

ТЕРМОМЕХАНИКА ПОЛИМЕРОВ

**АРЖАКОВ
МАКСИМ СЕРГЕЕВИЧ**

**Аржаков
Максим Сергеевич**

Термомеханика полимеров

Аржаков Максим Сергеевич

доктор химических наук

профессор кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета

Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Термомеханика полимеров

Рассмотрены фундаментальные и прикладные аспекты термомеханики аморфных и полукристаллических полимеров, а также реакционноспособных полимерных систем. Изложены принципы и методология основных инструментальных вариантов термомеханического анализа.

Книга снабжена рядом приложений, детализирующих затронутые в монографии научные проблемы и вопросы.

Для специалистов и научных сотрудников, профессиональная деятельность которых связана с изучением физической механики полимеров, а также для студентов и аспирантов естественнонаучных факультетов университетов.

119 рис.; Библиография: 159 ссылок; 150 с.; 11.5 усл. печ. л.

ISBN 978-1-77192-515-0

Издательство Accent Graphics Communications, Montreal, 2019



Оглавление

Введение	5
Глава 1. Термомеханика: основные понятия, положения и определения	9
Глава 2. Принципы, методология и возможности термомеханического анализа	19
2.1. Дилатометрия	20
2.1.1. <i>Исследования физических переходов и фазовых превращений в материалах</i>	21
2.1.2. <i>Исследования термостимулированной релаксации деформированных и ориентированных полимеров</i>	25
2.1.3. <i>Структурно-механические исследования полимеров</i>	28
2.1.4. <i>Исследование кинетики полимеризации</i>	30
2.2. Статический термомеханический анализ	31
2.2.1. <i>Исследование физико-механического поведения полимеров</i>	31
2.2.2. <i>Исследование химических и физических превращений в лабильных полимерных системах</i>	33
2.3. Динамический термомеханический анализ	35
Глава 3. Аморфные полимеры	43
3.1. Физические состояния аморфных полимеров	44
3.2. Релаксационные переходы в аморфных полимерах	48
3.2.1. <i>Релаксационный β-переход</i>	50
3.2.2. <i>Релаксационный α-переход</i>	52
3.2.3. <i>Релаксационный переход «жидкость – жидкость» (II-переход)</i>	53
3.3. Структурные аспекты термомеханического поведения аморфных полимеров в условиях всестороннего сжатия	54
3.3.1. <i>Всестороннее сжатие блочных термопластов</i>	55
3.3.2. <i>Всестороннее сжатие порошков термопластичных полимеров</i>	61
Глава 4. Полукристаллические полимеры	68
4.1. Особенности кристаллического состояния полимеров	69
4.2. Статический термомеханический анализ полукристаллических полимеров	72
4.3. Релаксационные переходы в полукристаллических полимерах	73
4.4. Кристаллизующиеся полимеры	76
4.5. Роль аморфной фазы в формировании термомеханических свойств полукристаллических полимеров	82
Глава 5. Реакционноспособные полимерные системы	92
Заключение	99

Приложение 1. Молекулярно-кинетические основы деформационных процессов	101
1. Упругость	101
2. Вязкое течение и пластичность	104
3. Вязкоупругость	106
4. Особенности деформационного поведения полимеров	107
4.1. Деформационное поведение изолированного макромолекулярного клубка	108
4.2. Деформационное поведение модели, включающей два изолированных макромолекулярных клубка	110
4.3. Вязкоупругое поведение аморфных полимеров	111
4.4. Высокоэластичность	112
Приложение 2. Принцип температурно-временной суперпозиции	116
Приложение 3. О соответствии понятий «релаксационный α-переход» и «стеклование»	120
Приложение 4. О температуре плавления полукристаллических полимеров	130
Приложение 5. Структурные аспекты взаимодействия полимеров с низкомолекулярными соединениями	136
Приложение 6. О некоторых характеристических температурах, определяющих термомеханическое поведение полимеров	141
Литература	145

Введение

Одна из насущных проблем современного материаловедения связана с разработкой методологии и научно-инструментальных основ прогнозирования надежности использования различных конструкций в заданных условиях эксплуатации, а также, что даже более важно, при тех или иных изменениях данных условий. Табулированные силовые характеристики, такие как предел текучести и прочность, измеренные в стандартизированных и квазистационарных режимах растяжения, сжатия и изгиба, не могут быть использованы для решения этих задач, так как в подавляющем большинстве случаев изделия подвергаются проектируемым «рабочим» нагрузкам, намного (до порядка величины) меньшим, чем их сертификационные прочностные показатели. Здесь также следует принимать во внимание сложный, а, зачастую, и непредсказуемый характер реальных неразрушающих воздействий, включающих суперпозицию статических, циклических, знакопеременных, вибрационных и т.п. режимов. Очевидно, что совокупность этих факторов значительно усложняет процедуру прогнозирования износа, а значит, и срока стабильной службы материала в данных условиях.

В отличие от металлов и керамики свойства полимерных материалов чрезвычайно чувствительны к изменению температуры даже в достаточно узком (несколько десятков градусов) интервале сезонных и климатических колебаний. Использование полимеров для специальных нужд, требующих высокой температуро- и теплостойкости в пределах двух–трех сотен градусов, до сих пор представляется проблематичным.

Спецификой полимерных материалов также является ярко выраженный релаксационный характер их физико-механического поведения, что диктует заметную зависимость их отклика на изменение времени или частоты температурно-силового воздействия.

Таким образом, для полимерных материалов прогнозирование и контроль их эксплуатационного поведения требует обязательного учета множества взаимосвязанных параметров в рамках парадигмы «нагрузка – температура – время», основные аспекты которой относят к предмету термомеханики.

