

УДК 541.64:539.3

**СВЯЗЬ АКТИВАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЕФОРМИРОВАНИЯ
СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПЕРЕХОДНОЙ ОБЛАСТИ
СО СВОЙСТВАМИ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ**

Филянов Е. М.

Показано, что активационные параметры деформирования в переходной области отражают структурные особенности и свойства стеклообразных эпоксидных полимеров. Проведена аналогия между тепловым и деформационным размягчением. Найдены температурные интервалы, определяющие различные закономерности и механизмы деформации. Выявлены структурные факторы сетчатого полимера, определяющие признаки пластической деформации, характерные для кристаллических тел.

Ранее было показано [1, 2], что сопоставление активационных параметров деформирования в переходной области со структурными особенностями высокоэластического состояния и свойствами стеклообразного полимера может служить удобным приемом установления связи между структурой и свойствами сетчатых полимеров. При этом предполагалось, что переходная область должна отражать свойства граничных с ней областей и поэтому является своеобразным «мостиком» для установления связи между структурой высокоэластического состояния и свойствами в стекле.

Наряду с отмеченным в названии статьи вопросам здесь рассматривается аналогия между тепловым и деформационным размягчением эпоксидного полимера. Его характеристика, как и методика эксперимента, приведена в работе [1]. Дополнительный эксперимент связан лишь с определением коэффициента Пуассона, который находился непосредственным измерением продольной и поперечной деформаций.

Переходная область четко выявляется из температурной зависимости предела вынужденной эластичности σ_b и ограничена с одной стороны температурой структурного стеклования T_c , а с другой — некоторой характерной температурой T_2 , лежащей между температурами α - и β -переходов (рис. 1). Приведенные на рис. 2 данные позволяют выразить температурно-скоростную зависимость σ_b в переходной области уравнением

$$\sigma_b = \frac{Q}{\alpha} - \frac{2,3R}{\alpha \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_n} \right)} \ln \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\dot{\varepsilon}}, \quad (1)$$

где Q и α — эффективные энергия активации и активационный объем процесса деформирования, T_n — температура полюса.

Предыдущее рассмотрение показало [1], что активационные параметры, выраженные величиной $q = Q/\alpha$, находятся в непосредственной зависимости от структуры сетки в высокоэластическом состоянии. Рассмотрим теперь, какова связь параметра q со свойствами в стекле.

Из формулы (1) следует, что σ_b равен параметру q и одновременно напряжению σ^* в полюсе, который образует веер прямых $\sigma_b - \lg \dot{\varepsilon}$, что возможно при $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0$. Оказалось, что величина напряжения σ^* в полюсе, определяемого достаточно далекой экстраполяцией зависимостей $\sigma_b - \lg \dot{\varepsilon}$, полученных в переходной области, лежит в области значений σ_b , экспериментально наблюдаемых на зависимости $\sigma_b - T$ в области отрицательных температур. Измерения, выполненные для ряда эпоксидных полимеров,

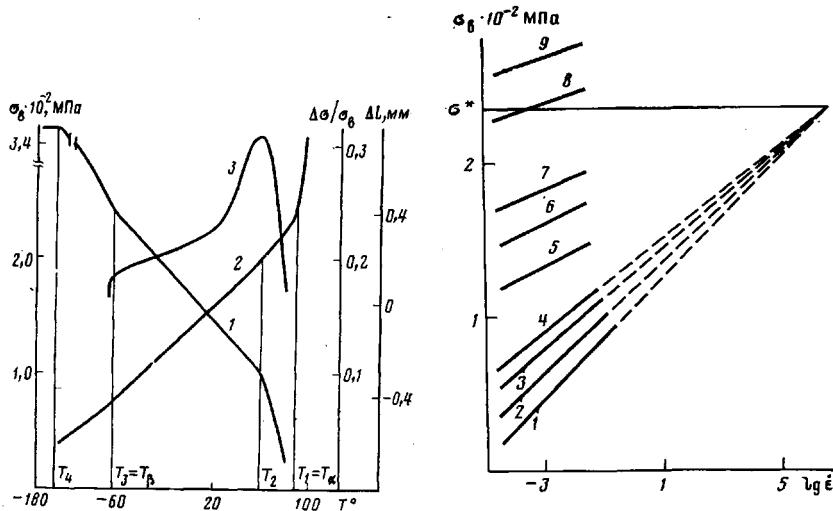


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость σ_b (1), теплового расширения (2) и параметра $\Delta\sigma/\sigma_b$ (3) эпоксидного полимера

