

Скачкообразная деформация полимерных материалов на микронном и субмикронном уровнях структуры

© Н.Н. Песчанская, Ю. Христова*

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

* Центральная лаборатория физико-химической механики Академии наук
Болгарии, София, Болгария

E-mail: ninapes@mail.ru

(Поступила в Редакцию 23 января 2006 г.)

Скачкообразная ползучесть рассматривается как отражение гетерогенности структуры мезо- и нано-уровней в аморфных полимерах. Исследованы при 290 К эпоксидная смола *D-450* и композит из *D-450* и диабазовых частиц микронных размеров, поливинилхлорид и поливинилбутираль. С помощью лазерного интерферометра регистрировали скорость ползучести образцов при сжатии на субмикронных приращениях деформации. Периодические колебания скорости в зависимости от времени или деформации соответствуют скачкообразному (ступенчатому) характеру деформации. Показано, что частицы диабаза ($5\text{--}10\ \mu\text{m}$) вызывают появление в ползучести композита скачков такого же масштаба, а скачки деформации наноуровня соизмеримы с размером глобул. Рассматривается роль разрешения метода в оценке масштаба структурных единиц.

PACS: 61.82.Pv, 62.20.-x.

Деформация вызывает изменения в структуре на разных ее уровнях [1]. Связь деформации и структуры кажется очевидной, но изучена слабо. Известно, что макродеформация формируется из локализованных сдвигов на разных структурных уровнях (дислокации, микросдвиги, линии и полосы скольжения) [1,2], но множественные локализации (скачки) микродеформации и гетерогенность структуры на механических кривых обычно не отражаются. С другой стороны, отдельные данные об эффекте неустойчивости макродеформации у некоторых металлов и сплавов встречаются уже в давних работах, обзор которых приведен в [3]. Обычно явление наблюдается в виде ступенек или спадов напряжений на традиционных кривых деформирования „напряжение–деформация“ при постоянной скорости деформирования или нагружения [3]. Известный „зуб текучести“ на кривой деформирования кристаллов является примером скачка напряжений, связанного с резким ускорением локализованной макродеформации [4]. Наиболее систематически скачки напряжений и деформаций изучаются при низких температурах [5,6]. На кривых активного нагружения стеклообразных полимеров также наблюдается максимум напряжений при локализации и затем ускоренном развитии макродеформации в сечении образца [7]. В указанных случаях техника позволяла наблюдать скачки напряжений, которые соответствуют деформации макроуровня (десятые доли миллиметра–миллиметры). Более мелкие множественные скачки напряжений наблюдались на нитевидных кристаллах [8] и полимерных пленках [9]. Ясно, что обнаружение мелко-масштабных локальных сдвигов разных уровней — это вопрос разрешения метода.

В настоящее время интерес к скачкообразным процес-

сам возрос в связи с появлением принципиально новых методов более высокого разрешения и новых подходов к наблюдению и анализу процесса деформации [10–12]. Скачки деформации изучаются на мезо- и нано-уровнях при разных видах испытаний (растяжение, сжатие, измерение твердости) и у разных материалов, часто в сочетании с численным моделированием [13–15], но основным экспериментом остается активное нагружение металлов и сплавов. Отметим, что скачки деформации присутствуют на кривых деформирования лишь в неявной форме, вызывая релаксацию напряжений (спады, или скачки, напряжений). Несомненно, что кинетику деформации как процесса самоорганизации структуры необходимо изучать в режиме ползучести под действием постоянного напряжения, но скачки микроуровня на кривых ползучести в традиционной записи „деформация–время“ разрешаются слабо и практически не изучались.

В [16] скачкообразный характер собственно деформации на микронном уровне был зарегистрирован в виде непрерывных периодических колебаний скорости ползучести при сжатии полимеров. Интерферометрический метод записи процесса ползучести и прецизионное измерение скорости деформации на ее субмикронных приращениях позволяет легко определять параметры скачков деформации мезоуровня из построений „скорость–деформация“. Уже в первой работе [16] было показано, что высота и резкость скачков микронных размеров, наблюдающихся в ползучести полимеров, изменяются по мере развития деформации не хаотично, а закономерно, а также высказано предположение о связи скачкообразного характера деформации с гетерогенностью структуры. Дальнейшие опыты и корреляции подтвердили зависимость параметров скачков от различных воздействий на полимеры, изменяющих неоднородность взаимодействий между молекулами, и

