

в этом случае больше, чем на немодифицированном аэросиле, а взаимодействие с поверхностью значительно хуже. Поэтому понятно, что полимер занимает на поверхности малое число адсорбционных центров, и очень велико значение энталпии смачивания поверхности растворителем, которая в зависимости от природы поверхности может быть не только отрицательной, но и положительной величиной, как и теплота адсорбции. Но кроме этого следует учитывать энталпию взаимодействия звеньев полимера в свернутых конформациях, которая должна быть тем больше, чем хуже цепи взаимодействуют с поверхностью наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. 259 с.
2. Толстая С. Н. // Успехи коллоидной химии. М., 1973. С. 348.
3. Killmann E. // Polymer. 1976. V. 17. № 11. P. 864.
4. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. 343 с.
5. Газер А. А., Юшкова С. М., Пыжьянова О. Л., Заремский М. Ю., Оленин А. В., Гузеев В. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 754.
6. Вуюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., 1975. 512 с.
7. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. М., 1970. 256 с.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
24.09.90

УДК 541.64 : 539.3

© 1991 г. Н. Н. Песчанская, П. Н. Якушев

О СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ СПЕКТРОВ СКОРОСТЕЙ НЕУПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ ПОЛИМЕРОВ

Для определения температурных областей релаксации полимеров применен метод построения зависимостей скоростей малых неупругих деформаций ползучести от температуры, которые имеют вид спектров с максимумами. Скорость ползучести, равную $\sim 10^{-6}$ с⁻¹, измеряли с точностью $\sim 1\%$ по интерферограмме. На примере ПК показано, что данная методика имеет большую разрешающую способность по сравнению с методом внутреннего трения, дающим в традиционном варианте широкую полосу вторичного перехода, тогда как метод ползучести обнаруживает четыре максимума в той же области температур. Показана различная реакция составляющих спектра на время действия нагрузки и на термоциклирование. Обсуждаются дискуссионные вопросы строения спектров и отнесения релаксационных переходов.

Известно, что все твердые тела по-разному рассеивают энергию, вносимую извне, при изменении температуры или частоты воздействия, т. е. обладают определенным спектром времен релаксации (релаксационным спектром, спектром молекулярных движений). Наиболее явно релаксационные процессы выражены у полимеров, поэтому именно для полимеров доказано влияние молекулярной подвижности на температурные зависимости динамического модуля, прочности, деформационной способности, а также активационных характеристик деформации материала [1–7].

В плане прогнозирования свойств полимеров существенны некоторые дискуссионные моменты теории и практики спектров. Например, построение корреляционных частотно-температурных зависимостей ($\lg v_c - 1/T$) выявляет переходы в виде трех-четырех ветвей на релаксационной карте полимера, однако нет уверенности в том, что разные методики и разные частоты на одной ветви определяют движения одного и того же типа, поскольку разброс точек, особенно на низкотемпературных кривых, бы-

вает значительным, а также потому, что разные методы обнаруживают разное число переходов в одной области температур [8–10]. Отсюда следует, что при экстраполяции температур переходов по частоте, при их сопоставлении и прогнозировании возможны значительные ошибки.

В данной работе показано, что одной из возможных причин, приводящих к неоднозначности результатов при нахождении температур переходов различными методами, может служить неоднородное строение широких релаксационных областей спектра, составляющие которых по-разному реагируют на одно и то же воздействие.

Для изучения областей релаксации применяли вариант метода ползучести, в котором определяется зависимость скорости деформации от температуры при малых напряжениях и деформациях, т. е. при минимальных искажениях структуры [11]. Работы [2, 4, 11] дают основание использовать ползучесть как низкочастотный метод, соответствующий резонансным частотам $\sim 10^{-4}$ – 10^{-4} Гц. К достоинствам метода относятся высокая разрешающая способность, простота, применение одного образца, хорошее соответствие переходов температурам аномалий в прочностных зависимостях [5, 11].

С помощью лазерного интерферометра деформацию во времени записывали в виде биений, по частоте которых определяли скорость ползучести. При сжатии цилиндрического образца диаметром 3 мм и высотой 6 мм скорость можно измерить в ходе эксперимента по приращению деформации на 0,15 мкм, т. е. на 0,0025 %.

Схема опыта [11]: образец охлаждается до заданной температуры, затем происходит нагружение относительно малой нагрузкой и запись минимальной деформации ползучести, необходимой для измерения скорости за определенное время, после чего образец разгружается, нагревается до следующей температуры, снова нагружается той же нагрузкой и т. д. Измерения обычно ведут от -150 до $+20^\circ$ через каждые 5 – 10° . На температурной зависимости скорости ползучести, или «спектре скоростей», для всех материалов обнаружены максимумы, определяющие температурные области релаксации. Для разных образцов абсолютные значения скоростей при одинаковых температурах могут различаться, но число и температура максимумов при этом сохраняются.

