

## Активационные параметры ступенчатой деформации полимеров

© Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 12 февраля 1998 г.  
В окончательной редакции 3 марта 1998 г.)

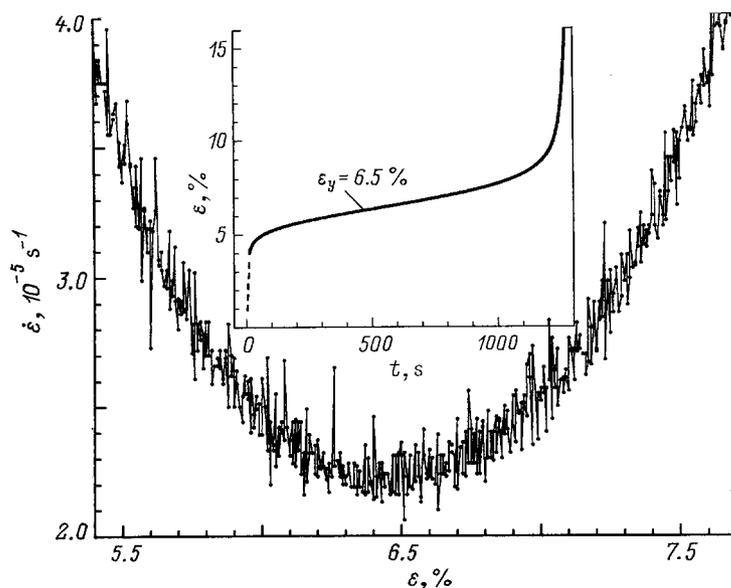
Методом интерферометрии измерены скорости ползучести на малых базах деформации до и после изменения температуры и напряжений с целью определения энергий активации и активационных объемов процесса. Показано, что активационные параметры ползучести полимеров изменяются не только на макроскопическом уровне, но и в пределах ступенек деформации микронного масштаба. Наибольший потенциальный барьер соответствует наименьшей скорости в ступеньке и играет роль "физического узла". Результаты подтверждают предположение о том, что микронные скачки (ступеньки) деформации полимеров вызваны немонотонностью межмолекулярных взаимодействий в микрообъемах данного уровня.

Активационный анализ [1–4] предполагает определение энергии активации  $Q_0$  и активационного объема  $\alpha$  процесса перехода кинетических единиц через барьер  $Q = Q_0 - \alpha\tau$ , который является энтальпией активации ( $\tau$  — касательное напряжение, равное половине приложенного к образцу осевого напряжения  $\sigma$  при сжатии или растяжении). Величины  $Q_0$  и  $\alpha$  определяют обычно, используя вероятностные формулы типа

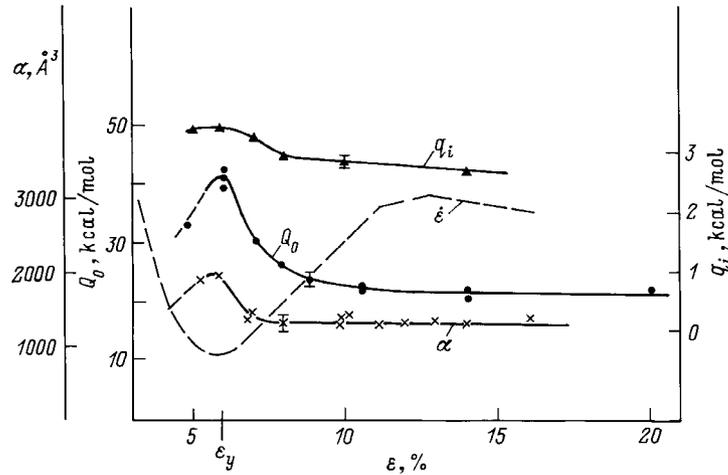
$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{Q_0 - \alpha\tau}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $\dot{\epsilon}$  — средняя скорость процесса на стационарном участке, измеряемая в опыте,  $\dot{\epsilon}_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$  — частотный фактор,  $T$  — температура (в К),  $R$  — газовая постоянная.

