

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ  
И ДЕФОРМАЦИИ НА ПРОЦЕСС СТЕКЛОВАНИЯ  
ПОЛИМЕРОВ**

*Матвеев Ю. И., Аскадский А. А.*

На основе нелинейной механической модели полимерного тела проанализировано влияние скорости охлаждения и деформации на процесс стеклования полимеров. Показано и экспериментально подтверждено, что с уменьшением скорости охлаждения (или нагревания) температурный интервал перехода в стеклообразное (или высокоэластичное) состояние сужается. Описан процесс перехода в вынужденно-эластическое состояние и определены температурные зависимости интервала вынужденно-эластических деформаций.

В данной работе рассмотрен процесс стеклования, происходящий при малых скоростях охлаждения, и влияние скорости охлаждения на температурный интервал стеклования. Анализ основан на предложенной нами нелинейной механической модели полимерного тела. Согласно работе [1], в области малых деформаций связь между силой и смещением выражается следующим образом:

$$f = \frac{2f_1 + f_2}{\sqrt{3}} \quad (1)$$

где

$$f_1 = \frac{2}{\sqrt{3}} \Delta x \left[ K_1 a(t) e^{-\frac{t}{\tau_1}} + K_2 \right]$$

$$f_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \Delta x \left[ K_3 b(t) e^{-\frac{t}{\tau_2}} + K_4 \right]$$

$\Delta x$  — величина смещения точки приложения силы (рис. 1),  $\tau_1 = \frac{\eta_1}{K_1}$

$\tau_2 = \frac{\eta_2}{K_3}$ ; функции  $a(t)$  и  $b(t)$  определяются из системы уравнений

$$\frac{da}{dt} = \frac{21}{64a} \frac{\frac{K_4}{K_1\tau_1} - 2\frac{K_3}{K_1\tau_2}b + \frac{21}{8}\frac{K_3K_4}{K_1^2\tau_1 a} \left( \frac{K_4\tau_1}{K_3\tau_2} + \frac{1}{2} \right)}{\left( 1 - \frac{21}{16}\frac{K_3}{K_1 a} \right) \left( \frac{21K_4}{64K_1 a^2} - 1 \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{21}{16} \right)^2 \frac{K_3K_4}{K_1^2 a^3}}, \quad (2)$$

$$\frac{db}{dt} = \frac{21}{16a} \frac{\frac{K_3}{K_1\tau_2}b - \frac{K_4}{K_1\tau_1} + \frac{21}{64}\frac{K_3K_4}{K_1^2\tau_2} \frac{b}{a^2} + \left( \frac{21}{64}\frac{K_4}{K_1 a^2} - 1 \right) \frac{K_4}{K_1\tau_1} \frac{K_4\tau_1}{K_3\tau_2}}{\left( 1 - \frac{21}{16}\frac{K_3}{K_1 a} \right) \left( \frac{21K_4}{64K_1 a^2} - 1 \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{21}{16} \right)^2 \frac{K_3K_4}{K_1^2 a^3}}$$

