

УДК 541.64

## О СКАЧКООБРАЗНОМ ХАРАКТЕРЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ТВЕРДЫХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Песчанская Н. Н.

Проведена интерферометрическая запись деформации ползучести при одноосном сжатии аморфных стеклообразных полимеров. Изучение неоднородности скорости показало типичность скачкообразного развития деформации на всех стадиях ползучести и закономерное изменение ее периодичности.

Значение скорости ползучести материалов при более тщательном изучении оказывается в той или иной степени колеблющимся около среднего уровня, который определяет тенденцию развития деформации. Неоднородность скорости наиболее четко выражена в известном для металлов и кристаллов явлении ступенчатой, или скачкообразной, ползучести, впервые описанной в работе [1] для меди. Объяснения ступенчатой деформации как в режиме ползучести, так и при непрерывном нагружении, в частности при гелиевых температурах, предложены в некоторых расчетных моделях [2, 3]. Подобное явление для полимеров описано в работах [4, 5]; наиболее обстоятельно исследован эффект, названный авторами работы [6] автоколебательным режимом растяжения. В этой работе на примере ПЭТФ при больших деформациях вытяжки с постоянной скоростью были обнаружены периодические колебания напряжения, чему соответствовало появление поперечных полос на образце. Установлено, что автоколебания связаны с эффектом локального разогрева.

Наблюдения за скоростью ползучести при изучении кинетики деформации полимеров ниже температуры стеклования привели к предположению о том, что даже незначительная неоднородность скорости может зависеть от изменения структуры в процессе ползучести, т. е. в привычном разбросе значений скорости был замечен порядок. Кроме того, было обнаружено, что некоторые аморфные полимеры при осевой деформации ~20% склонны к образованию достаточно резких сдвиговых ступенек (утолщение с изгибом оси), и в этом случае в неоднородности скорости появляется четкая периодичность.

Автоколебательный режим представляет, вероятно, частный случай общего явления, имеющий место при больших степенях вытяжки аморфно-кристаллических полимеров.

Полагая, что любое отклонение скорости от среднего значения отражает скачкообразность процесса, в настоящей работе исследовали неоднородность скорости деформации аморфных твердых полимеров на разных стадиях кривой ползучести с целью установления закономерностей.

Полимерные образцы в виде цилиндров диаметром 3 и высотой 6 мм испытывали при одноосном сжатии под действием постоянного осевого напряжения  $\sigma$  в режиме ползучести. Исследовали аморфные полимеры в стеклообразном состоянии: поливинилбутирадиль (ПВБ), ПММА, ПК, ПВХ, сополимеры стирола с метакриловой кислотой (МАК) (ПС+5, 16, 33 или 50% МАК) и аморфно-кристаллический ПЭНП.

Применили интерферометрический способ записи деформации ползучести [7, 8], который прежде всего дает возможность более тонкого анализа изменения скорости процесса. Интерферограммы разных типов приведены на рис. 1 (кривые 1–3). Приращение деформации на 0,3 мкм (0,005%) отражается на интерферограмме в виде одного бienia. По расстоянию  $x$  между максимумами амплитуд соседних биений вычисляли относительную скорость  $\dot{\epsilon} = \frac{\lambda v}{2l_0} = \frac{\lambda v}{2l_0 x}$ , где длина волны лазера  $\lambda =$

