 6). Для расширения временного интервала использовали метод приведенных переменных по давлению и температуре. Обобщенные кривые в виде временной зависимости объемного модуля показаны на рис. 7, *a*, *в*. При решении практических задач обычно принимаются наследственные свойства лишь при деформациях сдвига. Считается, что по отношению к всестороннему сжатию полимеры ведут себя упруго. Из рис. 7, *a*, *в* следует, что при изменении времени в пределах пяти – семи десятичных порядков модуль изменяется не так уж и сильно. Однако следует отметить, что уменьшение объемного модуля связано с переходом к более плотной упаковке и к изменению свободного объема. Эти изменения должны сказаться на других свойствах. Были проведены опыты по ползучести при растяжении с наложением гидростатического давления, причем варьировали временем нахождения образца под гидростатическим давлением. Так, после суточного воздействия давлением на образец ПТФЭ ( $P=200 \text{ кГ/см}^2$ ) ползучесть при растяжении уменьшалась как по величине, так и по скорости по сравнению с контрольными образцами примерно на 30 %. Значения эффективной энергии активации  $\Delta U$  и эффективного объема активации  $\Delta V$  при объемной ползучести для ПТФЭ, найденные из данных рис. 7, *б*, *г*, соответственно составили:  $\Delta U=23 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta V=200 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Следует заметить, что из данных  $\lg a_r=f(T)$  и  $\lg a_p=f(P)$  можно, исключив время релаксации, вычислить важную термодинамическую величину  $dP/dT$ . Оказалось, что  $dP/dT$ , найденная по данным рис. 7, *б*, *г*, равняется  $11 \text{ кГ/см}^2 \cdot \text{град}$ . Прямые опыты дали значение  $dP/dT=10 \text{ кГ/см}^2 \cdot \text{град}$ .

Влияние свободного объема на прочность изучали при атмосферном давлении. Была определена прочность и другие свойства (таблица) эпоксидной композиции, отверженной при различных температурах с интервалом в  $10^\circ$ . В области температур отверждения от  $100$  до  $140^\circ$  свободный объем не зависит от температуры отверждения и составляет 0,4 %, проч-

ность в этой области температур несколько возрастала, что можно объяснить «недоотверждением» при температурах 100 и 120°. Отверждение при температурах 150 и 160° приводит к уменьшению прочности и соответственно увеличению свободного объема. Вероятно, при слишком больших начальных скоростях отверждения в момент гелеобразования фиксируется

Характеристика эпоксидного связующего при 20°

Температура отверждения, °C	$K_1 \cdot 10^{-3}$	$K_2 \cdot 10^{-3}$	$P_{кр}$ $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$	Свободный объем, %	$\sigma_p$ , $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$	Максимальная усадка, %
	$\kappa\text{Г}/\text{см}^2$					
70	59	71	1240	0,36	—	—
80	60	70	1250	0,33	—	0,30
90	59	70	1270	0,37	—	0,35
100	58	68	1280	0,33	635	0,42
110	55	67	1300	0,37	—	0,55
120	55	65	1450	0,39	675	0,82
130	55	66	1460	0,37	—	0,88
140	55	63	1460	0,38	776	0,83
150	55	58	1520	0,61	—	0,60
160	55	58	1600	0,73	348	0,44

жесткая сетка с малой плотностью шивок, и дальнейшее протекание реакции замедляется, т. е. первоначально с увеличением температуры отверждения конечная глубина превращения повышается, затем, переходя через максимум, снижается. Данные по значениям усадок, прочности и свободного объема (таблица) подтверждают вышесказанное. Следует отметить, что длительная термообработка при 160° после начального отверждения при 100–120° в течение 2–3 час. после момента гелеобразования не приводит к изменению свободного объема и прочности, и последние находились на уровне 0,4% и 800  $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$  соответственно, т. е. наиболее ответственным моментом при отверждении эпоксидных смол являются начальные стадии.

Ленинградский технологический институт холодильной промышленности

Поступила в редакцию  
6 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

- Д. С. Сандитов, Т. М. Бартенев, Ж. физ. химии, 47, 2214, 1972.
- Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 254.
- Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
- А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A14, 2690, 1972.
- R. H. Howard, J. Macromolec. Sci., C4, 191, 1970.
- С. А. Аржаков, Г. Л. Слонимский, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 1854, 1963.
- В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967, стр. 47.
- В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», 1971, стр. 60.
- О. Е. Ольховик, Э. С. Григорян, Высокомолек. соед., A16, 2155, 1974.
- П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, ОНТИ, 1935, стр. 153.
- О. Е. Ольховик, А. Я. Гольдман, Механика полимеров, 1976, 304.
- С. П. Тимошенко, Теория упругости, ОНТИ, 1937, стр. 356.
- И. И. Перепечко, Динамические методы исследования полимеров, «Химия», 1973, стр. 71.
- Р. Кейес, Твердые тела под высоким давлением, «Мир», 1966, стр. 86.
- А. П. Александров, Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 57.
- Г. И. Гуревич, Ж. техн. физики, 17, 1491, 1947.