

# Неоднородность скорости деформации полимерных материалов с разной надмолекулярной структурой

© Н.Н. Песчанская<sup>1</sup>, П.Н. Якушев<sup>1</sup>, В.В. Шпейзман<sup>1</sup>, А.С. Смолянский<sup>2</sup>, А.С. Шведов<sup>2</sup>, В.Г. Черемисов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия

E-mail: shpeizm.v@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 1 февраля 2010 г.)

Исследовались характеристики колебаний скорости на субмикронных приращениях деформации в процессе ползучести при сжатии полимерных материалов разных классов: аморфного поливинилбутираля, аморфно-кристаллического политетрафторэтилена и композита из полиимида с частицами графита. Скорость деформации измерялась с помощью интерферометра на базе деформации 300 nm. По периодам колебаний скорости определяли скачки деформации, а по амплитуде колебаний скорости — резкость скачков. Показано, что принципиальные различия в структуре материалов отражаются на параметрах скачков деформации на разных стадиях ползучести. По типу скачков можно определять вид укладки молекул в исходном полимере или возникающих в процессе деформации.

## 1. Введение

Ранее в серии классических работ были установлены некоторые принципы организации структур, в том числе при деформации, которые характерны для аморфных полимеров, не имеющих строгой укладки молекул и дальнего порядка, и для кристаллических полимеров [1–4]. Было известно также, что локальность деформации в металлах проявляется в образовании линий и полос скольжения, резких сужений диаметра образца при растяжении, образовании утолщения при сжатии и др. [5]. Такие же признаки неоднородности деформации свойственны и полимерам. Неоднородности деформации имеют разный масштаб, поэтому утвердились понятия структурных уровней деформации [6], необходимые для анализа связей между деформацией и структурой.

Несмотря на очевидность неоднородности деформации, на деформационных кривых локализация проявлялась явно лишь в некоторых случаях, и особенно на металлах при гелиевых температурах. Применение прецизионных методов записи процесса деформации выявило общность неоднородности скорости деформации для разных тел [7–10].

В настоящее время установлено, что колебания скорости, т.е. ступенчатый характер деформации, наблюдаются у разных полимеров на всех стадиях ползучести. Параметры скачков скорости и деформации закономерно изменяются при переходе через особые точки на кривой ползучести [7]. Причиной микронеоднородности скорости деформации является гетерогенность реальных тел. Периодическая неоднородность в структуре на разных ее уровнях задает масштаб скачков, близкий или равный размеру структурных неоднородностей данного уровня.

Макродеформация формируется скачками разного уровня, причем большие скачки состоят из меньших. Предложены методики, которые выявляют не только скачки деформации микронного и субмикронного уровня, но и наноскачки в полимерах и металлах [11,12].

Полимеры обладают широким спектром времен релаксации и большой пластичностью, поэтому полимерные материалы являются наиболее подходящими объектами для изучения законов деформации. Ранее были установлены закономерности изменений параметров скачков скорости и деформации в различных материалах и на разных стадиях ползучести, а также зависимость высоты скачков деформации от масштаба неоднородностей структуры [8–10].

Остается еще немало невыясненных вопросов в явлении скачкообразного характера деформации. В частности, не изучалось, есть ли характерные особенности в колебаниях скорости деформации для полимеров с разной исходной укладкой молекул и для композитов. В настоящей работе сравниваются колебания скорости в процессе ползучести композита, аморфного и аморфно-кристаллического полимеров.