Рис. 2. Скоростная зависимость σ_b при 75 (1), 70 (2), 65 (3), 60 (4), 25 (5), 0 (6), -20 (7), -70 (8) и -80° (9)

показали при этом, что σ^* близко значению σ_b при температуре β -перехода. Таким образом, $q=\sigma^*\simeq\sigma_b$ (рис. 1, 2).

Известно, что методический прием, основанный на обработке веера прямых $\lg t-\sigma$, широко использован при изучении прочности жестких полимеров. Однако параметр μ_0/γ , определяемый по долговечности, в большинстве случаев не сопоставлялся с реальной прочностью и, видимо, не имеет смысла ее максимального значения. Этот факт, в частности, отмечен в работе [3].

Очевидно, что причина различий — роль релаксационных процессов при разрушении и деформации, учитывая неупругий характер последней в рассматриваемом случае. Действительно, первое слагаемое в формуле (1) представляет собой значение σ_b , исключающее влияние релаксационных процессов и определяемое, таким образом, межмолекулярным взаимодействием. Другими словами, величина q представляет своеобразную «атермическую» составляющую предела вынужденной эластичности. Строго определения атермического механизма в случае хрупкого разрушения, видимо, нет. Однако в данном случае характер кинетических единиц, с исключением подвижности которых связывается «атермическая» составляющая σ_b , вполне определен.

Сравнивая значение параметра q с характерным значением σ_b в области стеклообразного состояния следует учесть, что изменения в ходе зависимости σ_b-T обусловлены не только различным видом кинетических единиц теплового движения, но и различным характером теплового движения одних и тех же единиц. Ранее [4] показано, что в качестве характеристики молекулярной подвижности можно использовать параметр, определяемый из статических измерений, т. е. не прибегая к динамическим испытаниям. Таким параметром является величина $\Delta\sigma/\sigma_b$ ($\Delta\sigma$ — спад напряжения на диаграмме сжатия после достижения максимума). Температурная зависимость этого параметра, приведенная на рис. 1, показывает, что он имеет максимальное значение при T_2 , ниже которой закономерности механического поведения оказываются иными по сравнению с областью T_1-T_2 (рис. 2). При T_b параметр $\Delta\sigma/\sigma_b \approx 0$, т. е. подвижность, характерная для области T_1-T_3 , при $T < T_b$ вырождается.

Здесь следует подчеркнуть, что максимальная деформационная характеристика, соответствующая исключению подвижности кинетических единиц, свойственных переходной области, отвечает σ_b при T_b — температуре, при которой параметр $\Delta\sigma/\sigma_b$, характеризующий подвижность во всем ин-

тервале T_1-T_3 , становится равным нулю. Следовательно, характер кинетических единиц движения в температурном интервале T_1-T_3 одинаков, а излом зависимости при T_2 обусловлен изменением характера теплового движения.

Необходимо отметить, что напряжение σ^* по существу сравнивается с некоторой областью значений σ_b при T_b , поскольку хотя и незначительная скоростная зависимость σ_b сохраняется вплоть до температуры хрупкого разрушения T_c , в чем проявляется некоторая некорректность в сравнении σ^* и σ_b . Заметим также, что исходя из физического смысла σ^* следовало бы ожидать равенства $q=\sigma_b$. Такой случай, как показывает эксперимент, наблюдается для редкосшитых полимеров. Причина различий заключается, видимо, в разной степени внутри- и межцепной кооперативности для систем с различной плотностью сетки [5]: движение фрагментов, определяющих β -релаксацию, неодинаково влияет на сегмент движения в целом для густо- и редкосшитых полимеров.