от размеров структурных неоднородностей [17–23]. Исследования кристаллов и металлов показали общность скачкообразного характера деформации [24], что соответствует ее локализации на разных уровнях, свойственной всем реальным телам. Наиболее интересен вопрос о влиянии конкретных структурных неоднородностей на величину скачков. Последние работы на металлах [24] и моделированных структурах полимеров [23] с известными размерами упорядоченных неоднородностей убедительно показали, что скачки деформации отражают масштаб наиболее типичных гетерогенностей того уровня, который соответствует разрешению метода. Результаты интересны тем, что дают возможность с помощью деформационных характеристик оценивать размеры кооперативных структурных образований и их эволюцию в процессе деформации. Скачки могут быть слабо выражены, если время существования структурных неоднородностей мало, например при высоких температурах.

В настоящей работе продолжена тема связи скачков со структурой. Рассматривается также роль разрешения метода в оценке величин скачков деформации и структурных единиц на примере аморфных полимеров.

1. Методика и материалы

Исследовали периоды колебаний скорости ползучести (скачки деформации) мезоуровня отвержденной диаминной эпоксидной смолы *D-450* и композита из *D-450* и диабазовой муки (частицы размером 5–10 μm , массовое соотношение 1:1), а также поливинилбутираля (PVB) и поливинилхлорида (PVC). Параметры скачков изучали при низких скоростях ($\sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) ползучести. Образцы испытывали при 290 К под действием одноосных сжимающих напряжений. Режим сжатия пластических материалов предпочтителен при изучении процесса деформации, так как растягивающие напряжения, ответственные за образование трещин, в этом виде нагружения отсутствуют, а большие деформации позволяют проследить закономерности.

Опыты проводили на цилиндрических образцах диаметром 3 и высотой 6 мм. Для регистрации процесса ползучести применяли интерферометр на основе лазера (длина волны излучения $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$) [10]. Деформация во времени записывается в виде последовательности биений, а скорость деформации вычисляется по их частоте ν : $\varepsilon = \lambda\nu/2l_0$ (l_0 — длина образца). Скорость определяли на приращениях деформации 0.3 и 0.15 μm . Для последовательности биений случайно выбранного участка ползучести строили зависимость скорости от приращения деформации. По числу точек n , входящих в период колебаний скорости, определяли значение периода $L = n \times 0.3$ или $n \times 0.15 \mu\text{m}$ [21–24]. При обсуждении использовали среднее значение L из 7–10 колебаний скорости.

2. Результаты и обсуждение

В аморфных полимерах существуют упорядоченные образования различной укладки и разных размеров [25]. Из [25,26] известно, что эпоксидные смолы имеют преимущественно глобулярную структуру. Отдельные глобулы размером порядка 100 нм обычно образуют группы глобул (макроглобулы) или первичные частицы, около 1 μm [26].

Разрешение нашего метода сопоставимо с размером макроглобул. Гетерогенность среды композита определяется не только глобулярным строением полимера, но и присутствием инородных плотных крупных частиц диабаз. В композите большую роль играют также адгезионные слои полимера по границам полимер-диабаз, плотность которых может отличаться от плотности полимера, не контактирующего с диабазом.

В [27] из сравнения спектров скоростей малых деформаций композитов с разной величиной зерна диабаз был сделан вывод о том, что скорость деформации в области температур 223–323 К зависит от размера диабазовых частиц, а значит связана с адгезионными границами. Адгезионные слои полимера могут быть более подвижны, чем слои чистого полимера, например, из-за слабых адгезионных связей между полимером и диабазом. В настоящей работе рассматривается в основном размер скачков, хотя резкость скачков тоже относится к характеристикам структуры [16]. В предыдущих работах на основании опытов на полимерах различного химического строения и на фибриллярных структурах [20] сделан вывод о том, что неоднородности структуры задают неоднородность скорости сдвиговых перемещений наименее плотных и более подвижных слоев материала, находящихся, как можно предполагать, между более плотными образованиями, имеющими границы. Наиболее доказательные данные приведены для полимеров [23] с четкими структурными единицами. Предполагается, что подвижные слои „обтекают“ более плотные включения, и поэтому масштаб скачков деформации отражает размер неоднородностей.

Более широкое представление о структуре и деформации следует из положений синергетики, которая объясняет возникновение упорядоченных микрообластей в аморфных средах их самоорганизацией под действием флуктуаций [28]. В процессе деформации происходит закономерное изменение (самоорганизация) структурных элементов, что может отражаться и на величине скачков. С этой точки зрения сравнивать скачки деформации с размером элементов структуры предпочтительнее при малых деформациях, когда начальная структура близка к исходной, или деформировать моделированную структуру [23,24], в которой неоднородности заданы твердыми недеформируемыми частицами с четкими границами. Продолжая эту тему, сравним ползучесть композита (*D-450* + диабаз) с ползучестью чистой смолы.