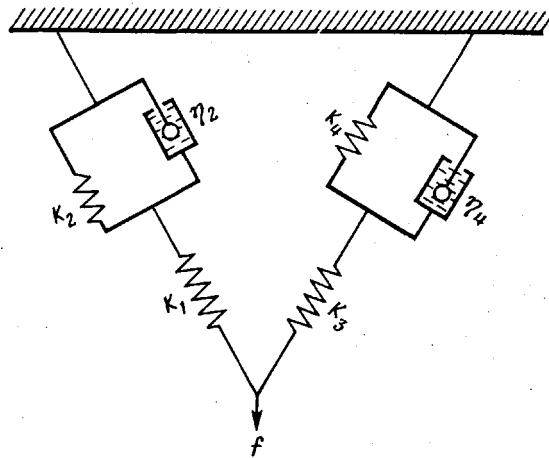


Рис. 1. Нелинейная механическая модель полимерного тела

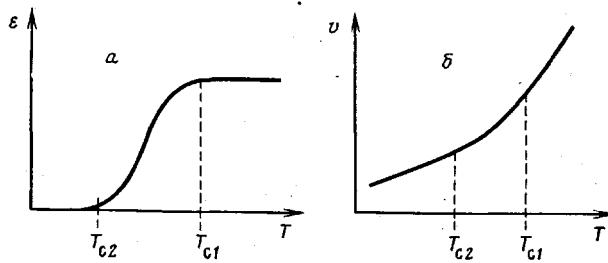


Рис. 2. Схематическое изображение термомеханической (а) и дилатометрической (б) кривых с условными обозначениями характерных температур

Ранее [1, 2] решение системы (2) было получено путем ее линеаризации при  $a=1+\alpha$ ,  $b=1+\beta$ , где  $\alpha \ll 1$ ,  $\beta \ll 1$ , и условии

$$\alpha_0 \ll 1, \quad (3)$$

где

$$\delta_0 = \left( 1 - \frac{16}{21} \frac{K_1}{K_3} \right)^{-1}$$

В этом случае релаксация силы (напряжения) описывается спектром из пяти времен релаксации [1], а сам переход в стеклообразное состояние происходит в интервале температур от  $T_{c,1}$  до  $T_{c,2}$  ( $T_{c,1} > T_{c,2}$ ) [2], что схематически изображено на рис. 2.

Полученные в работах [1, 2] результаты справедливы при достаточно больших скоростях охлаждения полимера  $q$ . Если охлаждение модели производить с очень малой скоростью, то наступит момент, когда модель потеряет устойчивость, т. е. нарушится условие (3). В результате принятого допущения по а ( $a=1+\alpha$ ) уже не выполняется, а по б ( $b=1+\beta$ ) будет еще оставаться справедливым. Найдем новое решение системы уравнений (2), которое остается справедливым и при малых скоростях охлаждения.

Примем при  $T < T_{c,1}$  величину  $a=a_0+\alpha$ , а  $b=b_0+\beta$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  – величины первого порядка малости. Связь между  $a_0$  и  $b_0$  найдем из первого уравнения системы (2) из условия, что члены нулевого порядка должны обращаться в нуль. Тогда

$$b_0 = \frac{A_1 + A_3 a_0}{A_2}, \quad (4)$$

$$\text{где } A_1 = \frac{K_4}{K_1 \tau_1}, \quad A_2 = 2 \frac{K}{K_1 \tau_2}, \quad A_3 = \frac{21}{8} \frac{K_3 K_4}{K_1^2 \tau_1} \left( \frac{K_4 \tau_1}{K_3 \tau_2} + \frac{1}{2} \right).$$

Так как при  $T_{c_2} < T < T_{c_1}$  остается справедливым принятное допущение  $b=1+\beta$ , причем в выражении (4)  $b_0=1$ . Тогда

$$a_0 = \frac{A_3}{A_2 - A_1} \approx \frac{21}{16} \frac{K_4}{K_1} \frac{\tau_2}{\tau_1} \left( \frac{K_4 \tau_1}{K_3 \tau_2} + \frac{1}{2} \right) \approx 0$$

Таким образом, при  $T < T_{c_1}$  величина  $a_0$  меняется скачком от 1 до 0 при малых скоростях охлаждения; при  $a_0=0$   $a=\alpha$ , а  $b=1+\beta$  и система уравнений (2) примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} + 2 \left( \frac{K_4}{K_3} \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{2\tau_1} \right) \alpha &= 0 \\ \frac{d\beta}{dt} + \frac{1}{\tau_2} \beta &= -\frac{1}{\tau_2} \end{aligned} \quad (5)$$

т. е. ниже  $T_{c_1}$  кинетические уравнения становятся независимыми (отсутствуют перекрестные члены).