Помимо отмеченной материаловедческой направленности данная дисциплина позволяет решать фундаментальные вопросы физической химии и физической механики веществ и материалов, связанные с исследованием природы и механизмов деформационных процессов, фазовых и релаксационных переходов, их структурно-механических особенностей, закономерностей молекулярной динамики, термодинамики и кинетики физических и химических превращений, структурообразования и т.д.

Инструментальной базой термомеханики служит термомеханический анализ, включающий различные варианты и схемы внешнего воздействия на тестовый образец. Это позволяет в широких пределах моделировать деформационные процессы, развивающиеся в материале в реальных условиях. Отметим, что данная методика также находит широкое применение в сертификационной практике, для контроля качества изделий и т.п.

Совокупность отмеченных выше фундаментальных и прикладных направлений позволяет рассматривать термомеханику как базовую дисциплину для перспективного развития физической и структурной механики материалов и их промышленного производства.

Важность этой области знаний демонстрирует огромное количество монографий, посвященных теории и практике термомеханического поведения веществ и материалов¹. Цель данного издания – краткий анализ и обзор существующего положения дел в достаточно узкой, но от того не менее важной области, связанной с термомеханикой полимеров и полимерных материалов на основе одного полимерного компонента. В книге осознанно не затронуты вопросы термомеханики смесей полимеров, композиционных и гибридных материалов, так как соответствующий пласт теоретических и экспериментальных результатов, накопленный к настоящему времени, настолько велик, что требует самостоятельного изложения.

Структура монографии позволяет рассматривать и воспринимать каждую главу как самостоятельный и самодостаточный раздел затронутой тематики в отрыве от общего контекста, не нарушая при этом линейности изложения по схеме:

«основные положения – постановка задачи – общая методология решения – решение конкретной задачи для конкретной системы – перспективы развития».

В **Главе 1** очерчена проблематика данной монографии, связанная с местом термомеханики полимеров в общей теории и практике физической механики твердых тел. На основании анализа эксплуатационного поведения полимерных материалов в динамических, статических и циклических режимах нагружения определены силовые, деформационные и временные интервалы механического воздействия, пределами которых ограничены исследования, изложенные в последующих главах.

¹ см., например: **D.W. Nicholson**, Finite Element Analysis. Thermomechanics of Solids, Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2008; **H. Ziegler**, An Introduction to Thermomechanics, Amsterdam, Oxford, New York: North-Holland Publishing Company, 1983; **G.A. Maugin et al**, Continuum Thermomechanics, New York, Boston, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2002; **В.П. Матвеев** и др., Термомеханика полимерных материалов в условиях релаксационного перехода, Москва: Физматлит, 2009; **А.А. Маркин**, М.Ю. Соколова, Термомеханика упругопластического деформирования, Москва: Физматлит, 2013; **В.И. Кондауров**, В.Е. Фортов, Основы термомеханики конденсированной среды, Москва: Изд-во МФТИ, 2002.

Глава 2 представляет собой краткий обзор принципов и методологии базовых типов термомеханических исследований, а именно дилатометрии, статического и динамического термомеханического анализа. Возможности той или иной методики проиллюстрированы рядом примеров, некоторые из которых более подробно рассмотрены в дальнейших главах.

Глава 3 охватывает практически весь круг проблем, относящихся к термомеханике аморфных полимеров – особенности физико-механического поведения данного класса высокомолекулярных соединений в интервале температур вплоть до температуры термического разложения вещества, релаксационная природа, молекулярно-кинетические механизмы и структурные аспекты термостимулированных переходов полимера из одного физического состояния в другое. Особое внимание уделено структурно-механическим исследованиям блочных неупорядоченных полимерных тел и порошкообразных термопластов с использованием оригинального варианта объемной дилатометрии, включающего прогрев образца в условиях всестороннего сжатия.

Глава 4 посвящена анализу термомеханической картины фазовых и релаксационных переходов в полукристаллических полимерах, кинетики кристаллизации, поведения метастабильных кристаллизующихся тел, включая вопросы их структурной релаксации, а также проблемам модификации полукристаллических полимерных материалов.

В **Главе 5** рассмотрены результаты термомеханического анализа лабильных реакционноспособных полимерных систем, представляющих собой, по сути дела, прекурсоры для производства широкого круга полимерных материалов – вулканизатов, смол, ориентационно-упрочненных стекол и т.п. Особый упор сделан на поведение метастабильных полимер-мономерных композиций в условиях температурно-силового воздействия, а также обосновано их использование для производства изделий с уникальным комплексом свойств. Термомеханические исследования подобных «заготовок» обеспечивают глубокое понимание механизмов и закономерностей физических, физико-химических и химических превращений, протекающих при их переработке и формирующих эксплуатационные показатели конечного материала. Этот аспект термомеханики является неотъемлемой составляющей разработки опытно-промышленных регламентов, перспективных технологий и процессов.

В **Заключении** систематизированы описанные в основных главах аспекты и разделы термомеханики полимеров и выделены две траектории развития данной научно-технической дисциплины. Первая из них связана с исследованиями «готового» полимерного материала в рамках физической и структурной механики, а вторая – с разработкой принципов направленного формирования материала на стадиях синтеза вещества и его переработки в конечное изделие. Отмечен также ряд перспективных подходов, позволяющих значительно расширить возможности термомеханического анализа.

Для сохранения целостности изложения основного материала необходимая детальная информация вынесена в Приложения, которые представляют собой краткие обзоры по соответствующим вопросам.