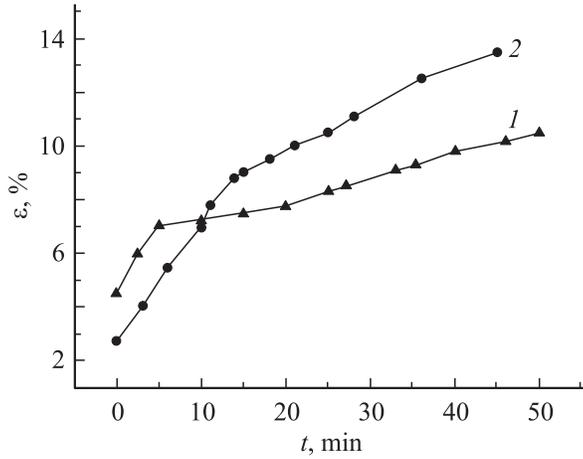


Рис. 1. Примеры кривых ползучести в традиционных координатах „деформация ε –время t “. 1 — $D-450$, $\sigma = 90$ МПа. 2 — $D-450$ с диафрагмой, $\sigma = 80$ МПа.

На рис. 1 показаны две кривые ползучести, построенные в привычных координатах „деформация–время“, когда в случайные моменты времени измеряется макродеформация. Такие кривые можно отнести к макроуровню, мелкие микронные скачки на них не обнаруживаются и влияние структуры здесь может сказаться лишь на средней скорости макродеформации. Измерение скорости ползучести на малых одинаковых последовательных приращениях деформации дает возможность выявить закономерное изменение скорости на микронном уровне. На рис. 2 и 3 показаны типичные колебательные изменения скорости мезоуровня для чистой смолы и композита на малых участках деформации. Сравнение периодов скоростей проводилось при одинаковых деформациях. Из рис. 2 следует, что для чистой смолы периоды деформации (скачки деформации) составляют $0.6\text{--}1.2\ \mu\text{m}$, что сопоставимо с размером глобулярных образований, характерных для эпоксидных смол.

Средние параметры скачков деформации полимеров при измерении скорости на приращениях 0.3 и $0.15\ \mu\text{m}$.

Материал	$\varepsilon, \%$	$L_{0.3}, \mu\text{m}$	$L_{0.15}, \mu\text{m}$	$h_{0.3}$	$h_{0.15}$
PVB	28	0.7	0.6	1.55	1.9
PVB ориентированный	8.5	0.8	0.8	1.7	1.9
PVB отожженный	7.0	0.7	0.6	1.3	1.6
PVC	6.0	0.6	0.5	1.4	1.8
$D-450$	2.0	1.65	0.4	1.37	1.37

Примечание. h — отношение наибольшей скорости деформации к наименьшей в периоде колебания $\dot{\varepsilon}$ (рис. 2–5), соответствующее резкости скачка деформации. В таблице — средние значения из колебаний.

Другая картина наблюдается для смолы, наполненной диабазовыми частицами (рис. 3). Наряду с малыми периодами скорости возникают большие ($4\text{--}6\ \mu\text{m}$), образованные из малых скачки. Такой же размер имеют

частицы, внедренные в матрицу полимера. В ползучести чистого полимера (рис. 2) при тех же деформациях подобные большие периоды колебаний скорости отсутствуют. Несомненно, что появление крупных периодов, образованных из мелких (рис. 3), связано с диабазовыми частицами, размеры которых определяют кооперацию из более мелких структурных элементов полимера, участвующих в сдвиговых актах. Можно предположить, что границы частиц диабаза задают масштаб скачков в слоях полимера, связанных непосредственно с диабазом адгезией. Заметим, что среднее различие скоростей в скачках у композита меньше, чем у чистой смолы, т.е. резкость скачков в ползучести композита меньше (рис. 2 и 3). Средние параметры скачков приведены в таблице. Резкость скачков мы связывали с величиной наиболее сильного взаимодействия (узла), которое преодолевает-