Полученный результат означает, что при малых скоростях охлаждения температурный интервал стеклования вырождается и остается только одна температура стеклования. В общем случае при анализе поведения полимера в области  $T < T_{c_1}$  большую роль играет скорость охлаждения. Если скорость охлаждения велика, то температуры  $T_{c_1}$  и  $T_{c_2}$  существенно не совпадают, т. е. переход в стеклообразное состояние происходит в более широком интервале температур.

Поскольку здесь, как и в работе [2], не рассматриваются термодинамические свойства модели, нельзя сказать, являются ли найденные температуры  $T_{c_1}$  и  $T_{c_2}$  точками фазового перехода или нет (хотя в точках фазового перехода времени релаксации стремятся к бесконечности). В этом смысле наш подход в определенной степени перекликается с результатами работы [3], в которой дана чисто кинетическая трактовка процесса стеклования, приводящая к зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения образца. В нашей модели температура стеклования зависит как от термодинамических характеристик системы, так и от внешнего воздействия.

На практике при увеличении скорости охлаждения (или нагревания) температурный интервал, в котором происходит процесс стеклования, действительно расширяется, но не скачкообразно, а достаточно плавно. При этом с понижением скорости охлаждения (или нагревания) зависимость деформации от температуры в области перехода становится более крутой. Это видно из рис. 3, на котором показаны термомеханические кривые для ряда отверженных компаундов на основе эпоксидных олигомеров<sup>1</sup>. В соответствии с полученными теоретическими результатами температурный интервал стеклования расширяется с увеличением скорости нагревания (рис. 4). Плавное изменение интервала стеклообразного состояния можно получить аналитически, если рассмотреть промежуточную область изменения параметров  $a$  и  $b$  в системе уравнений (2).

Перейдем теперь к влиянию механического воздействия на рассматриваемый переход. Известно [4], что при действии механического напряжения осуществляется процесс размягчения, заключающийся в развитии вынужденно-эластической деформации. Это хорошо видно из кривых растяжения (рис. 5). На кривой растяжения можно выделить две характерные деформации —  $\epsilon_{\min}$  (при которой начинается переход в вынужденно-эластическое состояние) и  $\epsilon_{\max}$  (при которой этот переход заканчивается и начинается деформирование ориентированного образца как целого). Следовательно, можно выделить область деформаций  $\epsilon_{\max} - \epsilon_{\min}$ , где осуществляется  $\alpha$ -переход при действии механического напряжения. Аналитиче-

<sup>1</sup> Экспериментальные термомеханические кривые были предоставлены А. С. Маршалковичем и А. В. Пастуховым.