Формула отражает физическую природу деформации и соответствует процессу с одним временем релаксации, т.е. с постоянными параметрами  $Q_0$  и  $\alpha$  при изменении  $\tau$  и  $T$ . Выражение (1) описывает веер прямых, сходящихся в одной точке ( $\lg \dot{\epsilon}_0 = 12$ ). Указанные условия применимости формулы (1) отражают неизменность структурной кинетики при деформации и могут выполняться в реальных полимерах лишь в узких интервалах температур, напряжений и деформаций. В большинстве случаев скорость в процессе ползучести (особенно неориентированных полимеров) даже при постоянных  $\tau$  и  $T$  непрерывно изменяется [4,5], как это показано на рис. 1, что указывает на переменность параметров  $Q_0$  и  $\alpha$  на больших участках деформации. В традиционных координатах (вставка к рис. 1) тот же участок ползучести



**Рис. 1.** Компьютеризированное измерение и построение зависимости скорости  $\dot{\epsilon}$  от деформации  $\epsilon$  вблизи  $\epsilon_y = 6.5\%$  для поликарбоната. Каждая точка соответствует приращению деформации на  $0.3 \mu\text{m}$  ( $0.005\%$ ), разброс скорости отражает скачкообразное развитие деформации. На вставке — кажущаяся стационарная ползучесть в координатах деформация  $\epsilon$ –время  $t$   $\sigma = 70 \text{ MPa}$ ,  $T = 291 \text{ K}$ .



**Рис. 2.** Зависимость энергии активации  $Q_0$ , активационного объема  $\alpha$  и удельной энергии активации  $q_i$  от деформации для ПС + 16% МАК. Штриховой линией показано изменение скорости ползучести  $\dot{\epsilon}$ .

(от 5 до 8%) соответствует процессу с постоянной скоростью деформаций.

Методический прием малых скачков  $\Delta T$  и  $\Delta \tau$  при высокой точности измерения скорости с помощью интерферометра [4–5] позволяет сузить участок измерения параметров до сотых долей процента деформации, т.е. до "точки" с незначительным изменением структуры, и приблизиться к условию применимости выражения (1) с постоянными параметрами при каждом измерении  $Q_0$  и  $\alpha$ . В разных точках кривой ползучести параметры измеряются независимо и предполагаются функциями деформации. Метод скачков  $\Delta T$  и  $\Delta \tau$  выявил закономерности изменения кинетических коэффициентов с изменением деформации (рис. 2) и температуры [4,5]. Способ скачков, как следует из вышесказанного, дает возможность учесть макроскопическую немонотонность скорости.

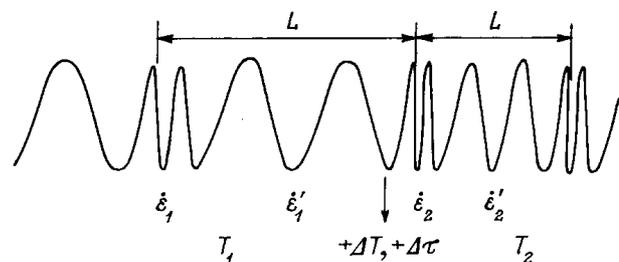
В [6,7] показано, что скорость ползучести немонотонно изменяется и на мезоуровне, отражая ступенчатый характер деформации микронного масштаба в виде колебаний скорости около среднего значения. Изменение скорости на протяжении ступеньки деформации позволяет предполагать различие активационных барьеров в пределах микрообъемов деформации, которое, собственно, и является причиной ступенчатых приращений. В данной работе поставлена задача измерить значения коэффициентов  $Q_0$  и  $\alpha$  (1), соответствующие наибольшим и наименьшим скоростям в пределах одной ступеньки деформации для неориентированных стеклообразных полимеров.

## 1. Материалы и методика

Для проведения опытов были выбраны стеклообразные полимеры, имеющие ясно выраженную немонотонность скорости на приращениях деформации микронного

масштаба при 290 К: сополимер стирола с метакриловой кислотой (ПС + 16% МАК), поливинилхлорид (ПВХ) и разновидность эпоксидной смолы (ЭД-388). Полимеры в виде цилиндрических образцов диаметром 3 мм и высотой 6 мм испытывались в режиме ползучести при одноосном сжатии ( $\sigma = \text{const}$ ). Деформация во времени регистрировалась с помощью лазерного интерферометра [8]. Интерферограмма представляет собой последовательность биений (рис. 3), каждое из которых соответствует приращению деформации на  $0.3 \mu\text{m}$  (0.005%), а частота биений  $\nu$  определяет скорость ползучести  $\dot{\epsilon} = \lambda \nu / 2l_0$ , где  $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$  — длина волны лазерного излучения,  $l_0$  — начальная длина образца. Запись деформации (рис. 3) позволяет измерять скорость процесса на половине биения ( $0.15 \mu\text{m}$ ) и выявлять ее изменения на приращениях деформации в доли микрона.