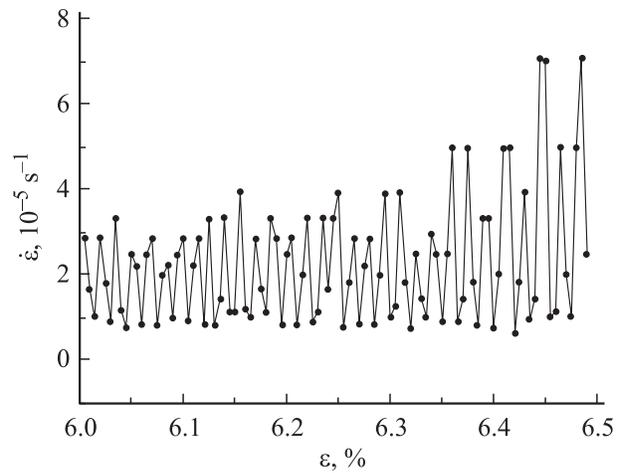


Рис. 2. Зависимость скорости ползучести ($\dot{\varepsilon}$) от относительной деформации (ε) для эпоксидной смолы $D-450$. Каждая точка соответствует приращению деформации на $0.3\ \mu\text{m}$. $T = 290\ \text{K}$, $\sigma = 100\ \text{MPa}$. Периоды колебаний скорости $L = 0.6\text{--}1.2\ \mu\text{m}$.

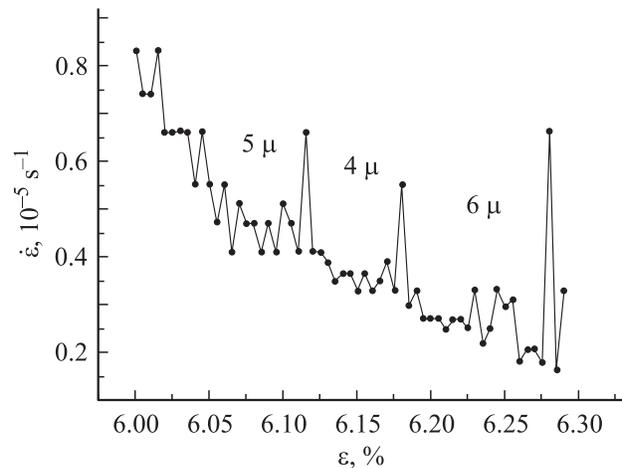


Рис. 3. То же, что на рис. 2, для композита $D-450$ + диабаз, $\sigma = 60\ \text{MPa}$. Цифры на рисунке — большие периоды L колебаний скорости.

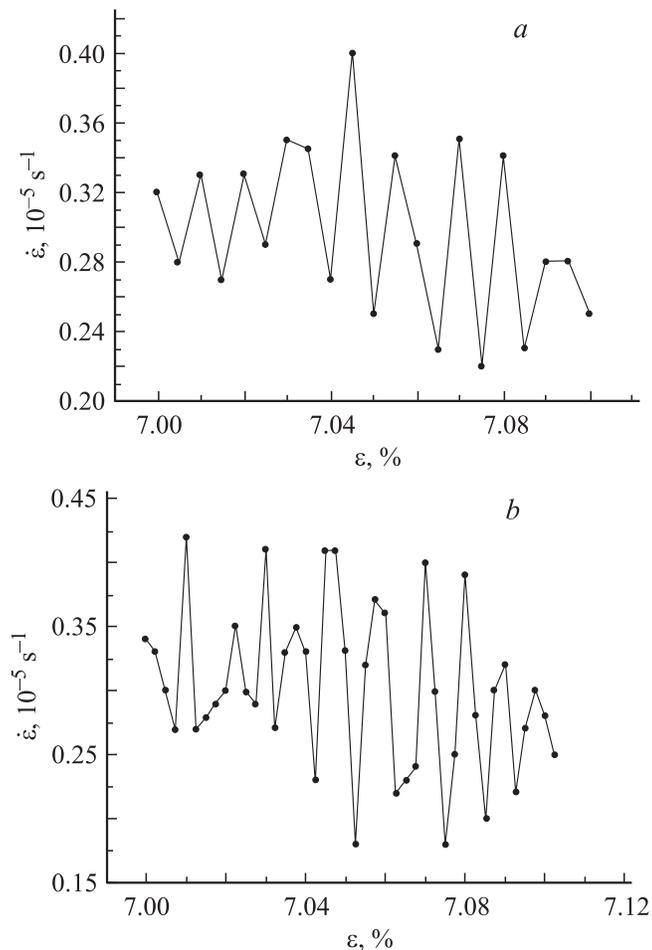


Рис. 4. То же, что на рис. 2 для поливинилбутирала (PVB), $\sigma = 50$ МПа. *a* — скорость измерялась на приращениях $0.3 \mu\text{m}$, $L = 0.7 \mu\text{m}$; *b* — скорость измерялась на приращениях $0.15 \mu\text{m}$, $L = 0.6 \mu\text{m}$.