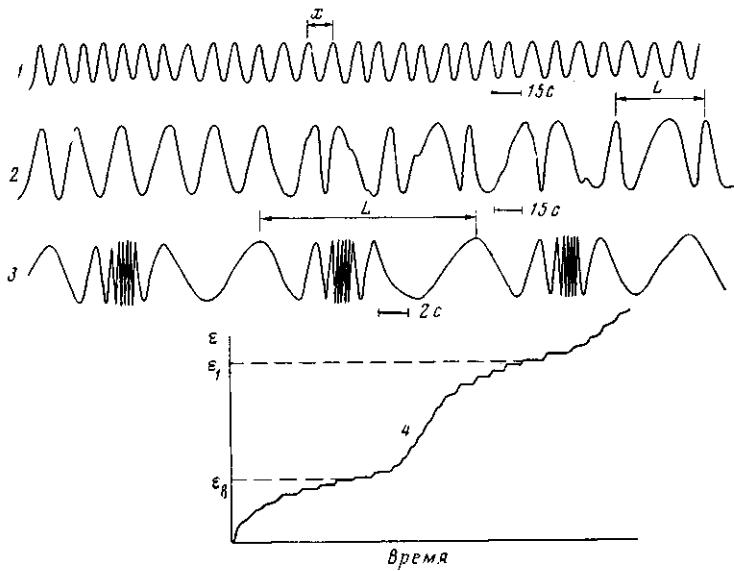


Рис. 1. Интерферограммы ползучести. Скорость ползучести  $\dot{\epsilon}$  пропорциональна частоте биений:  $\dot{\epsilon} \sim 1/x$ . 1 – ПС+16% МАК,  $\epsilon=6,4\%$  – пример слабой неоднородности скорости; 2 – ПВБ – появление периодичности вблизи  $\epsilon_b$ ; 3 – ПС+5% МАК,  $\epsilon=26\%$  – периодическая ползучесть, длина периода  $9 \cdot 3 \cdot 10^{-4}$  мм; 4 – схема скачкообразного развития ползучести

$=0,62$  мкм,  $v$  – частота биений на интерферограмме,  $v$  – скорость ленты самописца,  $l_0$  – начальная длина образца. Измеряя последовательно  $\dot{\epsilon}$  на базе каждого биения или усредняя скорость  $\dot{\epsilon}$  по нескольким биениям, можно проследить за ее изменением по мере роста деформации при разной, в зависимости от цели опыта, степени усреднения.

На рис. 2 в координатах  $\dot{\epsilon}-\epsilon$  приведена кривая ползучести для ПС+5% МАК, на которой видны все интересующие нас стадии деформации. Первый минимум кривой  $\dot{\epsilon}-\epsilon$  относится к пределу вынужденной эластичности  $\epsilon_b$ . Увеличение скорости при  $\epsilon > \epsilon_b$  соответствует развитию вынужденно-эластической деформации, в результате чего либо образец приобретает форму «бочки» с сохранением оси, либо ось образца изгибается и появляется локализованная полоса сдвига. В первом случае образец обычно сплющивается, после чего скорость замедляется, а во втором (рис. 2) – скорость ползучести в полосе сдвига проходит через минимум при стабильной деформации  $\epsilon_1$ , затем снова деформация ускоряется и образец сминается. Отметим, что привычная форма кривой ползучести с минимумами и подъемами скорости по сути дела отражает скачкообразный характер макропроцесса. Детальное исследование скорости ползучести показало, что колебания скорости относительно среднего значения отмечаются вдоль всей кривой ползучести, но наибольший размах амплитуда отклонений достигает вблизи особых точек  $\epsilon_b$  и  $\epsilon_1$  (рис. 1, 2).

На рис. 3 в увеличенном масштабе показаны наиболее выразительные примеры изменения скорости около среднего значения при деформациях  $\epsilon < \epsilon_b$ ,  $\epsilon \approx \epsilon_b$  и  $\epsilon > \epsilon_b$  для ПК и при  $\epsilon_1$  для ПС+5% МАК. Каждая точка – скорость на базе одного биения на интерферограмме. По оси абсцисс величина  $n$  указывает последовательность в выбранном для расчета ряду биений. При малых и больших деформациях отклонения от среднего малы (рис. 3, a), периодичность выражена слабо и ее можно не заметить, но в области  $\epsilon_b$  при замедлении процесса ползучести явление нестабильности скорости усиливается, иногда резко, как это видно из рис. 3, a: размах колебаний возрастает, а периодичность становится устойчивой.