Точность метода делает возможной оценку параметров  $Q_0$  и  $\alpha$  на разных "стадиях" одного скачка деформации (период  $L$  на рис. 3). Для вычисления наиболее отличных друг от друга параметров определялись наименьшие и наибольшие значения скорости в течение периода  $L$  до ( $\dot{\epsilon}_1, \dot{\epsilon}'_1$ ) и после ( $\dot{\epsilon}_2, \dot{\epsilon}'_2$ ) изменения температуры или напряжений ( $\Delta T = 3\text{--}5 \text{ K}$ ,  $\Delta \tau = 2 \text{ MPa}$ ). Коэффициенты



**Рис. 3.** Схема изменения скорости в ступеньке деформации ( $L = 1.2 \mu\text{m}$ ) в случае изменения напряжения или температуры.

Активационные параметры в пределах одной ступеньки деформации  $L$ 

Материал, $\sigma, \varepsilon_y$	$V, \text{Å}^3$	$L, \mu\text{m}$	$\dot{\varepsilon}_1, 10^{-5} \text{s}^{-1}$	$\dot{\varepsilon}'_1, 10^{-5} \text{s}^{-1}$	$\alpha_1, \text{Å}^3$	$\alpha'_1, \text{Å}^3$	$\frac{Q_1}{Q_{10}}$	$\frac{Q'_1}{Q'_{10}}$	$\varepsilon, \%$	$q_1$	$q'_1$	$q_i$
ПС + 16% МАК $\sigma = 90 \text{ МПа}$ $\varepsilon_y = 6.5\%$	166	1.05	0.07	0.04	2360	1730	$\frac{30}{45}$	$\frac{40}{51}$	8.0	3.2	4.8	3.0
ПВХ $\sigma = 60 \text{ МПа}$ $\varepsilon_y = 5\%$	72.5	0.6	2.5	2.0	940	750	$\frac{11}{19}$	$\frac{15.8}{22.3}$	27	1.4	2.1	1.0
ЭД $\sigma = 87 \text{ МПа}$ $\varepsilon_y \cong 5\%$	1300	3.6	5.0	4.0	2440	1400	$\frac{31}{45}$	$\frac{37}{46}$	25	25	43	20

П р и м е ч а н и е. Значение  $q_i$  рассчитано по формуле (3), где  $Q_0$  и  $\alpha$  определены без учета немонотонности скорости. Индексы в обозначениях соответствуют рис. 3. Величины  $Q_0, Q, q$  даны в  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

определялись по формулам

$$\alpha = \frac{RT \ln(\dot{\varepsilon}_2/\dot{\varepsilon}_1)}{\Delta\tau}, \quad Q_0 = \frac{R \ln(\dot{\varepsilon}_2/\dot{\varepsilon}_1)}{1/T_1 - 1/T_2} + \alpha\tau. \quad (2)$$

В [5] было показано, что  $\alpha$  и  $Q_0$  являются кооперативными величинами, связанными между собой. Характеристической величиной межмолекулярного взаимодействия является удельная энергия  $q$ , отнесенная к одному мономерному звену,

$$q = \frac{Q_0}{\alpha} V, \quad (3)$$

где  $V$  — объем мономерного звена полимерной молекулы. В данной работе проведены оценки  $q$  для двух стадий скачка  $L$  (рис. 3).