ся в данном кооперативном акте деформации [19,21]. Следовательно, можно предполагать, что адгезивные связи существенно меньше, чем взаимодействия в среде чистой смолы. Образование крупных скачков из мелких наблюдалось для разных полимерных материалов [18,20], а также и для металлов [24]. В общем случае трактовка этого явления может быть двоякой: либо гетерогенные образования разных масштабов были в исходной структуре, либо более крупные кооперативные частицы образуются из мелких вследствие самоорганизации структуры в процессе деформации. В любом случае размеры структурных образований и их эволюция отражаются в характеристиках скачков ползучести. В случае композита с частицами известных размеров модель становится более доказательной. Присутствие твердых частиц диабаз в полимере вносит новый уровень неоднородности не только в структуру, но и в движение полимерных слоев под действием направленных внешних сил. Сдвиги происходят в среде полимера между зернами диабаз. Размеры зерен задают периоды

в движении полимерных молекул на уровне глобул, образуя скачки масштаба частиц диабаз (до $10 \mu\text{m}$).

Таким образом, скачки деформации образуются из-за неоднородного строения реальных твердых тел на разных уровнях и соответствуют размеру неоднородностей.

Ранее методика [10] применялась для определения скачков деформации от $0.6 \mu\text{m}$ и выше. Показано, что крупные скачки состоят из мелких подобно тому, как большие структурные единицы образованы из малых. Следовательно, малые скачки деформации ($0.6, 0.9 \mu\text{m}$) могут состоять из скачков более глубокого уровня, соответствующего наномасштабным образованиям в структуре. Определяя скорость ползучести по половине биеений на интерферограмме ($0.15 \mu\text{m}$), можно увеличить разрешение метода в 2 раза и определять скачки деформации от 300 nm , т.е. приблизиться к наноуровню структуры.

На рис. 4, 5 сравниваются зависимости скорости от деформации для разных разрешений. Из рис. 4 (PVB) видно, что разложение колебаний при увеличении разрешения нечеткое и средний размер скачков не изменился. Можно предположить, что микронные кооперативные единицы состоят из более мелких, но плотно связанных между собой, и здесь кинетические единицы (скачки)

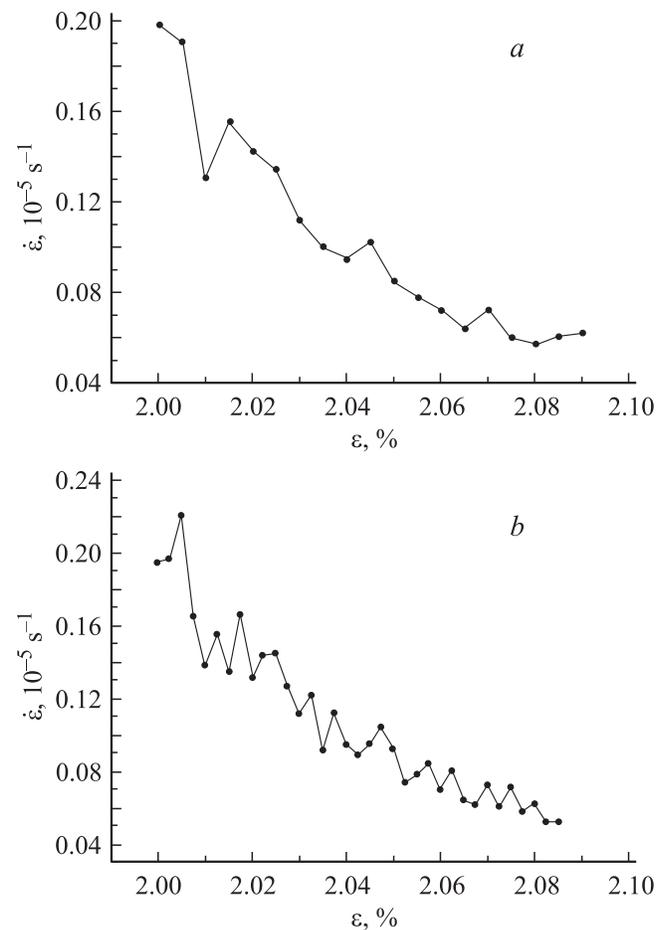


Рис. 5. То же, что на рис. 4, для D-450, $\sigma = 60$ МПа. *a* — $L = 1.65$, *b* — $0.45 \mu\text{m}$.