Так, в **Приложении 1** подробно рассмотрены молекулярно-кинетические основы упругих и вязкоупругих деформаций, деформаций вязкого течения или пластических деформаций, а также критические величины совокупности внешних воздействий «нагрузка – температура – время», определяющие переход от одного вида деформационного процесса к другому.

Особое внимание уделено специфическим чертам деформационного поведения полимеров, вытекающим из цепной молекулярной природы данного класса соединений.

В **Приложении 2** обсуждают принцип температурно-временной суперпозиции и его возможности для прогнозирования термомеханического поведения физических тел в условиях, недостижимых для прямого экспериментального исследования. Описан подход, позволяющий унифицировать результаты, полученные для веществ и материалов различной химической природы.

Приложение 3 посвящено молекулярно-кинетическим и структурным аспектам стеклования полимеров, совокупность которых определяет дуалистическую природу данного релаксационного перехода. На основе этих представлений обосновано влияние химической структуры на температуру стеклования и сформулированы физико-химические основы пластификации полимеров. Рассмотрены также случаи изотермического стеклования полимерных систем, активированного механическими воздействиями, а также химическими реакциями сшивания и полимеризации.

В **Приложении 4** затронуты вопросы, касающиеся температуры плавления полукристаллических полимеров. Важность этой характеристики определяется тем, что данный параметр представляет собой верхнюю температурную границу целевого использования данного класса материалов. На основании структурно-физического анализа процесса плавления полукристаллических полимеров введены понятия об экспериментальной, физической (истинной) и равновесной температурах плавления, рассмотрена взаимосвязь между ними, приведены методы их оценки и факторы, определяющие их величины.

Приложение 5 детализирует структурные аспекты образования комплексов с участием низкомолекулярных соединений в твердом полимере. Закономерности данного явления поясняют результаты, приведенные в разделе 4.5 и касающиеся возможностей модификации полукристаллических полимеров за счет физико-химических воздействий на его аморфную фазу. В основе этих представлений лежит тезис о структурной неоднородности аморфной составляющей полимерного материала – наличии, по крайней мере, двух типов некристаллических структурных образований, различающихся по плотности упаковки.

В **Приложении 6** речь идет о некоторых гипотетических, эмпирических и экспериментально определяемых температурах, которые интерпретируют либо как низкотемпературный порог пластичности полимеров, связанный с переходом к хрупкому разрушению, либо как температурную границу перехода от диффузионного механизма пластичности к твердотельному.

Глава 1.

Термомеханика: основные понятия, положения и определения

Как следует из самого термина, предметом термомеханики является изучение механического отклика материала при совместном воздействии на него термического и силового полей. Тепловую энергию выражают как kT , где k – константа Больцмана, а механическую – как $\gamma\sigma$, где σ – механическое напряжение, γ – коэффициент, имеющий размерность объема.

В рамках **схемы «нагрузка – температура»** физико-механическое поведение тела определяется как величиной суммы $(kT + \gamma\sigma)$, так и соотношением $kT/\gamma\sigma$. Так, при низких температурах и небольших напряжениях, когда сумма $(kT + \gamma\sigma)$ мала, в материале преобладают упругие деформации, а при увеличении этого температурно-силового фактора наблюдается переход к пластическим деформациям или деформациям течения. При постоянстве $(kT + \gamma\sigma)$ важную роль приобретает отмеченное выше соотношение $kT/\gamma\sigma$ – при низких температурах и высоких напряжениях происходит упругое деформирование с тенденцией к хрупкому разрушению и, наоборот, при высоких температурах и низких напряжениях в конденсированном теле развивается пластичность или текучесть.

Для полноты картины термомеханического поведения материала следует учитывать временной фактор, а именно время t , скорость $V \sim 1/t$ или частоту $\omega \sim 1/t$ температурно-силового воздействия (**схема «нагрузка – температура – время»**). При этом реакция системы на внешнее возмущение

определяется временем релаксации τ , которое экспоненциально зависит от температуры:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (1.1)$$

где E_a – энергия активации.

Макроскопический отклик материала диктуется соотношением указанных временных параметров, которое обозначают как число Деборы /1/:

$$De = \tau / t. \quad (1.2)$$

При $t \ll \tau$ ($De \rightarrow \infty$) в образце превалируют упругие деформации с тенденцией к хрупкому разрушению. Когда $t \gg \tau$ ($De \rightarrow 0$), характерно развитие пластических деформаций или деформаций течения¹.

Очевидно, что на практике соотношение τ / t , а значит и деформационное поведение материала можно варьировать

1. изменением времени t , скорости $V \sim 1/t$ или частоты механического воздействия $\omega \sim 1/t$ при постоянной температуре, т.е. при $\tau = \text{const}$;
2. изменением τ за счет изменения температуры при постоянных временных параметрах нагружения, т.е. при $t = \text{const}$.

Приведенные корреляции лежат в основе принципа температурно-временной суперпозиции (см. Приложение 2), согласно которому понижение температуры деформирования аналогично повышению скорости или частоты механического воздействия и наоборот /2, 3/.

Таким образом, в рамках приведенной схемы «нагрузка – температура – время» термомеханика охватывает все мыслимые аспекты физической механики. Для более детального определения «ниши» термомеханических явлений и, собственно, предмета настоящей монографии обратимся к следующим закономерностям механического поведения твердых тел.

* * *

Безусловно, основным эксплуатационным параметром материала является его **прочность**. Проблемам разрушения и прочности полимеров посвящено огромное количество публикаций. Сошлемся лишь на ряд монографий и учебников /4 – 9/.

Несмотря на кажущуюся однозначность этого понятия, на практике используют различные физические, инженерные и эксплуатационные критерии оценки прочностных характеристик изделия.