## 2. Результаты и обсуждение

Ранее [7,9] были получены закономерности, приведшие к выводу о том, что скачки деформации существуют на разных уровнях и вызваны неоднородностью структуры и потенциальных полей нехимической природы, преодолеваемых при сдвиговых актах. Более сильные нехимические взаимодействия между молекулярными группами принято называть "физическими узлами", которые чередуются со слабыми связями между участками разных молекул в плоскости скольжения. Сдвиг по плоскости с малыми барьерами должен соответствовать большим скоростям  $\dot{\varepsilon}_1$  в скачке деформации  $L$  (рис. 3), и соответственно преодоление больших потенциальных барьеров (узлов) связано с большими временами релаксации и малыми скоростями  $\dot{\varepsilon}'_1$ . Дислокационно-дисклинационные модели деформации, развитые для полимеров [10], учитывают гетерогенность структуры и локализованный характер дефектов и подразумевают скачкообразную форму их перемещений. Качественная модель физических узлов не противоречит конкретным

механизмам теорий и хорошо подтверждается в опытах. В таблице приведены активационные характеристики скачков деформации для трех полимеров. Из таблицы следует, что большие скорости в скачке соответствуют большим  $\alpha$ , меньшим  $Q_0$  и  $q$  по сравнению с теми же величинами при малых скоростях в периоде  $L$ . Разница между скоростями наиболее явно отражается в величинах  $q$ . Узлу соответствуют  $q'_1$ , которые значительно превышают значения  $q_1$ .

Следовательно, активационный анализ показал, что потенциальные барьеры изменяются в процессе ползучести не только на макроуровне [5], но и на мезоуровне, в пределах деформации микронного масштаба. Опыты доказывают, что скачкообразный характер ползучести обусловлен немонотонностью энергии активации процесса в пределах одной ступеньки.

В таблице приведены величины  $q_i$ , полученные при  $\varepsilon > \varepsilon_y$  той же методикой, но для усредненных скоростей на протяжении скачков  $L$  [4,5]. Значения  $q_i$ , как было показано ранее [4], равны энергии активации вязкого течения гипотетической жидкости, в которой за кинетическую единицу принято мономерное звено:  $q_i = E_{\text{coh}}/3$ , где  $E_{\text{coh}}$  — энергия когезии для мономерного звена полимера. Из таблицы видно, что  $q_i$  макропроцесса по значению наиболее близка к удельной энергии активации для стадии наиболее легкого скольжения при больших скоростях в скачке  $L$ . Между изменением параметра  $q$  в микроскачке деформации (см. таблицу) и в макроскачке, который наблюдается после деформации (рис. 2), можно провести аналогию. Действительно, минимум скорости на рис. 2 соответствует началу разрушения исходной системы межмолекулярных связей и ускоренному течению материала [4,5]. Наименьшая скорость в точке  $\varepsilon_y$  связана с наибольшим значением  $q_i$ , а ускорение деформации приводит к снижению величины  $q_i$ . В пределах микродеформации скачков также наблюдается подобное явление: ускорение ползучести соответствует снижению значения  $q$  (см. таблицу).

Результаты показывают подобие механизма сдвиговых процессов на разных масштабных уровнях. Большие необратимые деформации  $\varepsilon > \varepsilon_y$ , приводящие к изменению формы образца, организуются из микросдвигов, искажающих, вероятно, форму упорядоченных образований микронного уровня в структуре полимера. Данные позволяют относить понятие "уровней" не только к структуре и деформации, но и к активационным параметрам.

## Список литературы

- [1] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. М. (1958). 368 с.
- [2] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. М. (1974). 560 с.
- [3] A.S. Krausz, H. Eiring. Deformation Kinetics. N.Y. (1975). 398 p.
- [4] В.А. Степанов, Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л. (1984). 245 с.
- [5] Н.Н. Песчанская, В.А. Степанов. ФТТ **20**, 7, 2005 (1978).
- [6] Н.Н. Песчанская. Высокомолекулярные соединения **A 31**, 6, 1181 (1989).
- [7] Н.Н. Песчанская. ФТТ **35**, 11, 3019 (1993).
- [8] Н.Н. Песчанская, Г.С. Пугачев, П.Н. Якушев. Механика полимеров, 2, 357 (1977).
- [9] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, Л.П. Мясникова, В.А. Марихин, А.Б. Синани, М. Якобс. ФТТ **38**, 8, 2582 (1996).
- [10] N.A. Pertsev. Prog. Colloid Polym. Sci. **92**, 52 (1993).