

А. Е. СКОРОБОГАТОВА, С. А. АРЖАКОВ, Н. Ф. БАКЕЕВ,
член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ

ВЫНУЖДЕННО-ЭЛАСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ СТЕКЛОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ И МЕХАНИЗМ ВЫНУЖДЕННОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ

Одна из важнейших особенностей механических свойств полимерных стекол — проявление вынужденной эластичности, о которой можно судить, например, по изотермам растяжения или одноосного сжатия. Результаты проведенного нами изучения кинетики релаксации образцов полиметилметакрилата (ПММА-I), полиметилметакрилата с 20% дибутилфталата (ПММА-II) и некоторых других полимеров, предварительно подвергнутых одноосному сжатию или растяжению в стеклообразном состоянии, позволяют предпринять попытку установления связи между явлением вынужденной эластичности и надмолекулярной структурой реальных полимерных тел.

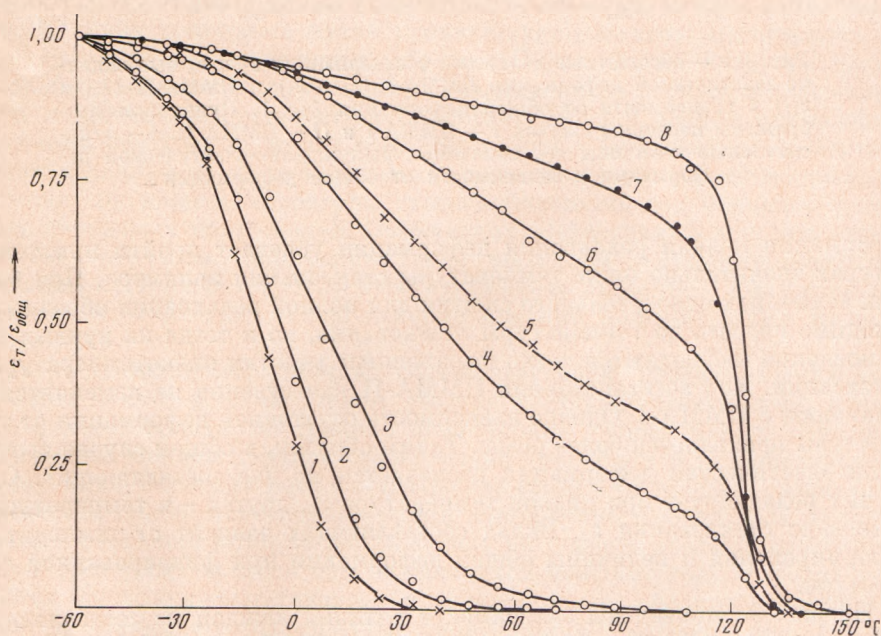


Рис. 4. Политермы восстановления образцов ПММА-I различной степени сжатия: 1 — 6,0; 2 — 7,7; 3 — 11,2; 4 — 17,9; 5 — 21,0; 6 — 30,0; 7 — 49,0; 8 — 66,8%

Полимерные стекла получали полимеризацией в массе. Затем из них вырезали цилиндрические образцы диаметром 15 и высотой 30 мм (для сжатия) или образцы в виде двухсторонних лопаток (для растяжения). Деформирование проводили при температуре 20–25° со скоростью 0,1 мм/мин на универсальной испытательной машине. Величину деформации измеряли индикатором с ценой деления 0,001 мм/мин. После достижения заданной величины деформации в опытах по сжатию образец под нагрузкой охлаждали жидким азотом. Затем при непрерывном повышении

температуры со скоростью 0,8 град/мин регистрировали изменение высоты образца специально приспособленным для этого толщиномером ИЗВ-2. В экспериментах по растяжению образец после деформации помещали в вакуумный термостат и нагревали с той же скоростью. Изменение длины фиксировали катетометром. Кинетика восстановления растянутых образцов измерялась, начиная с комнатной температуры.

Политермы восстановления одноосножатых образцов ПММА-I приведены на рис. 1. Следует особо подчеркнуть, что при небольших величинах