С наиболее простой точки зрения

прочность – это критическая нагрузка или усилие f , вызывающее макроскопическое разрушение материала с потерей целостности конкретного изделия или элемента конструкции.

¹ Молекулярно-кинетическая интерпретация наблюдаемого поведения приведена в Приложении 1.

Для учета масштабного фактора величину f нормируют на площадь поперечного сечения образца $S_{\text{п.с.}}$ и выражают прочность как напряжение разрушения материала $\sigma_p = \frac{f}{S_{\text{п.с.}}}$.

В этом случае прочность является физически обоснованным параметром, величина которого определяется энергией когезии материала и, следовательно, его химической структурой и составом, дефектностью, фазовым состоянием и т.п. Табулированные значения σ_p получают с использованием стандартизированных методик механических испытаний.

При проектировании конструкции вводят коэффициент запаса прочности $n = \frac{\sigma_p}{\sigma_{\text{max}}}$, где σ_{max} – инженерное, расчетное напряжение, максимально допустимое в условиях эксплуатации. Нормативы, регламентирующие запас прочности, определяются целевым назначением конструкции. Наиболее жесткие требования ($n = 4 \div 6$) предъявляют к грузоподъемному оборудованию, используемому для перевозки людей, а для тросов пассажирских лифтов закладывают десятикратный запас прочности.

Для более детального понимания подходов, описывающих прочностные и эксплуатационные характеристики материала, рассмотрим следующие базовые режимы силового воздействия.

Деформация с постоянной скоростью ($V = d\varepsilon/dt = \text{const}$)

Графически результаты данного механического испытания выражают в виде деформационной или динамометрической кривой – зависимости напряжения σ от деформации ε (рис. 1.1).

Хрупкие материалы разрушаются в области линейного (или близкого к линейному) участка кривой (рис. 1.1, кривая 1). В данном случае параметрами разрушения, обозначенного полым кружком, являются отмеченная выше прочность σ_p и соответствующая ей величина деформации ε_p .

Теория хрупкого разрушения материалов развита Гриффитом [10]. В основе этого теоретического подхода лежит концепция «дефекта», представляющего собой поверхностную и объемную микротрещину. Данные микротрещины имеют две поверхности, в результате чего возникает нескомпенсированность сил межмолекулярного взаимодействия. В результате, при приложении внешнего напряжения σ в устье дефекта или микротрещины происходит концентрация напряжения, и локализованное в этой зоне напряжение σ^* может превышать приложенное в несколько раз.

Величина перенапряжения σ^* определяется геометрией дефекта. Так, для эллипсоидального объемного дефекта этот параметр выражают следующим образом:

$$\sigma^* = \sigma \left(1 + 2 \frac{a}{b} \right), \quad (1.3)$$

где a и b – большая и малая оси эллипса, соответственно.

Локализованное перенапряжение σ^* вызывает диссоциацию физических и химических связей и инициирует образование магистральной трещины, прорастание которой через поперечное сечение образца приводит к макроскопическому разрушению материала.

В рамках теории Гриффита выражение для макроскопического разрушающего напряжения σ_p , т.е. прочности записывают следующим образом:

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{2\alpha E}{\pi l_0}}, \quad (1.4)$$

где α — поверхностная энергия, E — модуль упругости, l_0 — длина исходного дефекта.

Для пластичных тел деформационная картина имеет более сложный характер (рис. 1.1, кривые 2 – 4).

В этом случае макроскопическая пластичность материала проявляется в точке a деформационной кривой при достижении характерных величин напряжения σ_a и деформации ε_a .

При $\varepsilon > \varepsilon_a$ деформационное поведение пластичных материалов описывается либо кривой с перегибом (рис. 1.1, кривая 2), либо кривыми с выходом на стадию стационарного развития деформации, когда деформация протекает при постоянной значении напряжения (рис. 1.1, кривые 3 – 4).

Переход к стационарному развитию деформации может сопровождаться появлением пика перенапряжения (кривая 4). Дальнейшее увеличение деформации ведет к ориентационному упрочнению образца, что обуславливает заметный рост σ по мере роста ε (рис. 1.1, кривые 3 и 4), за которым следует разрушение (кривые 2 – 4, полые кружки).

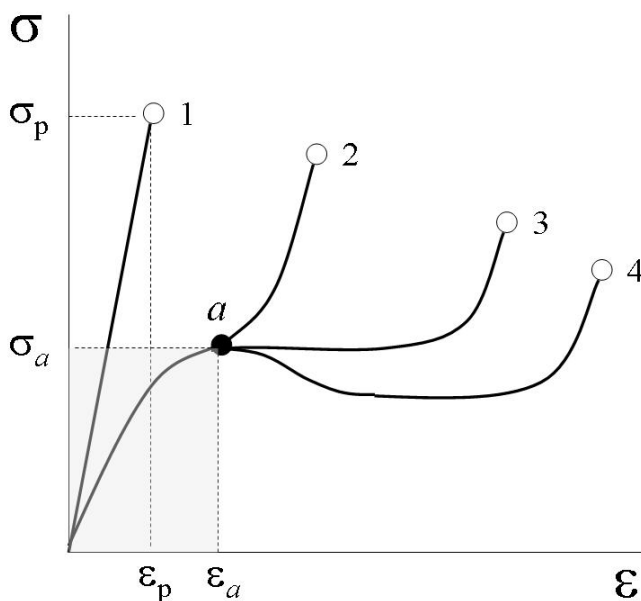


Рис. 1.1.
Типичные деформационные кривые
хрупкого (1) и пластичных
материалов (2 – 4)