Поскольку период колебаний не всегда повторяется с большой точностью, одной из характеристик неоднородности скорости считали среднюю длину деформационного периода  $\bar{L}$  – среднее приращение деформации в скачке из пяти-шести колебаний скорости (рис. 3). Величина  $L$  зависит

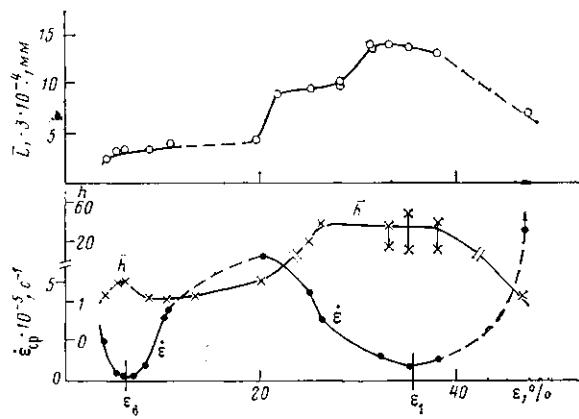


Рис. 2. Зависимости средней скорости ползучести  $\dot{\varepsilon}_{cp}$ , параметра неоднородности скорости  $\bar{h}$ , длины периода деформации  $L$  от деформации ползучести при  $20^\circ$  для ПС+5% МАК.  $\sigma=75$  МПа

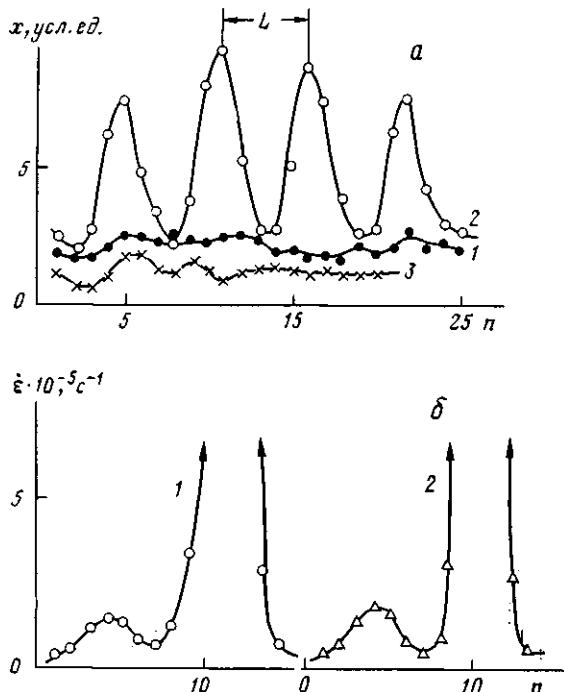


Рис. 3. Зависимость скорости ползучести ( $\dot{\varepsilon} \sim 1/x$ ) от приращения деформации на разных стадиях ползучести для ПК (a) и ПС+5% МАК (b).  
a: 1 —  $\varepsilon=7.3\%$ , 2 —  $\varepsilon=\varepsilon_b=10.3\%$ , 3 —  $\varepsilon=37\%$ ; б: 1 —  $\varepsilon=35\%$ , 2 —  $\varepsilon=38\%$ , в максимуме  $\dot{\varepsilon}=30 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$

от размера образца, поэтому абсолютные значения  $L$  относятся лишь к  $l_0=6$  мм и диаметру 3 мм. Вторым параметром принята степень неоднородности  $\bar{h}$

$$\bar{h} = \frac{1}{m} \sum_{n=1}^m \dot{\varepsilon}_n^{\max} / \dot{\varepsilon}_n^{\min}$$

родности  $\bar{h}$  — среднее значение отношения наибольшей и наименьшей скоростей из  $m$  периодов (рис. 3, a).