## 2. Материалы и экспериментальная методика

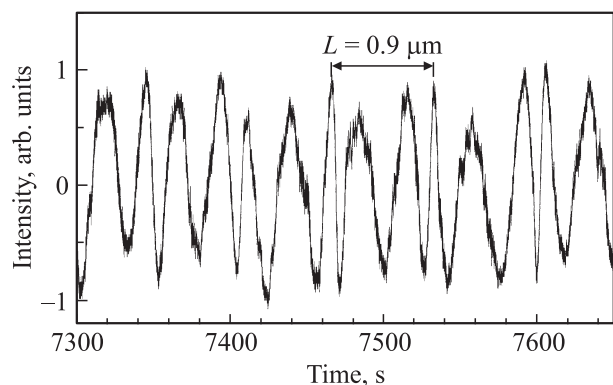
С помощью лазерного интерферометра [7–11] регистрировали процесс ползучести аморфного поливинилбутираля (PVB), аморфно-кристаллического политетрафторэтилена (PTFE) и композита из полиимида с частицами графита (PI+). Для PVB температура стеклования  $T_g = 340$  К, для РТЭЕ — 170 К. Степень кристаллическости РТЭЕ достигала 85%, температура плавления кристаллов  $T_m = 600$  К. Для PI+  $T_g = 380–400$  К,  $T_m$  кристаллов точно не определена (400–600 К), PI+ сохраняет пластичность до низких температур ( $\sim 100$  К). Кристаллические полимеры выше температуры плавления превращаются в аморфные.

Образцы РТЭЕ и PVB диаметром 3 mm и высотой 6 mm испытывали под действием постоянного напряжения сжатия при 290 К, а PI+ — при 290 и 600 К.

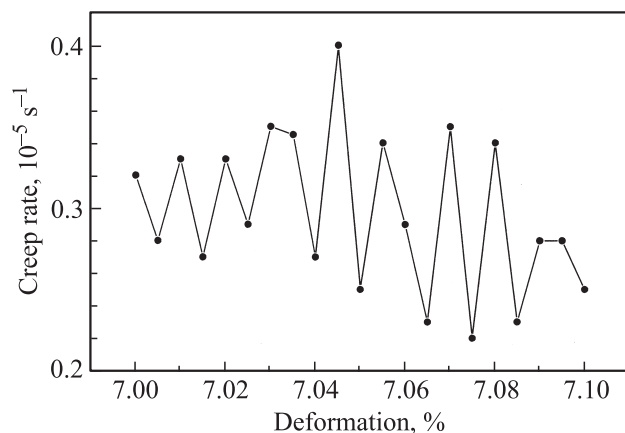
Тип интерферограмм с переменной частотой колебаний показан на рис. 1. Каждое биение (рис. 1) соответствует приращению деформации  $0.3 \mu\text{m}$ , а частота биения пропорциональна скорости деформации. Для определения периодов колебаний скорости были построены зависимости скорости ползучести от последовательных приращений деформации (рис. 2–4). Период колебаний скорости, или скачок деформации, выраженный в  $\mu\text{m}$ ,  $L = 0.3k$ , где  $k$  — число биений (измерений скорости) в пределах одного периода. Вторым параметром неоднородности деформации являлась амплитуда колебаний скорости, которая характеризует резкость скачков деформации. Степень неоднородности скорости характеризовали величиной  $h = V_{\text{max}}/V_{\text{min}}$ , где  $V_{\text{max}}$  и  $V_{\text{min}}$  — соответственно максимальная и минимальная скорости деформации в периоде ее колебаний.

### 3. Результаты опытов и их обсуждение

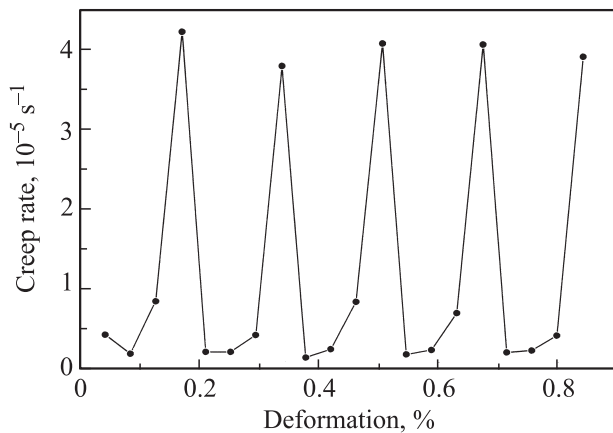
Изменение скорости деформации в начальных стадиях ползучести и при больших деформациях показано для трех материалов на рис. 2–4 и в таблице. Скачки скорости