Представления о различных размерах α - и β -релаксаторах, определяющих соответствующие переходы, являются общепринятыми. Вместе с тем в последнее время высказывается положение, согласно которому в основе β -перехода лежит структурно-упаковочный фактор, и переход отражает особенности стеклообразного состояния, а не набор кинетических единиц движения. Представленные данные в определенной степени отвечают таким представлениям о природе α - и β -переходов [6], однако наглядных представлений в вопросе структурной интерпретации переходов в сетчатых полимерах, вероятно, нет.

Приведенные результаты показывают, что простые испытания дают возможность сравнительной оценки степени межмолекулярных взаимодействий в исследуемых полимерах. Значение такой оценки определяется прежде всего тем обстоятельством, что, согласно работе [7], деформирование стеклообразных полимеров определяется преодолением сил межмолекулярных взаимодействий. Поэтому целесообразно сравнить значения параметров q для полимеров различного строения с другими характеристиками, которые более достоверно могут служить показателями межмолекулярных взаимодействий. Отметим, что температура стеклования, часто используемая для этих целей, не коррелирует с параметром q [1, 2]. Не располагая значениями параметра растворимости для оценки плотности энергии когезии как характеристики наиболее подходящей для сравнения с параметром q , ранее сравнили его с величинами коэффициентов диффузии [1] и нашли связь между этими характеристиками.

Известно, что в качестве характеристики межмолекулярных взаимодействий в изотропных твердых телах используют величину внутреннего давления. Указанный параметр широко используется при описании различных свойств неорганических стекол [8]. При этом, основываясь на уравнении состояния твердого тела, максимальное внутреннее давление P_m удается выразить через упругие постоянные

$$P_m = \frac{(1-2\mu)}{6(1+\mu)} E, \quad (2)$$

где μ — коэффициент Пуассона, E — модуль упругости.

Возможность и интерес использования соотношения (2) для полимерных стекол определяются тем фактом, что данное выражение справедливо для описания свойств, определяемых межмолекулярными силами, но не ковалентными связями. Учитывая это, как и приведенные выше результаты, можно полагать, что величина P_m в уравнении (2) определяется значением σ_b при T_b . Действительно, оценка всех величин, входящих в формулу (2), показывает удовлетворительное выполнение этого соотношения для эпоксидного полимера в области температуры около T_b . Определенные таким образом значения внутреннего давления соответствуют по величине значению данного параметра, определенного по данным скжимаемости и теплового расширения.

Результаты, приведенные здесь и ранее [1, 2], показывают, что актиационные параметры деформирования в переходной области отражают структурные особенности полимера и его свойства в стеклообразном состоянии, а следовательно, имеют определенный физический смысл. Выяснение его определяется прежде всего тем, что особенности структурного состояния при переходе через T_c остаются полностью невыясненными как для полимерных, так и неорганических стекол [8]. С учетом отмеченного попытаемся дать характеристику переходной области из данных деформационных измерений, параллельно рассматривая аналогию между тепловым и деформационным размягчением.

Одним из признаков такой аналогии может служить следующее. Известно [8], что для области стеклования справедливо соотношение

$$E_c/RT_c \approx \text{const}, \quad (3)$$

где E_c — энергия активации перехода кинетической единицы из одного положения в другое при T_c .

В переходной области для эпоксидных полимеров различного строения выполняется аналогичное соотношение [4]

$$Q_2/RT_2 \approx \text{const} \quad (4)$$

с тем различием, что характерной температурой выступает T_2 — нижняя граница переходной области.

Отмеченные соотношения являются, очевидно, выражением правила Линдемана, согласно которому плавление кристаллического тела начинается при увеличении его объема на $\sim 30\%$. Аморфные полимеры при таких условиях размягчаются, при этом коэффициент молекулярной упаковки составляет $\sim 0,67$ [9].