Исследовали ПК как материал, имеющий на спектре внутреннего трения (ВТ) ярко выраженный β -переход с максимумом вблизи -100° [12].

Из рис. 1 видно, что вторичный переход в традиционном методе ВТ представляет собой широкую область дисперсии с одним максимумом. Из рис. 2 следует, что низкотемпературная область релаксации присутствует и в спектре скоростей ползучести ПК и относится к тому же интервалу температур, что и в спектре ВТ, но имеет более сложное строение. На рис. 2 (кривые I, II) приведены данные для одного и того же образца, но для разных времен после нагружения. Видно, что на спектре скоростей можно выделить не один, а четыре максимума. Число максимумов на кривых I, II одинаково, но сравнительная высота пиков значительно различается (например, большее время соответствует относительно большему вкладу второго пика). С увеличением времени заметен сдвиг влево по шкале температур первого пика, тогда как второй, третий и четвертый в пределах точности опыта остались на месте. Это означает, что сдвиг общего максимума спектра ВТ при изменении частоты может происходить вследствие сдвига лишь некоторых составляющих спектра, а не всей области, как это обычно предполагается.

Для проверки влияния на спектр предварительной термообработки полимера проводили опыты на образцах после термоциклирования (рис. 2, кривая III). Перед нагружением образец погружали в жидкий азот (-196°) и после двадцатисекундной выдержки нагревали до 20° , снова погружали в азот и т. д., всего 10 раз, затем опыт выполняли так же, как и в случае I и II. Сравним спектр III со спектром I. На спектре III, так

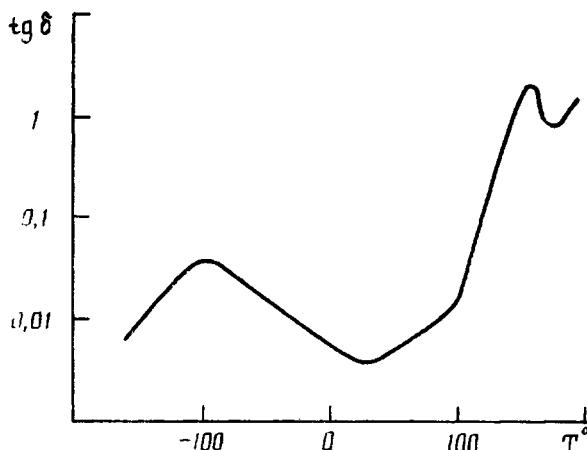


Рис. 1. Зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры (спектр ВТ) при частоте 1 Гц для ПК по данным [12]

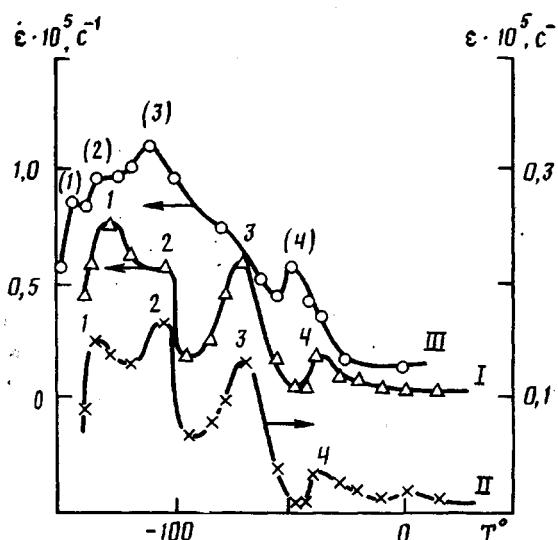


Рис. 2. Зависимость скорости ползучести от температуры для ПК при напряжении 31 МПа через 15 (I) и 150 с после нагружения (II), а также через 15 с для образца после термоциклирования (III)

же как на спектрах I и II, можно насчитать четыре максимума, из которых наиболее выразителен третий. Здесь видна возможность ошибки в определении реакции полимера на термообработку. Если характеризовать релаксационную область (от -150 до 0°) по максимальному пику, то по сравнению с кривой I термообработка привела как будто к сдвигу спектра в сторону высоких температур. Если же обратить внимание на сложное строение области релаксации и соотности максимумы, то выводы будут иные: пик (3) сдвинулся по отношению к пику 3 в сторону низких температур на 50° , пик (2) на 40° относительно пика 2, а пики (1) и (4) претерпели наименьший сдвиг. На разницу в скоростях в данных опытах не следует обращать внимания, так как опыты сделаны на разных образцах.

