

УДК 541.64:539.3

**РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ В СОПРОТИВЛЕНИИ
НЕУПРУГОМУ ДЕФОРМИРОВАНИЮ
СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Филинов Е. М.

На основе анализа активационных параметров деформирования, определенных в переходной области при непрерывном нагружении, рассмотрены особенности деформации сетчатых полимеров при сжатии в различных релаксационных областях. Показана возможность качественного прогноза длительных деформативных свойств на основе активационных параметров, найденных при кратковременных испытаниях.

Использование различных уравнений для описания деформации полимерных материалов в большинстве случаев преследует механический аспект проблемы, т. е. установление зависимости между деформацией, напряжением и временем. Параметры уравнений при таком подходе обычно не связываются со структурой полимера.

Для решения проблем структурной механики широко используют уравнение, основанное на представлениях Эйринга и Френкеля, которые связывают скорость неупругой деформации $\dot{\varepsilon}$ с напряжением σ и температурой T

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp \left(-\frac{Q_0 - \alpha \sigma}{RT} \right) \quad (1)$$

Анализ коэффициентов в формуле (1) проводится из данных, полученных в режиме ползучести.

Характеристикой сопротивления неупругому деформированию в режиме непрерывного нагружения является предел вынужденной эластичности σ_b , зависимость которого от температуры и скорости деформирования рассмотрена достаточно подробно [1].

Экспериментальные данные показывают [2], что скоростные зависимости σ_b эпоксидных полимеров при сжатии в некотором интервале температуры образуют веер прямых $\sigma_b - \lg \dot{\varepsilon}$ подобно вееру прямых $\lg \dot{\varepsilon} - \sigma$ в режиме ползучести. В этом интервале температур для σ_b справедливо выражение

$$\sigma_b = \frac{Q}{\alpha} - \frac{2,3RT}{\alpha} \lg \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\dot{\varepsilon}}, \quad (2)$$

где Q — энергия активации (температурный коэффициент процесса неупругого деформирования), α — активационный объем. Из веера прямых $\sigma_b - \lg \dot{\varepsilon}$ можно определить $\alpha = \frac{\Delta \lg \dot{\varepsilon} RT}{\Delta \sigma \lg e}$ и $Q = 2,3RT \lg \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\dot{\varepsilon}}$.

Ранее было показано [3], что величина ММ отрезка цепи между узлами M_c коррелирует с коэффициентом α в формуле (2), при этом данные согласуются с результатами, полученными в режиме ползучести [4].

Интерпретация энергии активации молекулярно-кинетических процессов в конденсированных средах довольно сложна и требует большой осторожности. Установлено [5], что потенциальный барьер, преодолеваемый кинетической единицей при деформировании стеклообразных полимеров,

определяется межмолекулярными взаимодействиями. Однако характер молекулярных движений, лежащих в основе активационного механизма деформации, изменяется при релаксационных переходах. Задача данной работы заключалась в рассмотрении физического смысла Q в различных релаксационных областях с тем, чтобы на этой основе определить особенности механизма деформации.

Исследуются эпоксидные полимеры с различной степенью сшивания, характеристика которых и методика эксперимента описаны ранее в работе [3]. Опыты проводили с двумя полимерами I и II со следующими характеристиками.

Полимер	M_c , г/моль	T_c°	σ_b , Н/мм ²	Q/α , Н/мм ²	$\Delta\sigma/\sigma_{b \text{ макс}}$
I	1100	90	100	230	0,31
II	480	90	60	160	0,12

На рис. 1 схематически представлены зависимости $\sigma_b - T$ для полимеров I и II. Перестроение зависимостей $\sigma_b - \ln \dot{\epsilon}$ в координатах $\lg \dot{\epsilon} = -(1/T)$ для оценки $Q(\sigma)$ обнаруживает так называемый эффект смещения полюса, подробно рассмотренный при изучении временной зависимости прочности полимеров [6]. Указанный эффект типичен при исследовании деформации неориентированных полимеров [7], однако в вопросе о причинах его появления и в особенности о физическом смысле температуры полюса T_n единого мнения достигнуто, видимо, не было [6, 7]. Рассмотрение данного вопроса отвечает задаче работы, поскольку для количественной оценки параметров в формуле (2) необходимо учесть T_n .