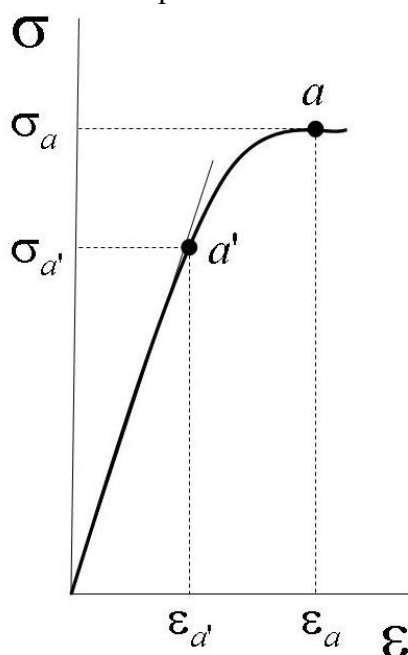
Пластическая деформация твердых тел определяется механически активированными поступательными перемещениями или механически активированным «течением» определенных кинетических единиц. В связи с этим, в физической механике низкомолекулярных материалов точку a на деформационной кривой (рис. 1.1) обозначают как предел текучести материала. В механике полимеров приняты термины «предел вынужденной эластичности» (для аморфных полимерных стекол) и «предел рекристаллизации» (для полукристаллических полимеров).

Как для низкомолекулярных, так и для полимерных пластичных тел при достижении величины ε_a деформирование образца сопровождается появлением макроскопической, визуально наблюдаемой «шейки» или

макроскопических полос сдвига. На стадии стационарного развития (при $\varepsilon > \varepsilon_a$) деформация локализована в указанных структурных образованиях.

С эксплуатационной точки зрения появление и эволюция макроскопических зон локализованной пластической деформации означает потерю стабильности свойств и устойчивости формы изделия, что делает невозможным его дальнейшее использование. Иными словами, «рабочий» интервал изотропного пластичного тела ограничен парой механических параметров σ_a и ε_a (выделенная область на рис. 1.1). С этих позиций в инженерной практике точку a на деформационной кривой трактуют как предел прочности материала, несмотря на то, что макроскопического разрушения при этом не происходит. Рассмотрим более подробно деформационное поведение пластичного материала в указанной области напряжений и деформаций.

На рис. 1.2 показан интересующий нас фрагмент деформационной кривой. На начальном участке диаграммы, ограниченном пределом упругости



a' с координатами $\sigma_{a'}$ и $\varepsilon_{a'}$, наблюдается линейная зависимость напряжения от деформации, тангенс угла которой определяет модуль Юнга материала. При увеличении деформации выше $\varepsilon_{a'}$ наблюдается отклонение от линейности. Такое поведение обусловлено появлением микроскопических сдвиговых или пластически деформированных зон, развитие и накопление которых приводит в точке a к образованию макроскопических полос сдвига и «шейки». На основании этого в инженерной терминологии пределом текучести материала называют точку a' .

Рис. 1.2.
Типичная деформационная кривая пластичного
материала при $\varepsilon < \varepsilon_a$.
Пояснения в тексте

Режимы эксплуатации материала в условиях деформации с постоянной скоростью	
$\varepsilon < \varepsilon_{a'}, \sigma < \sigma_{a'}$	сохранение как устойчивости формы, так и стабильности свойств
$\varepsilon_{a'} < \varepsilon < \varepsilon_a$ $\sigma_{a'} < \sigma < \sigma_a$	сохранение устойчивости формы, но не стабильности свойств
$\varepsilon > \varepsilon_a$	потеря как устойчивости формы, так и стабильности свойств

Таким образом, с точки зрения практического применения изотропного материала к его «прочностным» характеристикам следует отнести координаты точки a (рис. 1.1). При выходе за пределы данного интервала напряжений или деформаций изделие или элемент конструкции теряют устойчивость формы и стабильность эксплуатационных свойств, несмотря на то, что потери целостности образца или изделия не наблюдается.

Надежное и безопасное использование изделия возможно лишь при напряжениях и деформациях, не превышающих значения $\sigma_{a'}$ и $\varepsilon_{a'}$, соответственно. Эта область соответствует псевдо-упругому поведению, когда в материале развиваются лишь обратимые деформации, которые практически мгновенно исчезают, т.е. релаксируют при снятии нагрузки. Иными словами, при эксплуатации в данной области изделие сохраняет как устойчивость формы, так и стабильность механических характеристик.

В интервале напряжений и деформаций между точками a' и a в образце появляются и накапливаются микроскопические необратимые, сдвиговые дефекты, полной релаксации которых при разгрузке не происходит. В этом случае изделие сохраняет устойчивость формы, но не стабильность свойств.

* * *

Очевидно, что напряжение и деформации, соответствующие точкам a' и a , зависят от температурно-временного режима эксплуатации. Эти параметры растут при уменьшении температуры деформации или при увеличении скорости деформирования.

В цикле работ /11 – 19/ на основании унифицированного анализа деформационного поведения полимерных стекол обнаружены следующие универсальные корреляции указанных параметров:

$$\frac{\varepsilon_{a'}}{\varepsilon_a} = 0.5 \pm 0.05 \quad (1.5)$$

$$\frac{\sigma_{a'}}{\sigma_a} = 0.8 \pm 0.05 \quad (1.6)$$

Аналогичные соотношения выполняются также и в случае деформирования низкомолекулярных пластичных тел (металлы, сплавы и металлические стекла), не претерпевающих в процессе деформирования структурных, фазовых и физических превращений.