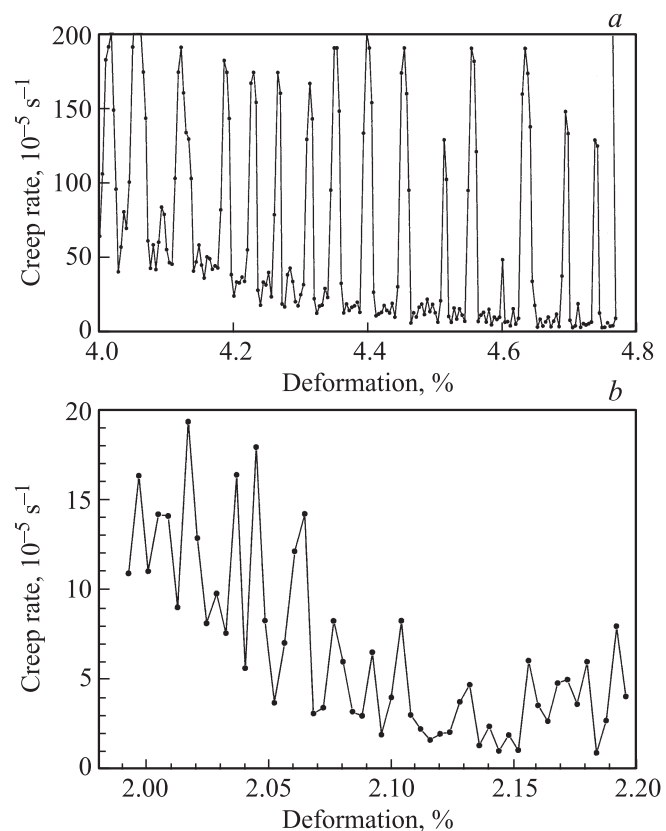
**Рис. 1.** Интерферограмма ползучести РТФЕ на начальной стадии деформации. Усиление неоднородности скорости (частоты биений) с ростом деформации.



**Рис. 2.** Зависимость скорости ползучести от деформации для РВВ. Напряжение  $\sigma = 50 \text{ MPa}$ ,  $T = 290 \text{ K}$ .



**Рис. 3.** Зависимость скорости ползучести от деформации для РТФЕ. Показан участок ползучести с максимальными значениями  $h$ . Общая деформация  $\varepsilon \sim 30\%$ .  $\sigma = 55 \text{ MPa}$ ,  $T = 290 \text{ K}$ .



**Рис. 4.** Зависимость скорости ползучести от деформации для РИ с графитом (а) и без графита (б).  $\sigma = 10 \text{ MPa}$ ,  $T = 600 \text{ K}$ . В момент нагружения высокоэластическая деформация  $\sim 25\%$ ; по оси абсцисс отложена деформация ползучести.

сти начального участка деформации отражают наименее искаженную исходную структуру, тогда как деформации 15–30% формируют обычно более плотные и более крупные ориентированные укладки типа фибрилл [3,4],

Типичные характеристики колебаний скорости на разных стадиях ползучести (до 30%) для PVB, PI+ и PTFE

Параметр	Полимер		
	PVB	PTFE	PI+
$L, \mu\text{m}$	0.6–3	0.9–1.2	3–5 (290 и 600 К)
$h$	1.1–3	1.04–20	1.5 (290 К) 5–20 (600 К)

которые изменяются в процессе ползучести. В таком случае сравнение параметров скачков разных полимеров нельзя отнести к определенному участку деформации. Характерные размеры периодов колебаний скорости  $L$  и отношения максимальной скорости к минимальной в колебаниях (рис. 2–4) приведены в таблице для деформаций PVB и PTFE от 2 до 30%, в случае PI+ деформации ползучести до 5% предшествовала деформация в момент нагружения  $\sim 25\%$  ( $T = 600$  К).