Таким образом, на примере ПК показано, что увеличение разрешающей способности приводит к разделению релаксационных областей на несколько составляющих с разной реакцией на температурные воздействия.

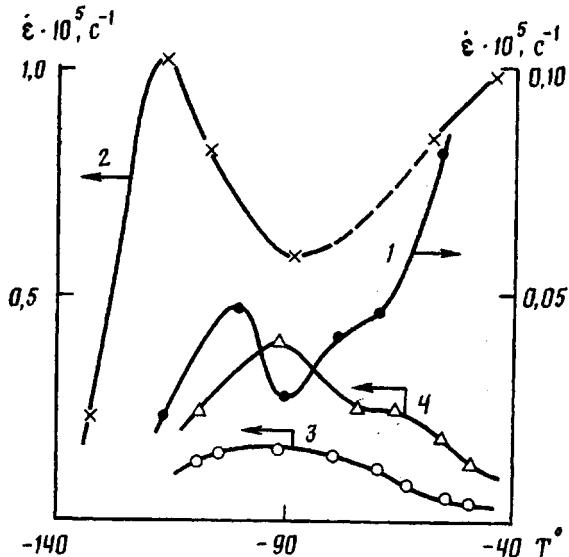


Рис. 3. Зависимость скорости ползучести от температуры через 30 с после нагружения для ПММА при напряжении 14 (1) и 32 МПа (2) и для поливинилбутираля при напряжении 14 (3) и 28 МПа (4)

В тех методах, где к образцу прикладывается усилие (ВТ, ползучесть), важно знать и о том, как влияет величина напряжения на спектр. Обычно температуры максимумов спектра скоростей слабо зависят от напряжения, если оно в 5–10 раз меньше предела вынужденной эластичности для верхней температуры опыта. На рис. 3 показано, что в некоторых случаях, при изменении относительно больших напряжений пик скорости может существенно смещаться.

Итак, релаксационные области полимеров могут иметь сложную структуру, а их составляющие по-разному зависят от одних и тех же факторов. Особенно сильное влияние на положение максимумов оказывает предварительная термообработка, в частности термоциклирование. Здесь не обсуждался вопрос о соотношении между температурами перепада в цикле термообработки и температурами опыта, укажем лишь, что перекрывание указанных интервалов увеличивает эффект смещения перехода. Не исключено и различное влияние времени (частоты) воздействия на составляющие спектра. Отсюда следует большая вероятность того, что разные методики определения релаксационных переходов даже при одинаковых частотах выявляют разные составляющие широких областей релаксации, а это может вносить различие в значение температур максимумов.

Обсуждаемые здесь данные о сложном строении широких линий релаксационного спектра относятся к теме множественности релаксационных переходов. Методы и условия обнаружения множественных областей релаксации как ниже, так и выше α -перехода рассмотрены подробно в работах [9, 10]. Большинство из γ - и λ -переходов относится к слабым полосам релаксационных спектров, и можно полагать, что их влияние, например, на прочностные зависимости незначительно, однако вопрос о строении спектров имеет принципиальное значение. Множественные переходы обычно обнаруживают, как отмечается в работе [10], при использовании низких частот и узких интервалов температур между измерениями. Деформационный метод (спектр скоростей) относится к низкочастотным и также позволяет наблюдать не только ряд полос β -перехода (рис. 2), но и λ -переходы даже при не очень частых нагрузлениях и измерениях (через 5–10°), что отражено на рис. 4.