Из рис. 2—4 связь величин  $\bar{h}$  и  $\bar{L}$  с деформацией очевидна. На примере ПС+5% МАК (рис. 2) показано, что кривые зависимости длины периода  $\bar{L}$  и параметра неоднородности  $\bar{h}$  от деформации имеют перегибы, соответствующие изменениям скорости при определенных деформациях, т. е. параметры периода определяются формирующейся структурой. Для всех материалов значение  $\bar{h}$  имеет максимум в точке  $\varepsilon_b$ , т. е. в области разрушения

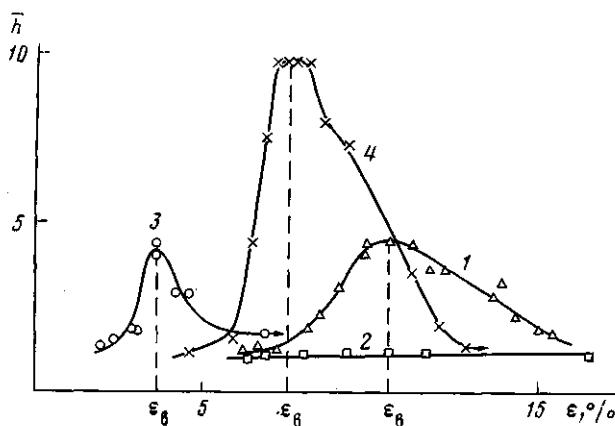


Рис. 4. Зависимость параметра неоднородности скорости в периоде  $\bar{h}$  от деформации вблизи предела вынужденной эластичности  $\epsilon_b$ . 1 – ПММА,  $\sigma=66$  МПа,  $\dot{\epsilon}=0,5 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>; 2 – ПММА,  $\sigma=70$  МПа,  $\dot{\epsilon}=1,4 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>; 3 – ПВБ,  $\sigma=46$  МПа; 4 – ПС+16% МАК,  $\sigma=87$  МПа

исходной структуры [7, 8]. Высота максимума вблизи  $\epsilon_b$  непостоянна. Например, если для ПММА скорость  $\dot{\epsilon} > 0,5 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>, то  $\bar{h}$  становится одинаковой при всех деформациях около  $\epsilon_b$  и равной 1,1 (рис. 4, кривая 2). На участке  $\epsilon > \epsilon_b$  (рис. 2) скорость велика и неоднородность  $\bar{h}$  уменьшается до 10%, если на этом этапе формируется правильная «бочка», поэтому периодичность технически труднее выявить.

На некоторых материалах, способных давать локализованный сдвиг, резкая периодичность с удлинением периода при увеличении деформации может наблюдаться и на участке  $\epsilon_b < \epsilon < \epsilon_1$ , а вблизи  $\epsilon_1$  период достигает наибольших значений. Наиболее четкая и стабильная периодичность вблизи  $\epsilon_1$  характерна для ПС+ $n\%$  МАК: на рис. 3, б приведен двойной период, повторяющийся от 35 до 40% деформации. Периодичность выше  $\epsilon_b$  соответствует появлению на поверхности деформированной зоны образца узких поперечных опоясывающих полос шириной 10–100 мкм с трещинами, параллельными оси образца. Суммарная деформация в полосах близка сумме деформаций в периодах за одно и то же время их образования. При деформации  $> 40\%$  образец из ПС+5% МАК (рис. 2) сплющивается, чему соответствует увеличение скорости и уменьшение  $\bar{L}$  и  $\bar{h}$ .

Длина любого скачка – это его период. Скачкообразность может быть хаотичной, но в данном случае показано закономерное изменение периода колебаний скорости, поэтому «скачкообразность» и «периодичность» деформации будем считать синонимами.