Нагружение постоянно действующим напряжением ($\sigma = \text{const}$)

Прежде всего, отметим прочностные аспекты данного типа механического воздействия. Рассмотренная выше теория Гриффита предсказывает разрушение материала при достижении критической величины напряжения σ_p (выражение (1.4)). Иными словами, согласно Гриффиту, при более низких напряжениях $\sigma < \sigma_p$ разрушение не происходит ни при каких условиях. Этот вывод противоречит реально наблюдаемому поведению, когда с течением времени тело разрушается под действием нагрузок, гораздо меньших, чем предсказаны теорией хрупкого разрушения. Данное явление носит название «усталость» материала и описывается термокинетической теорией разрушения Журкова /20/. Основопологающим понятием теории Журкова является *долговечность* – время от момента приложения нагрузки до момента разрушения материала.

Пусть при данной температуре T к телу приложено напряжение σ , много меньшее, чем прочность материала. Очевидно, что в этих условиях мгновенного разрушения не происходит, но, однако, тело разрушается через определенный промежуток времени. Природа такого поведения заключается в следующем.

При действии постоянной нагрузки единичная физическая или химическая связь находится под действием двух полей – механического $\gamma\sigma$ и теплового kT . Разрушения связи не наблюдается, если сумма механической и тепловой энергии меньше энергии диссоциации связи E_d , т.е. $\gamma\sigma + kT < E_d$.

Однако распределение тепловой энергии в физическом теле неоднородно, а носит флуктуационный характер. Это, в свою очередь, означает, что тепловая энергия может концентрироваться в локальном микрообъеме тела. В результате в данном микрообъеме указанная сумма механической и тепловой энергии может превысить энергию диссоциации связи, вызвать ее разрыв и образование дефекта. С течением времени подобные дефекты накапливаются в образце, что, в конце концов, приводит к макроскопическому разрушению материала.

Очевидно, что чем выше напряжение, тем выше вероятность разрыва связей при данной температуре и наоборот. С этой точки зрения, долговечность материала τ записывают как

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U - \gamma\sigma}{RT}}, \quad (1.7)$$

где U – энергия активации разрыва данной связи при $\sigma \rightarrow 0$.

Теория Журкова корректно описывает поведение материалов в определенном интервале приложенных напряжений. Сверху этот интервал ограничен критическим напряжением, предсказанным теорией Гриффита, а снизу – так называемым безопасным напряжением, которое не вызывает разрушения в течение бесконечно большого промежутка времени.

При прогнозировании эксплуатационного поведения изделий в условиях постоянно действующего напряжения следует принимать во внимание **ползучесть** материала, т.е. развития в нем протекающих во времени деформационных процессов /4, 6, 21 – 24/.

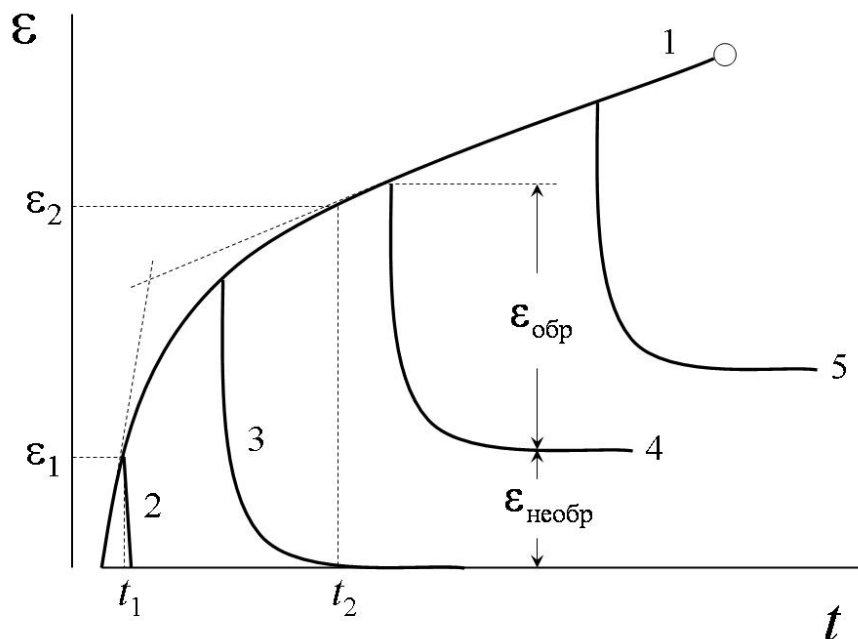


Рис. 1.3.
Кривая ползучести
вязкоупругого тела (1)
и кривые разгрузки
(2 – 5).
Пояснения в тексте

Для вязкоупругого тела типичная кривая ползучести, т.е. временная зависимость деформации, развивающейся при заданной величине σ , показана на рис. 1.3 (кривая 1).

При временах нагружения $t \leq t_1$ до величин деформации $\varepsilon \leq \varepsilon_1$ наблюдается близкая к линейной зависимость деформации от времени. Разгрузка образца, деформированного в этом интервале времен и деформаций, приводит к практически мгновенной релаксации до нулевого значения деформации (кривая 2).

В интервале времен нагружения $t_1 < t < t_2$ и, соответственно, деформаций $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$ наблюдается отклонение от линейности. Будучи разгружен в этой области кривой ползучести, образец демонстрирует полную обратимость деформации (рис. 1.3, кривая 3). Однако в этом случае процесс восстановления исходных размеров и формы, т.е. релаксация деформации протекает не мгновенно, а требует определенного времени. В физике подобное поведение твердого тела трактуют как упругое последствие.