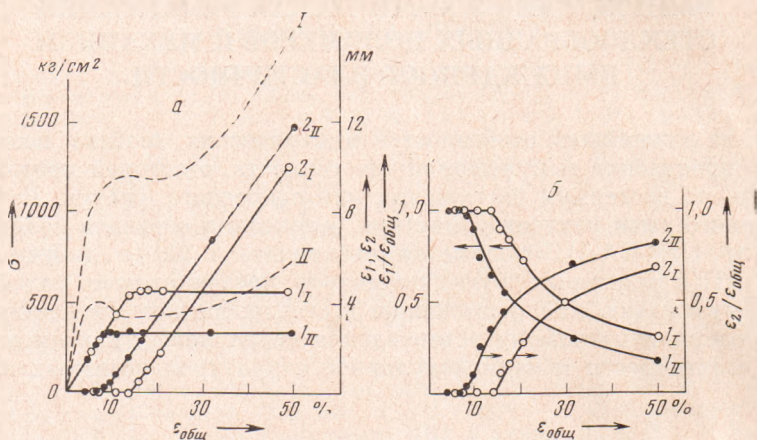


Рис. 2. а — абсолютные величины составляющих ϵ_1 и ϵ_2 вынужденно-эластической деформации ПММА-I (I_1 и 2_1) и ПММА-II (I_{II} и 2_{II}) в зависимости от общей деформации ($\epsilon_{\text{общ}}$). Пунктиром изображены изотермы сжатия I — ПММА-I и II — ПММА-II. б — относительные величины составляющих вынужденно-эластической деформации в зависимости от общей деформации

деформации полная релаксация деформации успевает пройти при температурах значительно ниже температуры стеклования полимера. При больших величинах относительного сжатия для полной релаксации образцы необходимо нагреть до температуры стеклования, но и тогда на кривых восстановления наблюдаются четко выраженные участки низкотемпературной релаксации. Ход восстановления ПММА-II качественно не изменяется по сравнению с ПММА-I. Однако зависимость остаточной деформации от температуры проявляется более резко. Таким образом, в общем случае вынужденно-эластическая деформация распадается на две составляющих. Одна из них релаксирует при низкой температуре ϵ_1 , другая — в температурном интервале стеклования ϵ_2 . Вклад составляющих зависит от температуры деформирования и величины общей деформации при фиксированной температуре.

На рис. 2а приведены зависимости величин каждой из составляющих деформации от общей деформации образцов ПММА-I и ПММА-II. Здесь же пунктиром нанесены изотермы сжатия этих полимеров. На рис. 2б представлены соответствующие данные в относительных единицах. Из рисунков следует, что при деформировании полимера до предела вынужденной эластичности вся деформация обуславливается первой составляющей. При больших величинах деформации начинает проявляться и растет вторая составляющая, а величина ϵ_1 остается практически постоянной, т. е. за пределом вынужденной эластичности включается еще один механизм, связанный с перегруппировками кинетических элементов, способных релаксировать лишь в области T_g .

В работе (1), на основании анализа совокупности данных структурных и физико-механических исследований, предложена структурная модель

аморфного полимера, учитывающая ряд важных особенностей моделей, постулировавшихся ранее (2-4). Основной морфологической единицей, согласно модели, является фибрилла, которая состоит из доменов, образованных сложеными на себя макромолекулами. Домены соединены участками проходных цепей. Плотная упаковка доменов достигается благодаря согласованной укладке фибрил в более крупные упорядоченные образования — супердомены. Последние можно рассматривать как прототип надмолекулярной организации в кристаллических полимерах (например, сферолитной). Однако в «аморфных» доменах в отличие от кристаллических отсутствует дальний азимутальный порядок. Предложенная модель позволяет описать оба механизма деформации и соответственно релаксации с привлечением в обоих случаях представлений об энтропийной упругости проходных цепей.

При нагружении образца на первом (упругом) участке изотермы сжатия (или растяжения) происходит небольшое деформирование супердоменов и, следовательно, доменов по гуковскому механизму, затрагивающее также и междоменные области. В образце возникают напряжения, приводящие к образованию новых внутренних поверхностей раздела, в первую очередь, по границам супердоменов. При этом некоторые из небольшого числа цепей, проходящих через границы супердоменов, могут порваться, а некоторые — частично вытянуться из граничных доменов и принять развернутые конформации. Участки проходных цепей в междоменных областях изменяют свои конформации в соответствии с направлением локальных напряжений и деформаций, обедняя тем самым свой конформационный набор. Наличие проходных путей препятствует развитию магистральных трещин и хрупкому разрушению образца. После снятия нагрузки часть гуковской составляющей деформации супердоменного каркаса и часть каркасных напряжений немедленно релаксирует. Но для полной релаксации деформации необходимо, чтобы проходные цепи в междоменных областях приняли исходные конформации. Это относительно медленный процесс, и происходит он ниже температуры стеклования лишь под влиянием остаточных каркасных напряжений, снижающих эффективную энергию активации сегментальной диффузии. Таков механизм низкотемпературной релаксации ϵ_1 . В работе (3) для него предложено название — вынужденно-эластическая релаксация. Само явление впервые описано одним из нас в работе (5).

