

УДК 541.64:539.3

И. В. Иванкина, И. Г. Кузнецова, В. В. Коврига

**ОБОБЩЕНИЕ СТАТИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИАМИДА-12
И ПОЛИАМИДА-6**

Обобщение статических механических свойств пластифицированного ПА-12 и ПА-6 методом приведенных переменных в широком диапазоне температур позволило выделить дискретный ряд значений эффективной энергии активации, отвечающий основным релаксационным процессам. Рассмотрен характер изменения эффективной энергии активации от деформации как релаксационного перехода, аналогичного происходящему под действием температуры. Предложена схема температурно-деформационных переходов в полимерах.

Среди методов обобщения результатов механических испытаний полимеров наиболее важен метод приведенных переменных, основанный на принципе температурно-временной аналогии [1]. Анализ функции $a_t(T)$ на соответствие уравнениям Вильямса — Ландела — Ферри (ВЛФ) и Аррениуса позволяет рассчитать физические константы полимера. Границы применения уравнения ВЛФ по температуре и деформации достаточно определены. Что же касается активационного уравнения, то оно применялось не только в широком диапазоне температур относительно температуры стеклования T_c , но и при деформациях, существенно выходящих за область линейной вязкоупругости. Определяемый при этом температурный коэффициент, как правило, не рассматривали в качестве энергии активации соответствующих процессов и тем более не использовали при описании механизмов деформирования полимеров. Возросший уровень точности измерений позволяет провести более глубокий анализ результатов обобщения.

В настоящей работе использовали композиции ПА-12 пластифицированного бутилбензолсульфамидом (ББСА) при различном его содержании, а также ПА-6. Композиции значительно различаются по механическим свойствам при стандартных условиях и имеют различные характерные температуры релаксационных переходов. Так, при изменении концентрации пластификатора от 0 до 16,7% температура α -перехода T_α изменялась от 50 до 0°. При этом концентрация пластификатора была такой, что T_α смешалась по температурной шкале на постоянную величину [2]. Температура плавления при ПА-12 изменялась от 178 до 166° при пластификации, а для ПА-6 составляла 225°. Максимальный диапазон температур испытания составил -80 – $+200$ °, скоростей деформирования $1.7 \cdot 10^{-4}$ – $4.1 \cdot 10^{-2}$ с $^{-1}$.

Обобщение проводили на основании экспериментальных данных, полученных из опытов по растяжению и релаксации напряжения при растяжении. Испытания проводили на универсальной разрывной машине «Цвик», оснащенной термокриокамерой. Деформацию измеряли с помощью шупового датчика индукционного типа с погрешностью 1% от измеряемой величины.

Обобщение проводили по методу приведенных переменных [1]. Оно сводилось к получению единой обобщенной зависимости смещением скоростных (в опыте по растяжению) и временных (в опыте по релаксации напряжения) зависимостей напряжений, относящихся к разным температурам, вдоль оси скорости (времени). Полученный при этом фактор сдвига анализировали в координатах активационного уравнения $\lg a_t - (T^{-1})$. Значения напряжений, при которых проводили обобщение, выбирали по двум вариантам: при равных значениях деформации ($\epsilon = \text{const}$) и не равных, но отвечающих соответственным состояниям материала в так называемых характерных точках кривой растяжения ($\epsilon/\epsilon_t = \text{const}$, где ϵ_t — деформация в точке, отвечающей пределу текучести). Такое обобщение было проведено для шести соотношений ϵ/ϵ_t : 0,1; 0,15; 0,2; 0,4; 0,6; 1,0. Второй вариант выбора обобщаемых показателей позволяет рассматривать и анализировать чисто деформационный вклад в изме-

нение свойств материала, не смешивая его с температурным. Известным примером такого обобщения является обобщение предела текучести ($\varepsilon/\varepsilon_t=1$).

Зависимости $\lg a_t(T^{-1})$ для шести характерных точек по всем материалам имеют излом при T_α (исключение составляют не пластифицированный ПА-12 и ПА-6; для них точка излома оказалась ниже T_α), причем углы наклона линейных участков при температурах ниже и выше точки излома находятся в соотношении 2,4–2,7. Значения эффективной энергии активации релаксационных процессов, вызванных деформированием ΔH , рассчитанные с погрешностью, не превышающей $\pm 10\%$, оказались независимыми от содержания пластификатора и для шести точек деформационной кривой составляют: 60, 65, 70, 100, 135, 150 кДж/моль и 150, 170, 185, 225, 300 и 380 кДж/моль соответственно ниже и выше T_α .