Вопрос об эквивалентности структурных изменений при действии температуры и деформации является достаточно сложным, при этом препятствие при подобном сравнении связывается с различной степенью однородности соответствующих полей. Однако аналогия во влиянии температуры и деформации имеет место [10]. Попытаемся продолжить ее, для чего рассмотрим характерные точки диаграммы $\sigma - \varepsilon$ и зависимостей $\sigma - T$ и $\Delta l - T$ (рис. 1).

Сопоставление температуры размягчения из тепловых измерений с точкой максимума диаграммы $\sigma - \varepsilon$ представляется обоснованным, учитывая общность главного признака обоих физических явлений — преодоление сил межмолекулярного взаимодействия. Корреляция между видом кривых $\sigma - \varepsilon$ и $\varepsilon - T$ [11], а также возможность построения диаграммы $\sigma - \varepsilon$ по данным спектра внутреннего трения [12] подтверждают рассматриваемую аналогию. Однако в таком случае следует наличие некоторой характерной точки на кривой $\sigma - \varepsilon$, отвечающей T_2 . В качестве ее может служить точка, соответствующая пределу пропорциональности $\sigma_{\text{пр}}$ на диаграмме $\sigma - \varepsilon$. Действительно, причиной отклонения от линейности диаграммы сжатия является проявление деформации, связанной с конформационными изменениями, и при $\sigma > \sigma_{\text{пр}}$ деформация сопровождается увеличением объема [10]. С этих позиций температура T_2 напоминает некоторую характерную температуру T_0 в теории стеклования [8], связываемую с минимальными значениями конфигурационной энтропии и свободного объема.

Продолжая характеристику переходной области, отметим, что одна из особенностей деформации рассмотренных нами эпоксидных полимеров заключается в том, что в данной температурной области σ_v и E изменяются таким образом, что отношение σ_v/E остается постоянным и составляет $\sim 0,03$. Универсальность этого отношения обусловлена, видимо, концепцией постоянства доли свободного объема при T_c для стекол однотипной структуры [8].

Если связь между σ_v и E выразить соотношением (2), в переходной области коэффициент Пуассона, связанный, как известно, с изменением

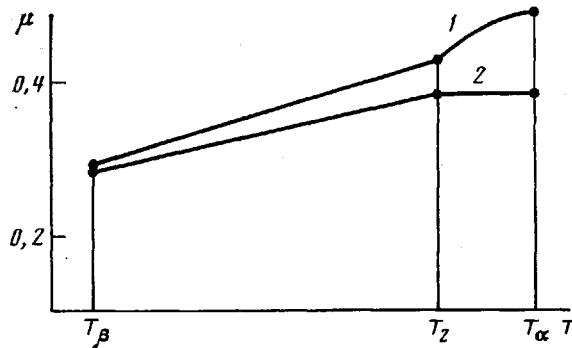


Рис. 3

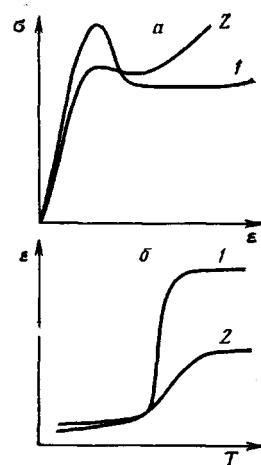


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость экспериментального (1) и расчетного (2) коэффициента Пуассона эпоксидного полимера

Рис. 4. Диаграммы сжатия (а) и термомеханические кривые (б) эпоксидных полимеров, деформирующихся с образованием полосы сдвига (1) или «бочки» (2)

удельного объема при деформации, остается постоянным, а его величина определяется условием

$$\frac{\sigma_b}{E} = \frac{(1-2\mu)}{6(1+\mu)} \approx 0,03 \quad (5)$$

Экспериментальная проверка (рис. 3) противоречит обоим предположениям: расчетное значение μ оказывается ниже измеренного, а сам μ растет в этой области, приближаясь к предельному значению при T_c . Выше отмечалось, что при T_β условие (2) выполняется.