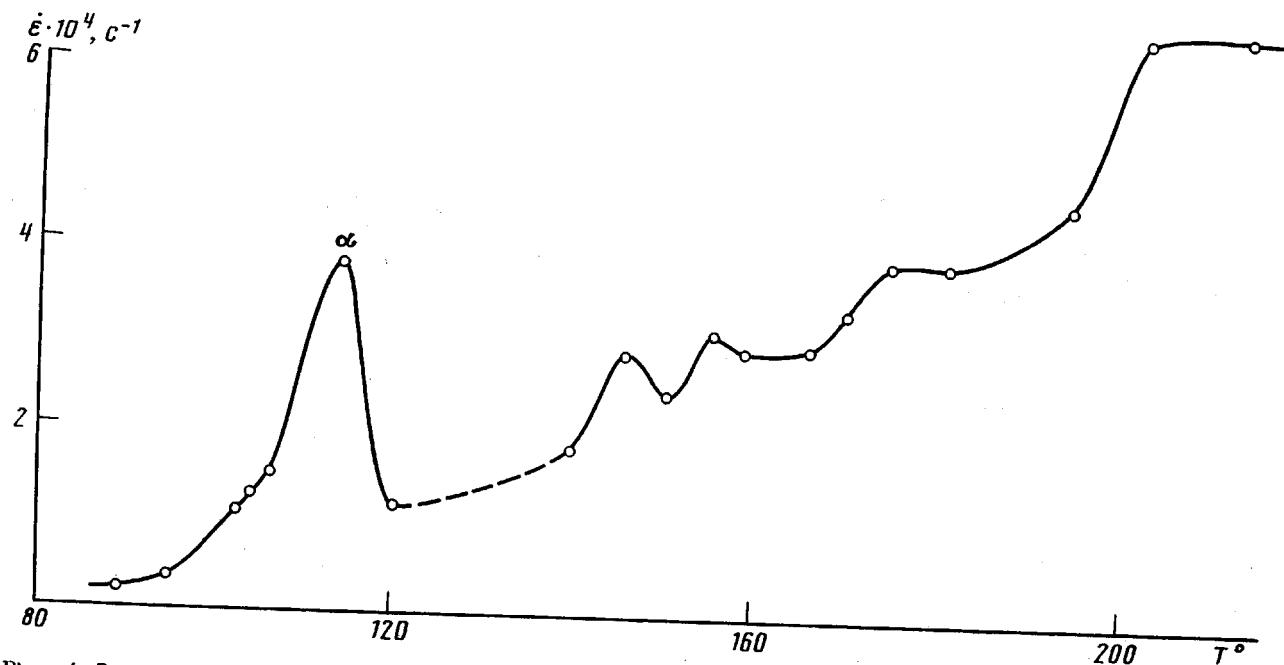


Рис. 4. Зависимость скорости ползучести от температуры для ПММА при напряжении 0,14 МПа через 30 с после нагружения.

Среди методических особенностей, необходимых для обнаружения слабых полос, отметим скорость и режим изменения температуры. Действительно, можно задать такую скорость вариации температуры, что время воздействия механического поля (и время измерения) будет значительно больше, чем время нахождения полимера в предполагаемом интервале температур, определяющем погрешность опыта. При достаточно высоких скоростях нагревания (охлаждения) тепловое равновесие не достигается и некоторые области релаксации могут вообще не проявляться или их положение на шкале температур будет определяться не только частотой воздействия резонансных полей, но и скоростью изменения температуры, что не учитывается при построении релаксационных карт. Наиболее предпочтительным следует признать ступенчатое изменение температуры, так чтобы время ступенек было соизмеримо с временем воздействия. Таким образом, соотношение между частотой (или временем) воздействия механического или электрического поля, частотой измерений и временем действиям температуры является, вероятно, особенно важным обстоятельством при измерении релаксационных спектров.

Что касается отнесения релаксационных переходов, то имея в виду данные о сложном строении широких линий (рис. 2) и множественности слабых полос, трактовку природы областей релаксации можно считать до некоторой степени условной, зависящей от метода наблюдения. Усиливая разрешение метода, можно переходить ко все более тонкой структуре линий. Даже из общих представлений ясно, что при каждой температуре ($T=\text{const}$) существуют все виды взаимосвязанных движений разных частот, а данный метод выделяет тот из них, который соответствует его характеристикам. Именно последнее замечание объясняет соответствие низкочастотных деформационных переходов высокочастотным на кривой ЯМР [2, 4], относящихся к разным ветвям релаксационной карты, но существующих в одной области температур.

Указанные свойства спектров необходимо учитывать как возможную причину несоответствий и не вполне четких корреляций между разными методиками, а также затруднений при отнесении и прогнозировании переходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boyer R. F. // Polymer Engng and Sci. 1968. V. 8. № 3. P. 161.
2. Егоров Е. А., Песчанская Н. Н., Степанов В. А. // Физика твердого тела. 1969. Т. 11. № 5. С. 1325.
3. Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Синани А. Б., Степанов В. А. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 3. С. 767.
4. Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шлейзман В. В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л., 1984. 245 с.
5. Песчанская Н. Н. // Пласт. массы. 1986. № 11. С. 4.
6. Песчанская Н. Н., Зеленев Ю. В., Шлейзман В. В. // Пласт. массы. 1987. № 5. С. 27.
7. Песчанская Н. Н., Шлейзман В. В., Андреев А. К., Коджаспиров Г. Е., Солнцев Ю. П., Якушев П. Н. // Проблемы прочности. 1987. № 7. С. 115.
8. Слаихтер В. П. // Переходы и релаксационные явления в полимерах. М., 1968. 383 с.
9. Бартенев Г. М., Тулинова В. В., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1910.
10. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. Л., 1990. С. 302.
11. Песчанская Н. Н., Якушев П. Н., Степанов В. А. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 4. С. 1202.
12. Ставерман А. // Механические свойства новых материалов. М., 1966. 255 с.