При $t > t_2$ и $\varepsilon > \varepsilon_2$ ползучесть материала выходит на стадию установившегося течения, механизм которой обусловлен поступательными перемещениями кинетических единиц, составляющих данное тело. Разгрузка образца, деформированного на этом участке кривой ползучести (рис. 1.3, кривые 4 – 5) не приводит к полному восстановлению деформации. Обратимо релаксирует лишь часть деформации ($\varepsilon_{обр}$). При этом в материале накапливается необратимая составляющая деформации $\varepsilon_{необр}$, вклад которой растет по мере увеличения времени механического воздействия.

Таким образом, безопасная эксплуатация материала при постоянно действующей нагрузке возможна лишь в интервале времен нагружения $t \leq t_1$, когда изделие подвержено только псевдо-упругим деформациям, практически мгновенно релаксирующим при разгрузке.

Циклические испытания

Рассмотрим результаты циклического испытания вязкоупругого тела в наиболее простом варианте, основанном на растяжении образца до заданной величины деформации ε и последующем сокращении до нулевого значения напряжения σ . Оговоримся, что и прямой, и обратный процессы проводят с одной и той же скоростью деформирования $d\varepsilon/dt$. Детально методологию подобных механических тестов, а также процедуру обработки полученных таким образом результатов обсуждают в Главе 2. Здесь же остановимся лишь на следующих макроскопических деформационных эффектах [6, 9, 23 – 25].

На рис. 1.4 приведены два возможных варианта механического поведения вязкоупругого тела в режиме «растяжение – сокращение». Первый из них характеризуется обратимостью лишь определенной части ($\varepsilon_{обр}$) заданной деформации, тогда как значительная доля деформации накапливается в образце в виде необратимой составляющей $\varepsilon_{необр}$ (рис. 1.4а). Очевидно, что подобное накопление необратимой компоненты в каждом цикле приводит к потере формы изделия и, в конечном итоге, стабильности механического отклика материала на внешнее воздействие.

Эксплуатационной надежности следует ожидать лишь при полном возврате образца в исходное состояние (рис. 1.4б). «Подводный камень» данного режима определяется теплофизикой процесса – площадь петли

гистерезиса, т.е. площадь между кривыми растяжения и сокращения количественно характеризует часть приложенной механической работы, которая в каждом цикле рассеивается в виде тепла. При отсутствии эффективного теплоотвода выделяющееся тепло накапливается в образце, активируя широкий спектр процессов термической, термоокислительной и механодеструкции, что закономерно приводит к ухудшению свойств материала и, в конце концов, к его разрушению.

С прочностных позиций стабильность полимеров при приложении знакопеременных и вибрационных нагрузок и деформаций описывают в терминах «динамической усталости» материала. Количественной мерой динамической усталости может служить максимальное число циклов, которое материал выдерживает, не разрушаясь. Очевидно, что этот параметр зависит от химической природы полимера, а также от температурно-временных характеристик воздействия.

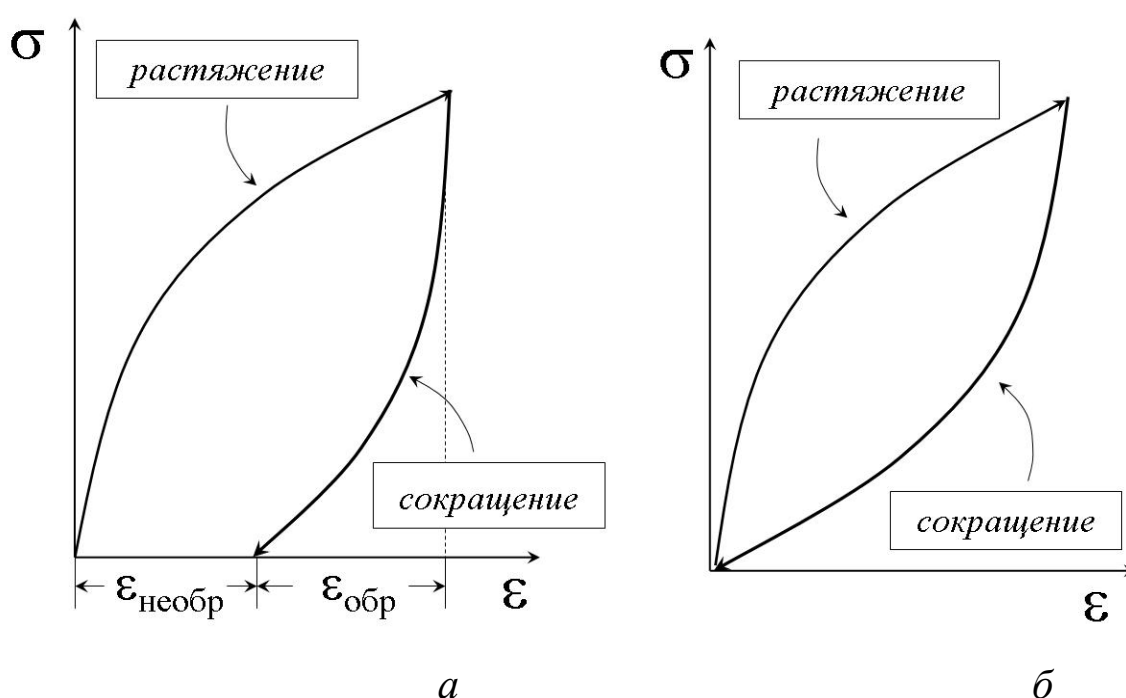


Рис. 1.4.

Типичные деформационные кривые циклического испытания вязкоупругого тела в режиме «растяжение – сокращение».