На основании экспериментов аморфные полимеры рассматриваются как микрогетерогенные образования с упорядоченными элементами флуктуационной природы [4,13]. В [4,14] приводятся линейные размеры возможных надмолекулярных неоднородностей в полимерах: от нескольких нанометров до 300 nm,  $\sim 1 \mu\text{m}$ , 10–100  $\mu\text{m}$ . Скачки деформации подобных размеров наблюдались в процессе ползучести разных полимеров и рассматривались как отражение структурных неоднородностей [7–9]. Нестабильные упорядоченные образования в полимерах могут иметь сравнительно большие времена релаксации, но под действием механического напряжения времена релаксации уменьшаются, и структурные неоднородности непрерывно преобразуются в новые кооперативные образования в процессе ползучести. Подобные процессы имеют место и в более устойчивых кристаллических укладках. Скачки скорости и деформации не только являются доказательством гетерогенности структуры, но и характеризуют масштабы неоднородностей на разных уровнях.

В [11,12] показано, что по колебаниям скорости в пределах 300 nm можно выявить скачки скорости с периодами  $L = 10\text{--}20$  nm, которые образуют более крупные, субмикронные и микронные образования. В настоящей работе наблюдаются скачки 600 nm и выше в процессе деформации и сравниваются их характеристики для полимеров с разной структурой.

Аморфные полимеры, примером которых является PVB, а также аморфные прослойки между кристаллами в аморфно-кристаллических PTFE и PI+, имеют самоорганизующиеся элементы (размером несколько nm), из которых под действием внешних воздействий образуются более крупные структурные единицы [1–4]. На рис. 2 показаны скачки скорости с периодами 0.6 и 0.9  $\mu\text{m}$ , типичными для аморфных полимеров (PVB) на начальной стадии деформации. Неоднородность скорости  $h$  при деформациях 2–3% мала ( $h \sim 1.1$ ), но при  $\varepsilon = 7\%$  отношения скоростей в периодах колебаний имеют значения

от 1.1 до 1.6 (рис. 2). В таблице показано, что с ростом деформации периоды  $L$ , т.е. высоты скачков деформации, возрастают до нескольких  $\mu\text{m}$ , что соответствует микроскопическим данным [3,14], а значение  $h$  тоже возрастает почти в 3 раза. Величина  $h$  коррелирует с когезионным взаимодействием [7] между молекулами, поэтому можно предполагать, что в процессе деформации при разнообразии укладок в полимерах изменяются расстояния между молекулами и взаимодействие между ними. Резких увеличений  $h$  для PVB не наблюдалось.

У PTFE неоднородность скорости увеличивается постепенно. В самом начале деформации скорость практически однородна, значение  $h = 1.04$ . Затем появляется явная неоднородность скоростей (частот биений на интерферограмме), и при деформациях порядка 15–30% частота одного из биений в периоде колебаний скорости резко возрастает (рис. 3, таблица), но периоды  $L$  колебаний скорости деформации изменяются незначительно. В опыте, который длился двое суток, было обнаружено, что значение  $L = 0.9\text{--}1.2 \mu\text{m}$  сохраняется вплоть до сплющивания образца при деформации  $\sim 30\%$ . Можно сделать вывод о том, что различие в параметрах скачков скорости деформации аморфно-кристаллической и аморфной структур связано с кристаллическостью, т.е. с более плотной укладкой молекул.

Наиболее явная связь характеристик колебаний скорости ползучести со структурой наблюдается для PI+ при 600 К, когда PI+ находится в аморфном высокоэластическом состоянии (рис. 4, а). Резкие выбросы скорости ( $h = 5\text{--}20$ ) ограничивают период, равный 3–5  $\mu\text{m}$ . Эти значения совпадают с размерами частиц графита, задающими периодичность скорости сдвигов в композите. При 290 К периоды остаются примерно такими же, но значение  $h$  снижается до 1.5. Можно предположить, что при 600 К преодоление адгезии полимера к графиту вызывает резкий рост скорости. При 290 К сдвиги идут между слоями PI+, и величина  $h$  близка к значению для аморфной структуры. Результаты для композитов [9] являются доказательством соответствия скачков деформации  $L$  масштабу упорядоченных частиц. В PI без графита скачки равны 0.6–1.2  $\mu\text{m}$  (рис. 4, б).