Нами замечено, что величина T_n приближенно соответствует температуре, на которую экстраполируется линейный участок зависимости $\sigma_b - T$ в области $T_2 - T_3$ (рис. 1), т. е. соответствует T_c полимера со структурой, исключающей проявление дополнительного релаксационного процесса при температуре T_2 (рис. 1). При этом между T_n и действительной $T_c = T_1$, определенной из деформационных и дилатометрических измерений (рис. 1), соблюдается соотношение $T_n \approx 2T_c$.

Энергия активации Q' с учетом T_n определяется из выражения [7]

$$Q' = \frac{Q}{1 - T/T_n} \quad (3)$$

Поскольку веер прямых $\sigma_b - \lg \dot{\epsilon}$, определяющий необходимую для расчетов величину $\lg \dot{\epsilon}_0$, соблюдается в сравнительно узкой температурной области, отстоящей примерно на $30-40^\circ$ ниже T_c [2], а $T_n \approx 2T_c$, то из соотношения (3) следует, что $Q' \approx 2Q$.

Нетрудно видеть, что необходимым условием отсутствия смещения полюса является отсутствие излома на зависимости $\sigma_b - T$ при T_2 . Другим условием является меньший угол наклона указанной зависимости. Отмеченные условия отвечают, с одной стороны, сильно зашитому полимеру (высокая T_c), с другой — меньшей энергии активации. Такой случай реализуется при исследовании прочностной долговечности ориентированных полимеров при $T < T_c$, а поэтому, как правило, ограничиваются определением энталпии активации $\Delta H = Q(\sigma)$, на основе которой определяют Q_0 .

Такой вывод представляется очевидным, если учесть уже известные закономерности [6]. Однако подчеркнем, что в данном случае эффект смещения полюса связывается с наличием релаксационного перехода при некоторой характерной температуре T_2 , лежащей между температурами α - и β -переходов, и при которой, как будет показано ниже, изменяется природа деформации. Выделять T_n в качестве характеристики структуры полимера нет необходимости, поскольку T_n является функцией T_c : при высокой плотности сшивания (большая T_c) возможность существенного изменения конформаций межузловых цепей без разрыва химических связей ограничена, и ведущим является процесс разрушения. При этом между плотностью сшивания и величиной смещения полюса наблюдается закономерная связь [8].

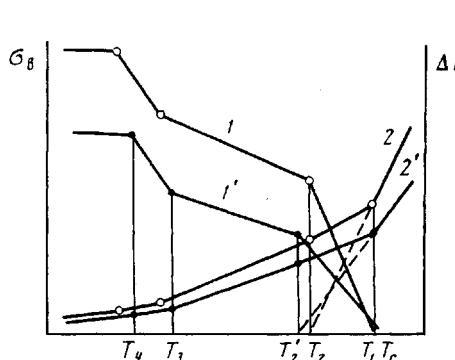


Рис. 1

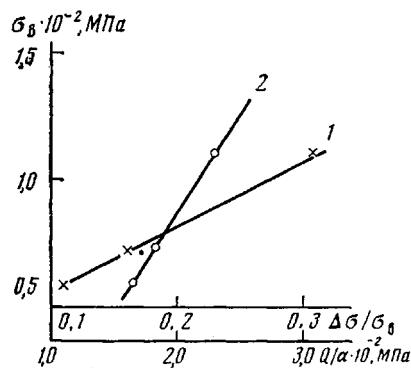


Рис. 2

Рис. 1. Схематическая зависимость предела вынужденной эластичности от температуры (1, 1') и дилатометрические кривые (2, 2') для полимеров I (1, 2) и II (1', 2')

Рис. 2. Зависимость σ_b от параметров $\Delta\sigma/\sigma_{b \text{ max}}$ (1) и Q/α (2) для различных эпоксидных полимеров