Причина несоответствия заключается в том, что схема вывода соотношения (2) не учитывает свободный объем, и полагается, что свойства определяются межчастичным взаимодействием. Отсюда следует, что различие между экспериментальными и расчетным значением μ может характеризовать роль свободного объема при деформации в различных температурных областях. Приведенные на рис. 3 данные показывают, что частичное изменение объема обусловлено дырочной составляющей в широкой области стеклообразного состояния.

Рассматриваемые здесь вопросы тесно связаны с выяснением механизма деформации стеклообразных полимеров. В работе [13] делается вывод о двух модах пластической деформации. Однако структурная интерпретация механизмов деформации представляется далеко неочевидной. Не выяснены достаточно определенно границы характерных температур или деформаций, определяющих смену механизмов. Остановимся кратко на этом вопросе, сделав снова акцент на том, что в основе различий механизмов деформации лежат явления, характерные и для описания стеклования.

Нетрудно видеть, что все приводимые здесь данные свидетельствуют о двух составляющих деформации. Полученные результаты позволяют с полной определенностью указать температурные интервалы, в которых механизм проявления деформации различен. Одной из таких температур является T_2 , ниже которой деформационный процесс преимущественно связан со сдвигом структурных элементов; при этом причиной смены механизма является, как было отмечено выше, неодинаковый характер теплового движения одних и тех же единиц. Такой вывод согласуется с разделяемыми представлениями о природе переходов в твердых телах [6, 14].

В продолжении аналогии отметим, что β -переход, как предвестник α -перехода [6], начинается локально в местах менее плотной упаковки. Однако хорошо известно, что признаки локальной пластической деформации проявляются также в области малых деформаций, по крайней мере значительно меньших, чем деформация, отвечающая напряжению текуче-

сти (размягчению). Известно, что сдвиговой механизм предполагает образование полос сдвига, являющихся признаком локализации пластической деформации и наиболее характерных для кристаллических тел, главным механизмом деформации которых является скольжение дислокаций. Многие признаки указывают [13] на «дислокационный» механизм деформации и аморфных твердых полимеров, а в литературе имеются примеры описания деформационных свойств с помощью дислокационных аналогий. Однако дефекты структуры аморфных полимеров, аналогичные дислокациям, далеко не конкретизированы. В этой связи отметим обнаруженные нами особенности, которые указывают на общность явлений деформационного и теплового размягчения, в некоторой степени отвечают на вопрос о структурных факторах, определяющих локализацию деформации в аморфных стеклообразных полимерах.

Высокая степень локализации деформации эпоксидных полимеров, выражаящаяся в образовании полосы сдвига, встречается значительно реже, чем появление характерной «бочки», и отвечает полимеру с редкой сеткой химических узлов. На рис. 4 приведены диаграммы сжатия образцов эпоксиамидов, деформирующихся с образованием локализованного утолщения (полосы сдвига) и бочкообразно. Другим отличительным признаком полимера, которому свойственна локализация деформации, является более высокое значение параметра q , характеризующего межмолекулярное взаимодействие. Диаграмма сжатия такого образца отличается резким спадом напряжения после достижения точки текучести и отсутствием деформационного упрочнения до весьма высоких значений деформации (рис. 4). Нетрудно при этом заметить, что спад напряжения в довольно узком его интервале аналогичен «зубу» текучести, а дальнейшее плато — площадке текучести на кривых $\sigma - \epsilon$ кристаллических тел.

Отмеченные признаки поведения отражаются и на тепловых свойствах: термомеханические кривые рассматриваемых (рис. 4) полимеров характеризуются различной шириной интервала размягчения. Полагая ширину интервала переходного состояния признаком регулярной структуры, можно заключить, что некоторое критическое значение длины цепей и правильная сетка, т. е. узкое распределение по величине молекулярной массы фрагментов между узлами, являются основными структурными признаками, определяющими локализацию деформации сетчатых полимеров. Наоборот, наличие дефектов на фоне высокой неоднородности сетки определяет более однородный характер деформации, выражющийся внешне «бочкой».