Таким образом, аморфная структура характеризуется переменными небольшими скачками и переменной небольшой величиной  $h$ , но такой вывод может быть справедливым только до деформаций  $\sim 15\%$ . Например, в [7] для аморфного полистирола показано, что при деформациях  $\sim 30\%$  появляются сложные большие скачки деформации с высоким значением  $h > 30$ . Известно, что некоторые аморфные полимеры могут кристаллизоваться при деформации. В полосах сдвига ориентация молекул предполагается высокой, возможна и кристаллизация, с чем и связан рост величины  $h$ .

Аморфно-кристаллическая структура проявляется в основном малыми стабильными скачками. Характерно появление высокой неоднородности скорости  $h$  при неизменном периоде колебаний скорости  $L$ .

Композиты, имеющие в составе плотные частицы, деформируются скачками не только соответственно уклад-

кам чистого полимера, но и обязательно соответственно масштабу частиц. Значение  $h$  зависит от температуры и может быть высоким, как это наблюдалось при 600 К (рис. 4, *a*).

При сравнении характеристик деформации разных полимеров следует учитывать, что свойства полимеров зависят от релаксационной области, в которой находятся разные фазы, и от величины деформации. Структура полимера определяет величину и форму скачков деформации. Оказалось, что структурные данные композита ярче проявляются, когда различие в состоянии полимера и внедренной фазы увеличивается. Данные подтверждают зависимость ступенчатой ползучести от любых изменений структуры, в том числе и в процессе ее формирования при деформации. В работе найдены некоторые особенности скачков деформации, отличающие аморфные полимеры и от кристаллических полимеров, и от композитов. Однако большие пластические деформации изменяют параметры скачков и различия между полимерами разных классов уменьшаются. Однозначный вывод можно сделать лишь о том, что появление скачков с резкими всплесками скорости относится к структурам с плотными упорядоченными образованиями.

## Список литературы

- [1] С.Я. Френкель. Полимеры. Физический энциклопедический словарь. Сов. энциклопедия, М. (1965). С. 93.
- [2] В.А. Каргин, Н.Ф. Бакеев. Коллоид журн. **19**, 133 (1957).
- [3] А.А. Аскадский. Деформация полимеров. Химия, М. (1973). 447 с.
- [4] Г.М. Бартенев, А.Г. Бартенева. Релаксационные свойства полимеров. Химия, М. (1992). 384 с.
- [5] Дж.Ф. Белл. Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел. Наука, М. (1984). Ч. 1. 596 с.
- [6] В.Е. Панин, В.А. Лихачев, Ю.В. Гриняев. Структурные уровни деформации твердых тел. Наука, Новосибирск (1985). 230 с.
- [7] Н.Н. Песчанская. Высокомолекуляр. соединения А **31**, 1181 (1989).
- [8] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, Л.П. Мясникова, В.А. Марихин, А.Б. Синани, М. Якобс. ФТТ **38**, 2582 (1996).
- [9] Н.Н. Песчанская, Ю. Христова. ФТТ **48**, 1786 (2006).
- [10] Н.Н. Песчанская, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. ФТТ **50**, 815 (2008).
- [11] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская. ФТТ **51**, 1087 (2009).
- [12] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, А.С. Смолянский, А.С. Шведов, В.Г. Черемисов. ФТТ **52**, 248 (2010).
- [13] А.Л. Вольнский, Н.Ф. Бакеев. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. Химия, М. (1984). 181 с.
- [14] P.H. Geil. J. Macromol. Sci. **11**, 1461 (1977).