При достижении деформации, соответствующей пределу вынужденной эластичности, т. е. на втором участке изотермы деформации, начинается скачкообразная внутренняя перестройка супердоменов, обусловленная перемещением доменов относительно друг друга и их ориентацией в направлении механического поля. Прежде всего этот процесс развивается по местам наибольшей концентрации напряжений в некоторых из протяженных дефектов, которые образовались на первом участке изотермы. Отрезки проходных цепей в перемещающихся междоменных областях удлиняются благодаря вытягиванию в междоменные области некоторых складок и принимают развернутые конформации. Расщепление самих доменов может приводить к появлению новых поверхностей раздела и к увеличению числа проходных цепей. Снятие напряжения на втором участке изотермы деформации приводит к мгновенной релаксации части гуковской составляющей деформации и к вынужденно-эластической релаксации, активированной остаточными напряжениями супердоменного каркаса. Но дезориентация доменов и полное возвращение образца к исходной форме, т. е. релаксация ϵ_2 , происходит лишь в области T_c за счет энтропийной упругости основной массы проходных цепей в междоменных областях фибрил.

Образование внутренних поверхностей раздела с разрушением в основном ван-дер-ваальсовых связей на границах упорядоченных областей, которое играет важную роль в рассмотренной выше картине вынуж-

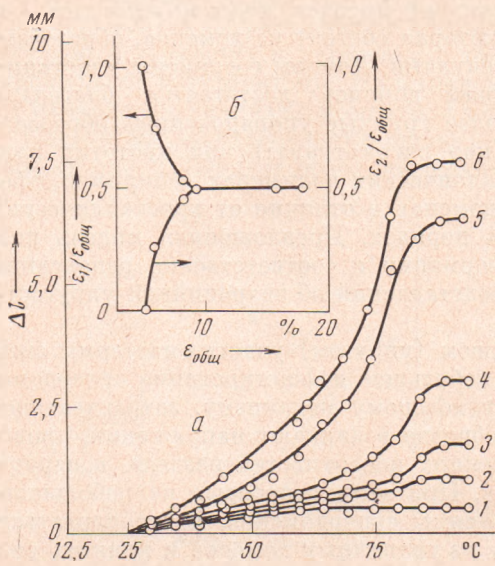


Рис. 3. *a* — политермы восстановления образцов ПММА-II различной степени растяжения: 1 — 5,0; 2 — 5,8; 3 — 8,2; 4 — 9,2; 5 — 15,8; 6 — 18%. *б* — относительные величины составляющих вынужденно-эластической деформации в зависимости от общей деформации

раздела между супердоменами и тем самым снижает предел вынужденной эластичности. При величинах деформации, которые превышают деформацию, соответствующую пределу вынужденной эластичности, присутствие пластификатора приводит к увеличению подвижности доменов и облегчает их переориентацию и расщепление.

Политермы восстановления образцов, подвергнутых одноосному растяжению, приведены на рис. 3а. Видно, что как и в случае сжатия, на кривых наблюдаются низко- и высокотемпературный участки релаксации деформации. В этом случае, однако, за пределом вынужденной эластичности, т. е. в «шейке», относительный вклад каждой из составляющих быстро достигает 50% и более и не зависит от $\epsilon_{\text{общ}}$ (рис. 3б).

Вся совокупность приведенных данных, и в частности последняя особенность релаксации деформации одноосного сжатия, может быть понята только на основе представлений об аморфных полимерных телах как о весьма совершенных надмолекулярных конструкциях.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, *Высокомолек. соед.*, **15**, № 5 (1973). ² В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слоимский, *Колл. журн.*, **19**, 131 (1957). ³ С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, *Высокомолек. соед.*, **Б13**, 318 (1971). ⁴ G. S. Y. Yeh, *J. Macromol. Sci.*, **B6**, (3), 45 (1972). ⁵ С. А. Аржаков, *Исследование физических свойств монолитного и порошкообразного полиметилметакрилата*, Кандидатская диссертация, М., 1963, стр. 59. ⁶ Е. А. Синеви́ч, Р. П. Огородов, Н. Ф. Бакеев, *Сборн. Механические свойства конструкций полимерных материалов при эксплуатации в различных средах*, Львов, 1972, стр. 15. ⁷ Н. П. Новиков, С. С. Салузья и др., *ДАН*, **182**, 604 (1968). ⁸ В. А. Каргин, Н. П. Новиков и др., *ДАН*, **183**, 1375 (1968). ⁹ Я. Мухамед, Н. В. Перцев и др., *Физикохимич. механика полимеров*, **7**, 68 (1971); **8**, 37 (1972).

денно-эластической деформации аморфного полимера, подтверждается данными по снижению предела вынужденной эластичности и стационарного напряжения развития «шейки» некоторых полимерных стекол в адсорбционно-активных жидких средах (⁶) (эффект Ребиндера). Последнее вполне соответствует выводам Новикова, Каргина и др., изучавших разрушение ПММА лазерным лучом (⁷, ⁸). Аналогичным образом адсорбционно-активные среды влияют и на изотермы растяжения кристаллических полимерных пленок (⁹), свидетельствуя тем самым о глубоких аналогиях в строении аморфных и кристаллических полимеров.

Возвращаясь к сопоставлению данных по кинетике релаксации ПММА-I и ПММА-II, приведенных на рис. 2, легко прийти к выводу, что пластификатор также облегчает образование внутренних поверхностей