Из изложенного выше следует: в аморфных полимерах наблюдается скачкообразная деформация ползучести; периодичность деформации обнаружена на всех стадиях ползучести, и установлены закономерности ее развития относительно особых точек кривой ползучести; длина периода и степень неоднородности скорости изменяются при переходе из одной области ползучести в другую; масштаб скачков деформации полимеров в данной области  $\epsilon$  зависит от скорости ползучести. Отмечено, что периодичность особенно выражена в случае резкой локализации макроскопической деформации (рис. 3, б).

Далее была сделана попытка объяснения периодичности деформации и поиска некоторых корреляций. Формальные модели для объяснения скачкообразной ползучести, основанные на общих понятиях (взаимодействие центров зарождения дислокаций [2], тепловая неустойчивость [3, 6]) можно применить и в данном случае, но хотелось бы иметь представления, более конкретно связанные со строением полимера и кинетикой его деформации.

Можно заключить, что макроскопическая деформация создается скачкообразными приращениями разных масштабов на разных морфологических уровнях. Этот факт в настоящей работе прослеживается уже на трех

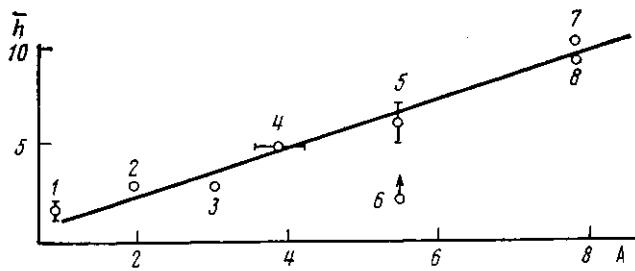


Рис. 5. Зависимость параметра неоднородности скорости  $\bar{h}$  при  $\varepsilon \approx \varepsilon_b$  и  $20^\circ$  от характеристики неоднородности межмолекулярного взаимодействия  $A = E_k^{\max}/E_k^{\min}$  для ПЭ (1), ПК (2), ПВХ (3), ПВБ (4), ПММА (5), ПС и ПС+5% МАК (6), ПС+16% МАК (7) и ПС+50% МАК (8)

уровнях: образование утолщения на образце, появление на утолщении выпуклых поперечных линий толщиной 10–100 мкм и мелкомасштабные периодические приращения деформации по 0,6–6 мкм, наблюдавшиеся на протяжении всей кривой 4 (рис. 1). Кроме того, все модели динамики структурных дефектов на уровне дислокаций [9] и дисклиниаций [10] подразумевают локализованный, скачкообразный характер их зарождения. Отсюда была выведена общая схема образования периодов: периодичность развития деформации на уровнях, разрешаемых приборами, является следствием скачкообразного движения и на более глубоком уровне в масштабе элементарного акта деформации, что может быть связано с неоднородностью потенциала вдоль цепи молекулы, а значит, и в объеме исходной кинетической единицы деформации.

Регулярность строения цепи обеспечивает достаточно высокую регулярность чередования одинаковых взаимодействий в среде, своего рода дальний порядок, что позволяет предполагать периодичность элементарных скачков. Неоднородность поля в полимерной среде особенно велика, если наряду со слабыми взаимодействиями ( $\sim 400$ – $4000$  Дж/моль) существуют сильные ( $\geq 40$  кДж/моль), которые могут образовывать узлы в межмолекулярной сетке, подобные стопорам в кристалле. Слабые межмолекулярные связи и сильные (узлы) – это уже два времени релаксации внутри элементарного акта, т. е. скачкообразная деформация на элементарном уровне. Усиление размаха скачков вблизи  $\varepsilon_b$  (рис. 2, 3) можно связать с преодолением локальных барьеров наиболее сильных взаимодействий, что соответствует опыту [11].