Зависимость $Q(\sigma) = \sigma$, которая не приводится здесь из-за наглядности представления, показывает, что энергия активации при $\sigma=0$ в области напряжений, соответствующих интервалу $T_1 - T_2$, почти вдвое выше, чем при напряжениях, соответствующих интервалу $T_2 - T_3$. Вполне очевидно, что во всем температурном диапазоне $T_1 - T_3$ энергия активации не может служить характеристикой преодолеваемых при деформировании сил межмолекулярных взаимодействий, т. е. высокое значение Q' не может отражать только энергетику элементарного акта процесса деформации, лежащего в основе модели Эйринга — Френкеля. Действительно, температурный коэффициент процесса в области α -релаксации связан с энталпией активации. В общем же виде термодинамическая теория флюктуаций предполагает показателем экспоненты в выражениях типа (1) свободную энергию, а поэтому вероятность преодоления барьера, определяющая макроскопический процесс, выражается известным соотношением

$$W = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (4)$$

При этом причины резкой температурной зависимости различных свойств и высокие значения энергии активации часто объясняют, исходя из представлений о свободном объеме, согласно которым элементарный акт перемещения кинетической единицы в том или ином процессе определяется способом осуществления движения, а не преодолением барьера в модели Эйринга.

С этих позиций рассмотрение второго множителя в формуле (4) с точки зрения структурного фактора, определяющего сопротивление деформированию, обусловливает необходимость нахождения параметра, характеризующего молекулярную подвижность. Отметим, что такой подход отвечает физической концепции структуры [9]. Оказалось, что такой параметр можно определить непосредственно из диаграммы сжатия $\sigma - \epsilon$, не прибегая к динамическим измерениям. Ранее было показано [10], что спад напряжения $\Delta\sigma$ на кривой $\sigma - \epsilon$ после достижения σ_b связан с подвижностью сетки. Последующее рассмотрение показало [2],

что зависимость $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_b} - T$ обнаруживает определенные закономерности:

ее характер в некоторой степени аналогичен температурной зависимости механических потерь $\operatorname{tg} \delta - T$, а максимальное значение параметра $\Delta\sigma/\sigma_b$ отвечает температуре T_2 , при которой наблюдается излом зависимости $\sigma_b - T$ (рис. 1). Порядок величины $\Delta\sigma/\sigma_{b \text{ max}}$ соответствует значению $\operatorname{tg} \delta_{\text{max}}$ для данного класса полимеров (в области α -перехода).

Выше были приведены значения $\Delta\sigma/\sigma_{\text{в макс}}$ для эпоксидных полимеров с различной величиной M_c . Здесь же приведены значения параметра $q=Q/\alpha$, который выберем для сравнительной оценки межмолекулярных взаимодействий. Зависимость указанных параметров от плотности химической сетки была рассмотрена и объяснена ранее [3]. Здесь же обратим внимание на следующее.

Определение параметра $\Delta\sigma/\sigma_{\text{в макс}}$ для полимеров различного строения показывает, что между сопротивлением деформированию и данным параметром существует пропорциональная связь (рис. 2). Укажем здесь, что аналогичная корреляция между прочностью при изгибе и $\tan \delta$ для эпоксидных смол отмечена в работе [11]. Аналогичная связь $\sigma_{\text{в}}$ имеется и с параметром q (рис. 2). При этом следует отметить, что параметры $\Delta\sigma/\sigma_{\text{в}}$ и q определены в одной релаксационной области (при $T>T_2$), а указанные на рис. 2 значения $\sigma_{\text{в}}$ – в другой (при $T<T_2$). Этот факт является одним из немногих доказательств того положения [12], что свойства сетчатых полимеров в стеклообразном состоянии отражают структурные особенности высокомодульного состояния. Однако следует заметить, что характеристикой структуры высокомодульного состояния является лишь величина M_c , поскольку при $T>T_c$ утрачивается возможность привлечения отмеченных выше параметров для характеристики структуры. Здесь же имеется возможность, с одной стороны, найти связь между M_c и указанными параметрами [3], а с другой – определить связь между сопротивлением деформированию и параметрами, характеризующими структуру полимера в переходной области. Последнее имеет непосредственное практическое значение, поскольку сама величина $\sigma_{\text{в}}$ не может служить характеристикой долговременного поведения материала. Наоборот, использование активационных параметров дает возможность выполнить качественную оценку работоспособности полимеров с различной структурой.