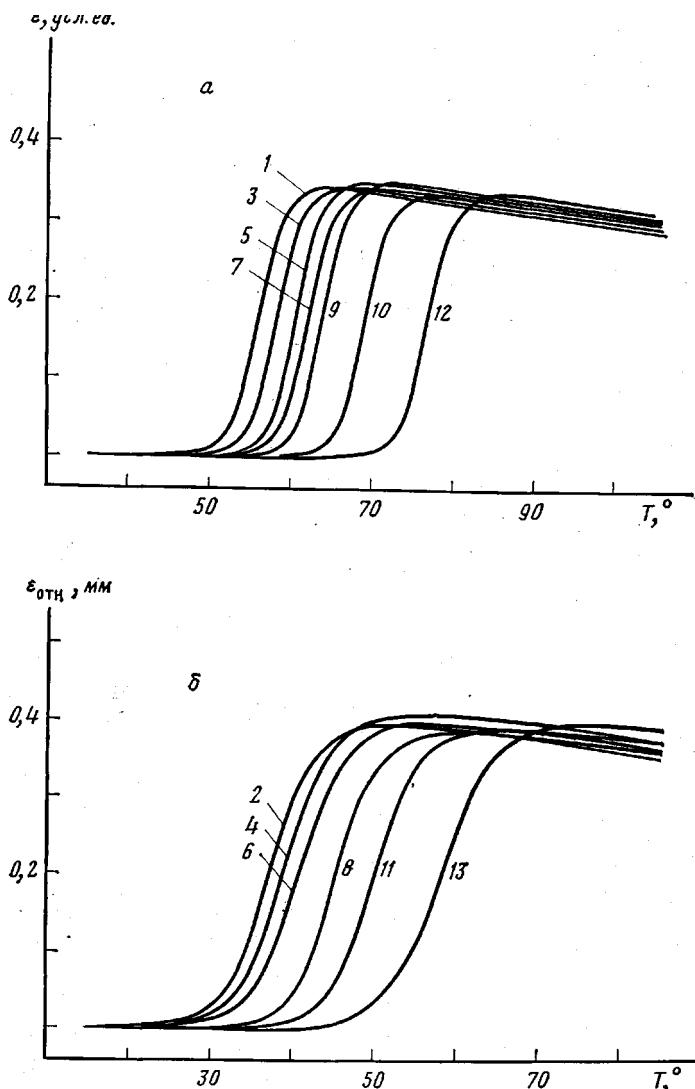


Рис. 3. Термомеханические кривые отверженных эпоксидных компаундов. Измерения проводили на приборе УИП-70 в условиях сжатия при нагрузке 200 г на пuhanсон диаметром 2,5 мм. Скорость повышения температуры 0,62 (1); 0,71 (2); 1,07 (3); 1,43 (4); 2,39 (5); 2,76 (6); 4,61 (7); 5,92 (8); 6,36 (9); 9,44 (10); 10,55 (11); 15,74 (12) и 18,5 град/мин (13). Здесь и на рис. 4 состав компаундов: а — ЭД-20 — 1 моль, изо-МТГФА — 0,6 моля, азелаиновая кислота — 0,7 моля; б — ЭД-20 — 1 моль, изо-МТГФА — 1,3 моля, олеиновая кислота — 0,7 моля

ски эту область деформаций можно получить из решения, найденного для случая больших деформаций. Согласно работе [5]  $\varepsilon_{\max}$  и  $\varepsilon_{\min}$  соответствуют условиям, когда времена релаксации  $\tau_b$  и  $\tau_a$  [5] обращаются в бесконечность

$$\varepsilon_{\max} = \sqrt{1,63 \frac{K_1 \tau_2}{K_2 \tau_1}}, \quad \varepsilon_{\min} = \sqrt{1,63 \frac{K_1}{K_3}} \quad (6)$$

Из полученных значений для  $\varepsilon_{\max}$  и  $\varepsilon_{\min}$  можно найти их температурные зависимости. Так как  $K_1/K_3$  слабее зависит от температуры, чем  $\tau_2/\tau_1$ , то можно записать, что  $\varepsilon_{\max}(T) = [\varepsilon_{\max}(T_0)]^{T_0/T}$ . Отсюда сразу же следует, что если  $\varepsilon_{\max}(T_0) < 1$ , то при  $T > T_0$   $\varepsilon_{\max}(T)$  будет расти. Если  $\varepsilon_{\max}(T_0) > 1$ ,

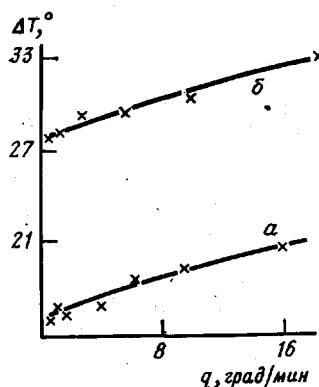


Рис. 4

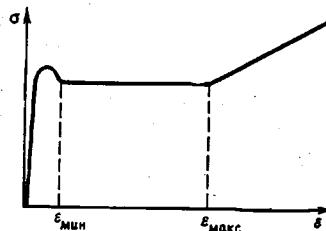


Рис. 5

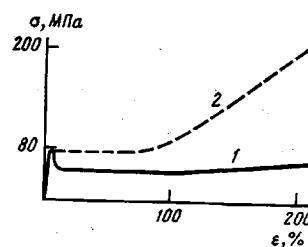


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость  $\Delta T = T_{c1} - T_{c2}$  от скорости повышения температуры  $q$