Таким образом, вопрос о природе периодичности связан с представлениями об уровнях, или масштабах деформации [12], обусловленных структурой. Неоднородность упаковки структуры – общепризнанное положение, без которого нельзя объяснить основные свойства полимеров [13]. Представления о периодичности упаковки как чередовании «пачек» и доменов с менее упорядоченными областями присутствуют в структурных моделях [13, 14] и требуют периодичности деформации. Если бы структура полимера была идеально однородной, то представление о скачкообразности в создании элементарного, исходного акта деформации осталось бы в силе из-за периодической неоднородности строения самой молекулы, но нужно было бы предполагать их одновременность во всей среде, а деформацию (как результат этих одновременных актов) представлять однородной и проходящей за время одного акта. Отсюда следует, что именно морфологическую неоднородность полимера можно рассматривать не только достаточным условием существования уровней деформации [12], но и причиной локализации деформации, т. е. ее скачкообразности. В полимере можно найти морфологические аналоги периодичности разного масштаба, поскольку в зависимости от разрешения метода опыт дает размеры упорядоченных областей от 20 до тысяч ангстремов [15–18].

Наиболее крупные локализованные (скачкообразные) образования – это отдельные полосы сдвига, сужения при растяжении и утолщения при сжатии, размеры которых ограничены размером сечения образца. Наиболее

мелкие — элементарные поворотные движения на уровне мономерных звеньев, дисклинации как основные неустойчивости, образующие плоскости сдвига [10]. Морфология структуры диктует масштаб периодов, возможных в данном структурном уровне, через число, размеры и строение микрообразований. При достаточном разрешении методов скачкообразность деформационных актов наблюдается на самых разных уровнях.

Начальное предположение о роли неравномерности потенциального поля позволяет искать корреляции между характеристиками периода деформации  $\bar{h}$ ,  $\bar{L}$  и химическим строением и кинетическими параметрами деформации полимеров.

Поскольку не во всех полимерах проявляются локализованный сдвиг и высокая неоднородность скорости при больших деформациях, будем оперировать характеристиками области вблизи  $\varepsilon_b$ , хорошо изученной в разных аспектах. Перечислим величины, между которыми предполагается корреляция:  $\bar{h}$  и  $\bar{L}$  — характеристики периода осевой деформации при сжатии для деформации  $\varepsilon \approx \varepsilon_b$ , причем  $\bar{h}$  соответствует максимальным значениям в зависимости  $\bar{h}(\varepsilon)$  при однородной по длине образца деформации, а  $\bar{L}$  — среднее из наблюдавшихся значений, которые иногда колеблются при данной деформации в пределах  $\sim 30\%$ ;  $\alpha$  — значения активационных объемов для  $\varepsilon_b$ , измеренные методом «скачка» напряжений [7, 8]; неоднородность потенциального поля характеризовали отношением максимальной и минимальной энергий когезии [19] для групп, повторяющихся в полимерной цепи ( $E_k^{\max}/E_k^{\min} = A$ ).

В сополимерах за  $E_k^{\max}$  брали  $E_k$  для групп ОН. В процессе работы была введена и другая характеристика, аналогичная  $A$ , но зависящая от  $T$ : отношение  $E_k^{\max}$  к произведению  $E_k$  мономерного звена и числа звеньев  $m$ , входящих в активационный объем ( $m$  — функция температуры). Степень корреляции между  $\bar{h}$  и  $A$  и  $\bar{h}(T)$  и  $A(T)$  получилась примерно одинаковой, поэтому на рис. 5 приведена зависимость для одной, но наиболее полно исследованной температуры  $20^\circ$ . Несмотря на упрощенность характеристики неоднородности поля, корреляцию на рис. 5 нужно признать хорошей, но с некоторыми исключениями. Например, точка, относящаяся к ПС, выпадает из общей зависимости, что соответствует следующим его особенностям: ПС отличается резким переходом через область  $\varepsilon_b$  и склонностью к локализации деформации вблизи  $\varepsilon_b$ ; для ПС в зависимости от небольшого различия в скорости ползучести  $\bar{h}$  может измениться от 1,5 при однородной деформации до  $\sim 40$  при образовании узких поперечных линий, так что уловить максимум при однородной деформации сложно, поэтому  $\bar{h}$  занято.