На рис. 1, а приведена единая для исходного и композиций пластифицированного ПА-12 обобщенная зависимость эффективной энергии активации от деформации, выраженной соотношением $\varepsilon/\varepsilon_t$. Как видно, в температурных интервалах $T < T_\alpha$ и $T > T_\alpha$ с ростом деформации до ε_t величина ΔH плавно возрастает. Ниже T_α она изменяется от 60–70 до 150 кДж/моль и выше – от 150–170 до 380 кДж/моль. На том же рисунке приведены результаты, показывающие, как изменяется энергия активации при переходе от предела текучести к разрушению. Эти данные получены обобщением методом приведенных переменных нижнего предела текучести и предельной деформации [3]. Как видно, после перехода через предел текучести в процессе вытяжки формируется ориентированная структура, по своему энергетическому состоянию сходная со структурой при малых деформациях, но уже не способная к перестройке и вследствие этого разрушающаяся.

Такие обобщенные зависимости (рис. 1, а) легко перестраиваются в деформационные характеристики при различных температурах (рис. 1, б). С повышением температуры интенсивность перехода между уровнями эффективной энергии активации, названными базовыми вследствие их независимости от T и ε , увеличивается.

Полученные независимыми методами значения эффективной энергии активации основных релаксационных процессов [4–8] практически соответствуют установленным в настоящей работе. Базовые уровни ΔH со значениями 60, 150 и 380 кДж/моль определяются β -, α - и α' -релаксационными процессами.

Деформационные зависимости ΔH , полученные с помощью обобщения по характерным точкам деформационной кривой (рис. 1, а, б), позволяют проанализировать изменение эффективной энергии активации в широком диапазоне деформаций ($<30\%$), что невозможно при обобщении по заданным значениям ε . Постоянный уровень деформации, превосходящий критическое значение, которое ограничивает область независимости ΔH от ε , приводит к различным релаксационным состояниям в различных (по отношению к характерным точкам) температурных диапазонах, а следовательно, к наложению на переход между релаксационными процессами, вызванный деформацией, температурного перехода. Это проявляется в нарушении аррениусовой зависимости $\lg a_t(T^{-1})$, т. е. в появлении явной зависимости ΔH от T .

В ограниченной области малых деформаций метод обобщения по заданным значениям деформации широко использовался многими исследователями. В настоящей работе было проведено обобщение и таким методом при $\varepsilon=5\%$ (при растяжении). Зависимости $\lg a_t(T^{-1})$ при различных ε не были строго линейными в отличие от того, что наблюдалось для аналогичных зависимостей при характерных деформациях. Погрешность определения ΔH в этом случае составила $\pm 25\%$. Таким образом, удалось рассмотреть область температур от -60 до 0° (рис. 1, в). Это позволило обнаружить новый переход ΔH от 25 до 60 кДж/моль, проявляющийся в области деформаций $<2\%$. Новый базовый уровень эффективной энергии активации 25 кДж/моль, соответствующий γ -процессу, не был разрешен при обобщении по характерным точкам кривой растяжения.

Температурная зависимость фактора сдвига, полученная при исследо-

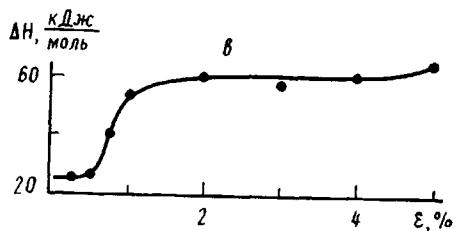
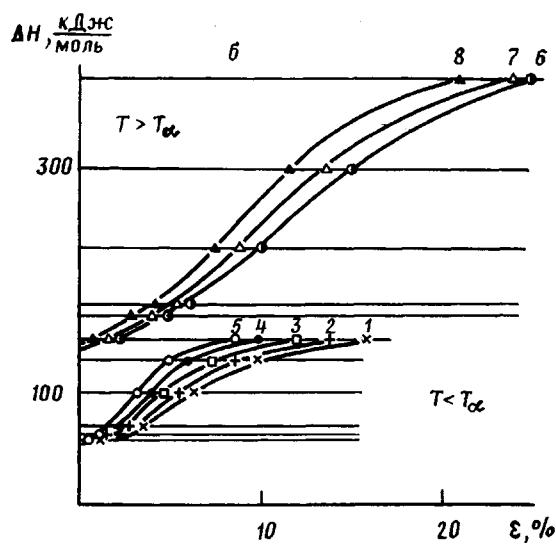
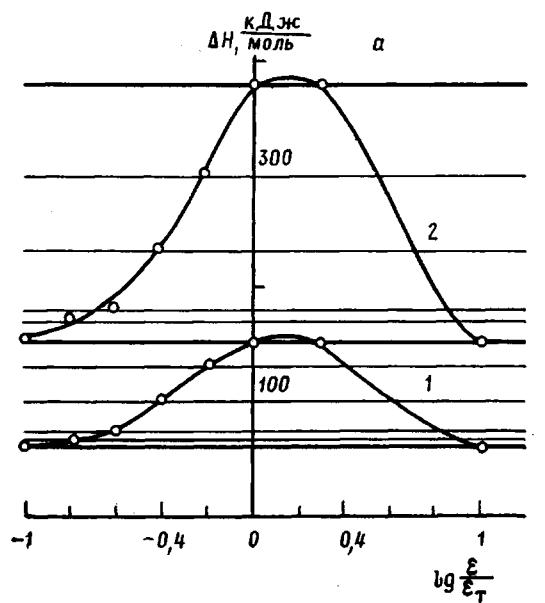