совпадают с устойчивой структурной единицей. Другой результат показан на рис. 5 для эпоксидной смолы: большее разрешение (рис. 5, *b*) привело к явному уменьшению значения скачков, что указывает на присутствие структурных единиц от 300 nm и, возможно, меньше, поскольку 300 nm — предельное разрешение метода. Данные соответствуют оценкам размера глобул (сотни nm). Относительно структуры PVC и PVV нет четких данных, укладка наноуровня участков макромолекул может быть параллельной, складчатой и глобулярной. Из таблицы видно, что разные полимеры по-разному реагируют на изменение разрешения методики. Сохранение размера скачков можно рассматривать как соответствие устойчивому структурному или кинетическому образованию, которое состоит из наноразмерных единиц, не разрешаемых данным методом.

Таким образом, исследование скачков деформации, проведенное в работе, позволяет не только оценить размеры образований микро- и наноуровня в аморфных полимерах, которые трудно определить методом микроскопии, но и сделать предположения о связности упорядоченных образований.

Список литературы

- [1] В.Е. Панин, В.А. Лихачев, Ю.В. Гриняев. Структурные уровни деформации твердых тел. Наука, Новосибирск (1985). 230 с.
- [2] Б.И. Смирнов. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Наука, Л. (1981). 235 с.
- [3] Дж.Ф. Белл. Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел. Ч. 2. Наука, М. (1984). 432 с.
- [4] Н.А. Шапошников. Механические испытания металлов. Машгиз., М.-Л. (1954). С. 68.
- [5] В.И. Старцев, В.Я. Ильичев, В.В. Пустовалов. Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах. Металлургия, М. (1975). 328 с.
- [6] В.В. Шпейзман, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, А.Б. Лебедев, В.И. Копылов. ФТТ **42**, 1034 (2000).
- [7] В.Н. Борсенко, А.Б. Синани, В.А. Степанов. Механика полимеров **787** (1968).
- [8] С.У. Гольденберг, О.Д. Хлебников. ФТТ **32**, 1226 (1990).
- [9] M.L. Gee, P.M. Guiggan, J.N. Israelachvili, A.M. Homola. J. Chem. Phys. **93**, 1895 (1990).
- [10] Н.Н. Песчанская, Г.С. Пугачев, П.Н. Якушев. Механика полимеров **2**, 357 (1977).
- [11] Л.Б. Зуев, В.И. Данилов, Н.М. Мних. Завод. лаб. **56**, 90 (1990).
- [12] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков. ЖТФ **70**, 82 (2000).
- [13] L.D. Zuev, V.I. Danilov. Philosophical Magazine A **79**, 43 (1999).
- [14] E. Rizzi, P. Nahner. International Journal of Plasticity **20**, 121 (2004).
- [15] Ю.И. Головин, С.Н. Дуб, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин. ФТТ **47**, 961 (2005).
- [16] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. ФТТ **30**, 2196 (1988).
- [17] Н.Н. Песчанская. Высокомолекуляр. соединения **31A**, 1182 (1989).

- [18] Н.Н. Песчанская, Л.П. Мясникова, А.Б. Синани. ФТТ **33**, 2948 (1991).
- [19] Н.Н. Песчанская. ФТТ **35**, 3019 (1993).
- [20] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, Л.П. Мясникова, В.А. Марихин, А.Б. Синани, M.J.N. Jacobs. ФТТ **38**, 2582 (1996).
- [21] Н.Н. Песчанская. Автореф. докт. дис. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПб (1999). 113 с.
- [22] N.N. Peschanskaya, J. Hristova, P.N. Yakushev. Polymer **42**, 7102 (2001).
- [23] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, В.А. Берштейн, M. Keating, T. Krizan. ФТТ **47**, 920 (2005).
- [24] Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман, А.Б. Синани, Б.И. Смирнов, ФТТ **46**, 1991 (2004).
- [25] Г.М. Бартнев, А.Г. Бартнева. Релаксационные свойства полимеров. Химия, М. (1992). 383 с.
- [26] P.H. Geil. J. Macromol. Sci. **11**, 1461 (1977).
- [27] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, Ю. Христова, А. Топлийска. Высокомолекуляр. соединения **35A**, 1493 (1993).
- [28] И. Пригожин. От существующего к возникающему. Мир, М. (1985). 328 с.