Неплохая корреляция наблюдается между  $\bar{L}$  и значениями активационных объемов в одной области деформации при  $T=\text{const}$ : с увеличением  $\alpha$  растет длина периода  $\bar{L}$ . Между длиной статистического сегмента и длиной периода деформации связи не найдено, вероятно, потому, что сегмент проявляется в деформации при температурах  $\beta$ -перехода [20], а температура  $20^\circ$  не для всех полимеров относится к этой области.

Таким образом, скачкообразность деформации аморфных полимеров проявляется на разных стадиях ползучести и является присущим ей признаком. Характеристики скачков (периодов) изменяются в четком соответствии со стадийностью процесса ползучести. Предполагается, что деформация обладает периодичностью на самых разных уровнях, определяемых морфологией, включая элементарный. Корреляции, приведенные в работе, не противоречат предположению о связи наблюданной мелкомасштабной периодичности с регулярной неоднородностью межмолекулярных взаимодействий в полимере.

Зарождение и закономерное развитие периодичности ползучести можно отнести к явлению самоорганизации [21, 22] структуры в процессе деформирования. Результаты работы указывают, что скачкообразность ползучести — еще одна общая черта кинетики деформации тел разных классов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Andrade E. N.* // Proc. Roy. Soc. 1910. V. 84. P. 1.
2. *Ananthakrishna, Sahao D.* // J. Phys. D. 1981. V. 14. P. 2081.
3. *Малыгин Г. А.* // Физика твердого тела. 1987. Т. 29. № 6. С. 1633.
4. *Каргин В. А., Соголова Т. И., Рубштейн В. М.* // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 9. С. 2017.
5. *Андирианова Г. П., Кардаш Г. Г., Кечекьян А. С., Каргин В. А.* // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 9. С. 1990.
6. *Кечекьян А. С., Андирианова Г. П., Каргин В. А.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 11. С. 2424.
7. *Песчанская Н. Н., Степанов В. А.* // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. № 7. С. 2005.
8. *Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шлейzman В. В.* Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л., 1984. 245 с.
9. *Argon A. S. Philos. Mag.* 1972. V. 26. № 5. P. 1121.
10. *Владимиров В. И., Перцев Н. А.* // Экспериментальное исследование и теоретическое описание дисклиниаций. Л., 1984. С. 37.
11. *Берштейн В. А., Разгуляева Л. Г., Синани А. Б., Степанов В. А.* // Физика твердого тела. 1976. Т. 18. № 10. С. 3017.
12. *Приемский Н. Д., Романов А. Е.* // Дисклиниация. Экспериментальное исследование и теоретическое описание. Л., 1982. С. 130.
13. *Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л.* // Коллоид. журн. 1957. Т. 19. № 2. С. 131.
14. *Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. С. 1154.
15. *Лебедев В. П.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 127.
16. *Basett G. A., Keller A.* // Philos. Mag. 1964. V. 9. P. 817.
17. *Сидорович А. В., Надеждин Ю. С.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 2. С. 400.
18. *Каргин В. А.* // J. Polymer Sci. 1958. V. 30. P. 247.
19. *Ван-Кревелен Д. В.* Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 414 с.
20. *Берштейн В. А., Егоров В. М.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
21. *Данилов Ю. А., Кадомцев Б. Б.* // Нелинейные волны. Самоорганизация. М., 1983. С. 5.
22. *Пригожин И., Стенгерс И.* Порядок из хаоса. М., 1986. С. 11.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
14.XII.1987

## ON THE JUMP-LIKE CHARACTER OF THE CREEP OF SOLID AMORPHOUS POLYMERS

Peschanskaya N. N.

### Summary

The interferometric record of the creep strain under uniaxial compression of amorphous glassy polymers has been performed. A study of the rate heterogeneity shows the typical character of the jump-like strain development for all creep stages and regular change of its periodicity.