Для анализа природы деформации существенным является следующий факт. Данные показывают, что параметр q в области $T_1 - T_2$ остается постоянным. В этом проявляется характерный для многих явлений в твердых телах компенсационный эффект, экспериментально выражющийся в сопутствующем изменении предэкспоненциального множителя и энергии активации в выражениях типа (1). Действительно, с ростом температуры тепловое движение преодолевает межмолекулярные взаимодействия, частично отражаемые величиной Q (увеличивается энталпия). Количественным выражением очевидного роста энтропии по мере увеличения температуры может служить уменьшающаяся величина коэффициента α . Третьим структурным параметром, характеризующим соотношение между энергией теплового движения и межмолекулярным взаимодействием, выступает свободный объем, концепция которого развита для переходной области, которой отвечает диапазон температур $T_1 - T_2$. Логично поэтому допустить, что величина свободного объема за пределами данного интервала определяет преимущественную природу деформации: энтропийную при $T>T_1$ и энергетическую при $T<T_2$. Деформационный процесс в области $T_1 - T_2$ определяется не только преодолением барьера, но и образованием дырочки. Такое заключение, как и вывод о влиянии на сопротивление деформированию межмолекулярного взаимодействия и теплового движения, а также о двух составляющих энергии активации представляется поэтому вполне обоснованным и согласуется с самим определением переходной области, сохраняющей частично свойства граничных с ней областей.

В этой связи укажем, что представления о свободном объеме в самом общем виде часто привлекаются при изучении деформации полимерных материалов. Здесь отметим, что в данном случае температурные области, характеризующиеся различной природой деформации, выявляются с полной определенностью. Природа релаксационного перехода при T_2 пока не рассматривалась. Этот вопрос недостаточно рассмотрен в литературе, несмотря на то что изучение его представляет интерес с различных точек зрения [1].

Термодинамический подход к описанию процесса стеклования, существенным вкладом в который являются известные работы Гиббса и Ди Марцио, предполагает наличие некоторой температуры T_0 , при которой свободный объем и конфигурационная энтропия принимают минимальные значения [13]. Ранее [2] было высказано предположение о соответствии между отмеченной здесь температурой T_2 и характеристической температурой T_0 в теории стеклования и свободного объема. Приведенные здесь результаты, свидетельствующие о том, что изменение деформационного механизма при температурах ниже и выше T_2 связано не с изменением типа единиц движения, а прежде всего характера подвижности, в определенной мере подтверждают справедливость такого предположения. Заметим, что такой вывод согласуется с предложенной в работе [14] интерпретацией α - и β -переходов, согласно которой предполагается, что указанные переходы отвечают различным формам движения одинаковых по размеру кинетических единиц. Уместно здесь отметить, что физический смысл коэффициента α при деформационных измерениях, связываемый обычно с размером кинетических единиц, в действительности более сложен, если учесть такой вывод и зависимость $\alpha(T)$.

Рассмотрение деформационных свойств, как и низкотемпературного (здесь при T_2) перехода в области стеклования, иногда проводится на основе представлений о различных уровнях структурной организации аморфных полимеров. В этом вопросе остается много невыясненного. Приведенные данные позволяют допустить, что переход при T_2 отражает общие закономерности стеклования (размягчения). Что же касается деформации, то количественные соотношения между надмолекулярными структурами и механическими свойствами практически отсутствуют. Основной вывод, касающийся механизма деформации, заключается в том, что деформационный процесс, связанный с конформационной перестройкой цепей в области $T_1 - T_2$, для которой характерно влияние напряжения на энергию активации и справедливо выражение (2), при $T < T_2$ сменяется сдвиговым механизмом развития деформации. Такой вывод согласуется с данными работы [15], в которой предложен диффузионно-дислокационный механизм деформации твердых полимеров. Предполагается [15], однако, что критическая температура, при которой происходит смена механизма деформации, отвечает β -переходу. На рис. 1 β -переходу отвечает температура T_3 . Изменения механизма деформации при этой температуре очевидны. Однако полагаем, что диффузионный механизм характерен для переходной области: «оживление» спектра напряжением ярко проявляется при $T > T_2$, а при $T < T_3$ сдвиговой механизм сочетается с разрывом химических связей. При этом необходимо также учитывать вид деформации, поскольку общность процессов высокой и вынужденной эластичности возможна при деформации, определяемой преодолением сил межмолекулярного взаимодействия, что в наиболее чистом виде реализуется при испытаниях на сжатие.