Рис. 1. Обобщенные деформационные зависимости эффективной энергии активации для ПА-12 (а, б) и ПА-12+16,7% ББСА (в). а – $\varepsilon/\varepsilon_0 = \text{const}$, $T < T_\alpha$ (1) и $T > T_\alpha$ (2); б – $\varepsilon/\varepsilon_0 = \text{const}$, $T = -60$ (1), -40 (2), -20 (3), 0 (4), 20 (5), 50 (6), 60 (7) и 80 (8); в – $\varepsilon = \text{const}$, $T < T_\alpha$

вании релаксации напряжения ($\epsilon=1\%$), также была проанализирована по методу ВЛФ [1]. Для ПА-12 и композиций с различным содержанием ББСА были получены молекулярные характеристики (таблица). Параметры свободного объема коэффициент теплового расширения свободного объема α , и доля свободного объема f_c для всех исследованных материалов близки к универсальным ($4,8 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ и $0,015-0,03$ соответственно). Температура приведения по ВЛФ (при $f_c=0,029$) — T_c для всех материалов совпала с температурой излома зависимостей $\lg a_t (T^{-1})$.

Температурно-скоростное обобщение в опыте по растяжению не удалось провести при высоких температурах, так как выше 80° наблюдали вырождение зависимостей $\sigma_t (\lg \dot{\epsilon})$. В то же время в опыте по релаксации напряжения зависимость σ_t от $\lg \tau$ наблюдалась вплоть до 170° , что позволило получить дополнительные данные. Обобщение кривых релаксации проводили при $\epsilon=\epsilon_t$. В области α -перехода результаты обобщения кривых релаксации совпали с полученными в опыте по растяжению при $\epsilon=\epsilon_t$. Дополнительно для исследуемых материалов был установлен излом зависимостей $\lg a_t (T^{-1})$ при температуре, входящей в интервал кристаллизации материала. Эффективная энергия активации в области температур, выше соответствующей излому, также не зависела от содержания пластификатора и составляла 960 кДж/моль . Таким образом, при рассмотрении деформационных свойств было установлено пять базовых, т. е. не зависящих от деформации значений ΔH ($25, 60, 150, 380$ и 960 кДж/моль), соответствующих основным релаксационным процессам. Отметим постоянство соотношения, равного $2,5$, между выявленными значениями эффективной энергии активации при переходе на последующий уровень.

Для ПА-6 ограничились обобщением по пределу текучести в опыте по растяжению. Полученные значения ΔH , отвечающие базовым, совпали с обнаруженными для исходного и пластифицированного ПА-12.

Независимость базовых уровней эффективной энергии активации релаксации от пластификации и типа ПА свидетельствует о том, что механические свойства определяются в основном кооперативностью релаксационных процессов. Пластификация и химическое строение сказываются на положении характерных температур, не влияя на ΔH адекватных по кооперативности релаксационных процессов.

Минимальное значение $\Delta H=25 \text{ кДж/моль}$ характеризует γ -релаксационный процесс, происходящий в отсутствие деформации при значительно более низких, чем экспериментальные, температурах ($T < T_\beta$). При малых деформациях для высокопластифицированного ПА-12 γ -релаксация имеет место при $T > T_\beta$. Вероятно, в области малых деформаций, не приводящих к основному переходу между релаксационными процессами, могут осуществляться и более ранние переходы. Возможность существования релаксационного спектра в случае малых деформаций, соответствующих псевдогуковской области, рассматривается в работе [9].