В заключение отметим, что здесь использованы простейшие качественные представления о свободном объеме, теория которого совершенствуется [15]. Однако в явном виде этот параметр структуры не входит в уравнения типа (1). Анализ физического смысла параметра q позволяет допустить, что в нем скрыт и третий структурный фактор — свободный объем, причем все эти параметры взаимосвязаны. Действительно, коэффициенту α нельзя, видимо, придать только смысл размера кинетической единицы, поскольку он неразрывно связан с объемом перемещения, а таким образом, и энергией взаимодействия. Не случайно при любых структурных модификациях изменяются оба активационных параметра. Например, при повышении степени отверждения коэффициент α увеличивается, а параметр q убывает. При этом механическое поведение (получесть) представляется качественно объяснимым с учетом всех трех структурных факторов.

Можно заметить также, что если в области стеклообразного состояния по мере снижения температуры энергия активации деформации все в большей мере характеризует межмолекулярные взаимодействия [7], смысл активационных параметров в переходной области оказывается несколько иным [2]. В этой области особенно наглядным становится тот факт, что какого-либо одного параметра структуры недостаточно для характеристики сопротивления деформированию. Все теории стеклования, предполагающие однопараметрическое описание этого явления, также явно неполны [8]. В какой связи находятся изменения объема, с одной

стороны, и энталпии и энтропии, с другой,— один из вопросов теории стеклования в предположении, что существует независимый параметр порядка, определяющий эти изменения. Полагая таким параметром порядка свободный объем, можно отметить, что его изменение в переходной области таково, что наблюдается взаимная компенсация теплоты и энтропии активации [2]. В основе компенсационного эффекта в этой области лежит кооперативный характер подвижности. Итак, при рассмотрении деформационного размягчения опять встречаемся с представлениями, свойственными описанию стеклования. Такую аналогию можно, видимо, продолжить.

Весьма характерным параметром при обсуждении рассмотренных здесь вопросов выступает температура T_2 . Состоянья полимера по обе стороны от данной температуры, как показано выше, отличаются флюктуационным режимом [14]. Нетрудно показать, что время релаксации при T_2 стремится к бесконечности. Указанные признаки тесно связаны с теорией фазовых переходов и критических явлений. Поэтому аналогия между деформационным и тепловым размягчением определяет одновременно аналогию между всеми отмеченными выше явлениями и возможность использования общих принципов для их изучения.

Автор благодарит А. А. Аскадского за полезные замечания при подготовке работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Филянов Е. М., Красникова Т. В., Песчанская Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1487.
- Филянов Е. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1647.
- Милагин М. Ф., Шишков Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1600.
- Филянов Е. М. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 9. С. 900.
- Смирнов Ю. Н., Штейнберг В. Г., Миронова Т. А., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 10. С. 762.
- Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2451.
- Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шнейман В. А. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л.: 1984. 245 с.
- Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, 1982. 255 с.
- Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
- Осипова Е. С., Коэрига В. В. // Механика полимеров. 1974. № 5. С. 946.
- Филянов Е. М., Петриленкова Е. Б., Тараканов О. Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1310.
- Синани А. Б. Автореф. дис.... канд. физ.-мат. наук. Л.: Ленинград. политехн. ин-т, 1979. 24 с.
- Олейник Э. Ф., Руднев С. Н., Саламатина О. Б., Назаренко С. И., Григорян Г. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 1. С. 135.
- Ростиашвили В. Г., Нехода А. Р., Иржак В. И. Флюктуационная теория релаксационных и динамических свойств аморфных полимеров в области стеклования. Черноголовка, 1985. 23 с.
- Grest G. S., Cohen M. H. // Advances Chem. Phys. 1981. V. 48, P. 455.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
2.XI.1985

RELATION OF ACTIVATION PARAMETERS OF DEFORMATION OF NETWORK POLYMERS IN TRANSITIONAL REGION WITH PROPERTIES OF GLASSY STATE

Filyanov Ye. M.

Summary

The activation parameters of deformation in the transitional region are shown to correspond to structural features and properties of glassy epoxide polymers. The resemblance of heat and strain softening is shown. The temperature ranges of manifestation of various regularities and mechanisms of deformation have been found. The structural factors of the network polymer affecting the signs of plastic strain being characteristic for crystals have been determined.