Рис. 5. Упрощенная схема кривой растяжения стеклообразного полимера с условными обозначениями характерных деформаций

Рис. 6. Кривые растяжения ненаполненной резины из СКН-40 при  $-71^\circ$  и скорости растяжения 0,61 мм/мин [4]. Напряжение рассчитано на начальное (1) и истинное сечение образца (2)

то при  $T > T_0 \varepsilon_{\max}(T)$  будет уменьшаться. Следовательно, согласно полученным соотношениям, если интервал вынужденно-эластической деформации при какой-либо заданной температуре  $T_0$  меньше 100%, то с ростом температуры этот интервал должен увеличиваться и стремиться к 100%. Это наблюдается на практике для ПММА и других стеклообразных полимеров [4, 6]. Если же при какой-либо заданной температуре  $T_0$  интервал вынужденно-эластической деформации больше 100%, то с ростом температуры он должен убывать, стремясь к 100%. Данный вывод нуждается в экспериментальной проверке. Кроме того, необходимо учитывать, что диаграммы растяжения, построенные в расчете на исходное и истинное сечение, существенно различаются. На рис. 6 показаны такие диаграммы для ПММА (по данным Ю. С. Лазуркина [4], который измерял истинное сечение образца на всех стадиях растяжения). Физический смысл имеет диаграмма, построенная с учетом истинного сечения образца, поэтому опыты по проверке отмеченных выше температурных зависимостей  $\varepsilon_{\max}$  следует проводить с учетом истинного сечения образца.

Рассмотрим теперь, как переход к вынужденно-эластическим деформациям ( $\varepsilon > \varepsilon_{\min}$ ) отразится на процессе релаксации напряжения в полимере. Если ориентироваться на полученное выше решение при условии (3), то разность ( $\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}$ ) должна сокращаться при деформации с малой скоростью аналогично тому, как сокращается температурный интервал перехода при уменьшении скорости охлаждения. Однако если учесть, что в стеклообразном состоянии все времена релаксации велики, то этот эффект может оказаться незначительным. Влияние температуры на увеличение  $\varepsilon_{\max}$  сильнее, чем на сокращение  $\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}$ , так как  $\varepsilon_{\min}$  слабо меняется от температуры, как это видно из выражения (6). Но по мере приближения к температурному интервалу стеклования ( $T_{c,1} - T_{c,2}$ ) влияние температуры будет возрастать и в пределе (при  $T = T_{c,1}$ ) останется только одно значение  $\varepsilon_{\min}$  ( $\varepsilon_{\min}$  и  $\varepsilon_{\max}$  сольются). Это будет условная точка перехода твердого полимера к эластомеру. В области высокоэластического состояния благодаря малым временам релаксации равновесие достигается относительно быстро и выражение для зависимости напряжения от кратности вытяжки примет вид, полученный в работе [5].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А., 1982, т. 24, № 6, с. 1295.
2. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А., 1984, т. 26, № 12, с. 2611.
3. Птицын О. Б., Волькенштейн М. В. Журн. техн. физики, 1956, т. 26, с. 2204.
4. Лазуркин Ю. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. наук. Ин-т физических проблем АН СССР, 1954.
5. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А., 1984, т. 23, № 6, с. 1347.
6. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.

Московский инженерно-строительный  
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию  
2.IV.1984

## INFLUENCE OF THE RATE OF THE CHANGE OF TEMPERATURE AND STRAIN ON THE PROCESS OF GLASS TRANSITION OF POLYMERS

*Matveev Yu. I., Askadskii A. A.*

### Summary

Basing on the nonlinear mechanical model of a polymer the influence of the rate of cooling and strain on the glass transition of polymers is analysed. With decrease of the rate of cooling (or heating) the temperature range of glass transition (or devitrification) is shown and experimentally confirmed to be decreased. The transition into the forced rubber-like state is described and the temperature dependences of the range of forced rubber-like strains are presented.