Максимальная величина базового уровня эффективной энергии активации (960 кДж/моль) была установлена для больших деформаций, соответствующих пределу текучести при высоких температурах в области интенсивной кристаллизации, где подвижность достаточно велика, а температурная зависимость $\lg a_t$ наиболее резкая. Такая величина, вероятно, связана с высокой кооперативностью процесса рекристаллизации. Большая величина энергии активации наблюдалась в настоящей работе не впервые. Возникновение таких величин связано с рассмотрением дефор-

Параметры уравнения ВЛФ для исходного и пластифицированного ПА-12

[ББСА], вес. %	T_c	C_1^0	C_2^0	C_1^c	C_2^c	$\alpha_f \cdot 10^4, \text{ К}^{-1}$	f_c
0	20	7,5	124	15,0	64	4,7	0,029
1,0	30	9,0	120	15,5	70	4,0	0,028
4,8	20	8,3	130	15,5	70	4,0	0,028
9,2	10	7,0	128	15,5	58	4,8	0,028
16,7	0	6,6	140	15,5	60	4,6	0,028

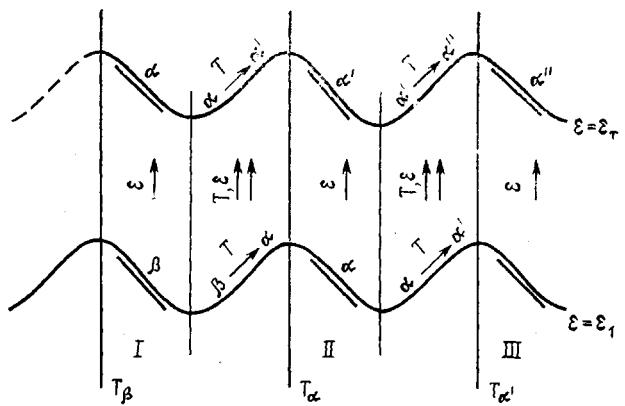


Рис. 2. Схема температурно-деформационных переходов в полимерах

мационных процессов в кристаллизующихся полимерах при высоких температурах.

Деформационные переходы в общем случае можно представить в виде схемы (рис. 2). Начало деформационного перехода между релаксационными процессами соответствует некоторой критической деформации ε_{kp}^k , конец — ε_{kp}^k . Условно, когда $\varepsilon \leq \varepsilon_{kp}^k$, т. е. когда деформация не приводит к изменению механизма релаксации, допустим при $\varepsilon = \varepsilon_1$ (на участке однородного деформирования) с ростом температуры последовательно осуществляются β -, α -, α' -релаксационные переходы. При этом выше характерной температуры T , в достаточно широком интервале T имеет место конкретный релаксационный процесс; уровень ε в связи с тепловыми флуктуациями снижается. Между областями приоритетных релаксационных процессов на рисунке показаны области температурных переходов между ними.

При наложении критической деформации $\varepsilon_{kp}^k = \varepsilon_t$ максимумы, соответствующие переходам, не смещаются по отношению к исходной зависимости $\varepsilon_t(T)$, однако их смысл, если обсуждать его, исходя из значений ΔH , меняется. Так область T , характерная при $\varepsilon = \varepsilon_1$ как β -переход, при $\varepsilon = \varepsilon_t$ характеризуется α -релаксационным процессом, и изменение от ε_1 до ε_t отвечает деформационному переходу $\beta \rightarrow \alpha$.

Наряду с областями температур, в которых в процессе деформирования осуществляется чисто деформационный переход, существуют области температур, в которых названные переходы осуществляются под действием обоих факторов. Именно такой переходной области ниже T_α характерны такие явления, как и двухпиковая диаграмма растяжения, вторичные шейки и автоколебательный механизм распространения шейки. Диапазон этой области определяет возможные температуры излома зависимости $\lg a_t(T^{-1})$, объясняя возможность (для исходного ПА-12 и ПА-6) ее несовпадения с T_α .

Таким образом, обнаружены следующие факты: изменение $\Delta H(\varepsilon)$, выражающее смену механизмов релаксации; наличие пяти базовых уровней эффективной энергии активации для различных релаксационных процессов происходящих в кристаллических полимерах под действием деформации, «квантование» энергии активации и, наконец, независимость полученных значений ΔH от пластификации и типа ПА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров/Пер. с англ. М., 1963. 535 с.
2. Система особых температурных точек твердых тел. М., 1986. 265 с.
3. Иванкина И. В., Кузнецова И. Г., Коврига В. В. // Механика композит. материалов. 1988. № 3. С. 387.

4. Бессонов М. И. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л., 1977. 270 с.
5. Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шнейман В. В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л., 1984. 244 с.
6. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
7. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. С. 2451.
8. Лущекин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984. 174 с.
9. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. С. 164.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
10.05.88

I. V. Ivankina, I. G. Kuznetsova, V. V. Kovriga

**GENERALIZATION OF STATIC MECHANICAL PROPERTIES
OF PLASTICIZED POLYAMIDE-12 AND POLYAMIDE-6**

S u m m a r y

Generalization of static mechanical properties of plasticized PA-12 and PA-6 by reduced variables method in the wide temperature range permits to determine the step-wise range of values of the effective activation energy corresponding to main relaxational processes. The character of the effective activation energy change with the change of strain is described as the relaxational transition analogous to that proceeding under the action of temperature. The scheme of temperature-strain transitions is proposed.