Использование численных значений активационных параметров, определенных из данных испытаний при непрерывном нагружении, для оценки долговечности из выражения (1) позволяет дать качественную оценку поведения эпоксидных полимеров и композитных материалов на их основе и в режиме ползучести. Проведенные испытания показали, что полимер I с меньшей плотностью сшивания имеет не только более высокие показатели кратковременного сопротивления, но и большую долговечность во всем исследованном интервале напряжений ползучести по сравнению с полимером II. С точки зрения использованной модели деформирования указанное различие в свойствах обусловлено различными величинами параметров q . Такая связь активационных параметров, определенных в области размягчения, со свойствами стеклообразного состояния отражает по существу известное положение о зависимости структуры и свойств стекла от особенностей строения жидкости вблизи T_c [9]. Поэтому более подробное рассмотрение физического смысла параметра q , который использован для сравнительной оценки межмолекулярных взаимодействий, представляет большой интерес.

Известно [1], что в общем случае характер накопления повреждений при непрерывном нагружении и ползучести может быть различным, экспериментальным подтверждением чего в наиболее явном виде являются сильно различающиеся значения деформации разрушения. Наши данные свидетельствуют о том, что элементарные акты процесса деформации, видимо, одинаковы при разных режимах нагружения. Деформации, соответствующие σ_0 и началу резкого увеличения скорости ползучести, в рассматриваемом случае оказываются близкими. Известно, что деформационный критерий длительной прочности базируется на независимости величины предельной деформации от условий испытаний. С учетом приведенных данных представляется полезным поиск связи между температурными и временными зависимостями, а также и зависимостью $\sigma - \epsilon$. Основная предпосылка для поиска такой связи — отмеченное в работе наличие температурных областей с различными механизмами деформации. Наличие нескольких участков на диаграмме длительного и кратковременного деформирования также связано с различной природой деформации.

Автор благодарен А. А. Аскадскому за полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.
2. Филиянов Е. М. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 9, с. 700.
3. Филиянов Е. М., Красникова Т. В., Песчанская Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 7, с. 1487.
4. Филиянов Е. М., Тараканов О. Г. Механика композитных материалов, 1980, № 3, с. 391.
5. Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шлейzman В. А. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л.: Наука, 1984. 245 с.
6. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
7. Ратнер С. Б. Пласт. массы, 1977, № 10, с. 31.
8. Пичугина С. В., Разинская И. Н., Слуцкер А. И. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 3, с. 171.
9. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. М.: Химия, 1978. 312 с.
10. Филиянов Е. М., Петриленкова Е. Б., Тараканов О. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1310.
11. Магомедов Г. М., Хачатрян П. М., Зеленев Ю. В. Механика композитных материалов, 1983, № 1, с. 66.
12. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. 248 с.
13. Липатов Ю. С. Успехи химии, 1978, т. 47, № 2, с. 332.
14. Берштейн В. А., Егоров В. Н., Степанов В. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 3, с. 627.
15. Escaig B. Helv. phys. acta, 1983, v. 56, № 1–3, p. 293.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
19.XI.1984

THE ROLE OF STRUCTURAL FACTORS IN RESISTANCE TO NONELASTIC DEFORMATION OF NETWORK POLYMERS

Filyanov Ye. M.

Summary

The features of deformation of network polymers under compression in various relaxational regions have been studied by analysis of the activation parameters of deformation determined in the transitional region under continuous loading. The possibility of the qualitative prediction of durable strain properties basing on activation parameters found in short-time testing is shown.