Пояснения в тексте

Подводя итог, сформулируем проблематику настоящей монографии, включающую изучение основных закономерностей физико-механического поведения аморфных и полукристаллических полимеров

- в области неразрушающих нагрузок и деформаций, что обеспечивает долгосрочное и прогнозируемое использование материалов, изделий и конструкций;
- при произвольной совокупности внешних параметров «нагрузка – температура – время»;
- в различных статических и динамических режимах температурно-силового воздействия.

За исключением особо оговоренных случаев критериями отнесения деформационных процессов к намеченной тематике являются:

- полная обратимость деформации;
- отсутствие активированных нагрузкой структурных перестроек, ориентационных явлений и фазовых превращений;
- неизменность активационных параметров деформирования, что формализовано в терминах «линейной вязкоупругости»;
- однородный характер деформации без ее локализации в микроскопических зонах и макроскопических полосах сдвига.

Глава 2.

Принципы, методология и возможности термомеханического анализа

Термомеханический анализ представляет собой совокупность методов исследования физико-механического поведения материалов при совместном воздействии силового и термического полей [3 – 6, 26, 27]. Эта методология основана на регистрации отклика образца при внешнем воздействии по заданной схеме «нагрузка σ – температура T – время t ». При этом фактор времени важен как при выборе силового, так и термического режима воздействия.

Режимы « $T - t$ » включают

- непрерывный нагрев или охлаждение образца при постоянной скорости изменения температуры;
- ступенчатые изотермические измерения;
- более сложные температурные профили, например, осциллирующая скорость изменения температуры в виде синусоидальных или прямоугольных колебаний (анализ с модулированной температурой).

К режимам « $\sigma - t$ » относятся

- статическое нагружение при постоянно действующем напряжении σ ;
- импульсное нагружение в виде прямоугольных колебаний «нагрузка – разгрузка»;
- синусоидально меняющееся нагружение.

Для специальных исследований используют более сложные и более информативные, контролируемые образцом режимы « $T - t$ » и « $\sigma - t$ », когда параметры изменения температуры и нагрузки автоматически меняются в ответ на изменение свойств материала. В ряде случаев требуется также учет

среды или атмосферы, в которой проводят измерения (воздух, инертный газ, химически или физически активная газовая среда и жидкость).

В лабораторной практике термомеханический анализ широко применяют для изучения

- физико-механического поведения материалов;
- влияния различных добавок на их свойства;
- фазовых, полиморфных, структурных и химических превращений;
- определения температур фазовых и релаксационных переходов и их зависимость от молекулярной массы, предыстории, физической, химической и физико-химической модификации т.п.

В промышленности и маркетинге стандартизованные методики термомеханического анализа служат для сертификации и идентификации продукции, контроля качества, а также для прогнозирования эксплуатационной стабильности изделий.

Ниже рассмотрены принципы базовых методик термомеханического анализа, различающихся по характеру приложения механической нагрузки к образцу, а именно

1. дилатометрия;
2. статический термомеханический анализ;
3. динамический термомеханический анализ.

Режимы « $T - t$ » в каждом случае оговорены особо.

Для придания данной главе самостоятельного методологического характера обсуждение принципов и возможностей каждого метода сопровождается примерами, многие из которых детализированы в соответствующих главах и разделах монографии.

2.1. Дилатометрия

В традиционном исполнении дилатометрия (лат. *dilato* – расширяю + греч. *metreō* – измеряю) основана на измерении

- линейного размера образца l или его объема V ;
- коэффициентов линейного $\left(\alpha = \frac{dl}{l} \frac{1}{dT} \right)$ и объемного $\left(\beta = \frac{dV}{V} \frac{1}{dT} \right)$

термического расширения

в определенном режиме теплового воздействия при нулевой механической нагрузке ($\sigma = 0$).

Внутренние химические (полимеризация, отверждение, сшивание и т.п.) и физические превращения (стеклование, плавление, кристаллизация и т.п.) в конденсированных телах сопровождаются четко выраженными, зачастую скачкообразными изменениями величин l и V . Иногда для более точного определения положения перегибов и экстремумов дилатометрические кривые представляют в координатах $\alpha = f(T)$ или $\beta = f(T)$.

Совокупность определенных инструментальных методик и процедур обработки экспериментальных данных делает дилатометрию весьма информативной для изучения структурно-физических и структурно-химических процессов, протекающих в материалах.

Обычно дилатометрические исследования проводят, используя следующие « $T-t$ » режимы:

- нагрев или охлаждение образца с постоянной скоростью изменения температуры dT/dt ;
- изотермические условия.

Ниже приведены основные области применения данного варианта термомеханического анализа.

2.1.1. Исследования физических переходов и фазовых превращений в материалах

В режиме нагрева тестового образца с постоянной скоростью dT/dt результатом эксперимента является дилатометрическая кривая в координатах $l = f(T)$ или $V = f(T)$. Для иллюстрации возможностей этого подхода рассмотрим следующие примеры.

На рис. 2.1а приведены дилатометрические кривые аморфного полимера в виде температурных зависимостей удельного объема образца $V_{уд}^1$ образца. Нагрев аморфного полимера сопровождается переходом материала из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Это обуславливает появление на экспериментальной кривой четко фиксируемого перегиба вследствие заметного трех-, четырехкратного возрастания коэффициента объемного термического расширения.

Данная экспериментальная процедура позволяет с достаточной точностью определять температуру стеклования T_c полимера, а также изучать эволюцию свободного объема по мере изменения температуры. Изменение скорости нагрева позволяет выявить релаксационную природу стеклования и количественные характеристики данного релаксационного процесса путем обработки полученных результатов в координатах $T_c = f(dT/dt)$.

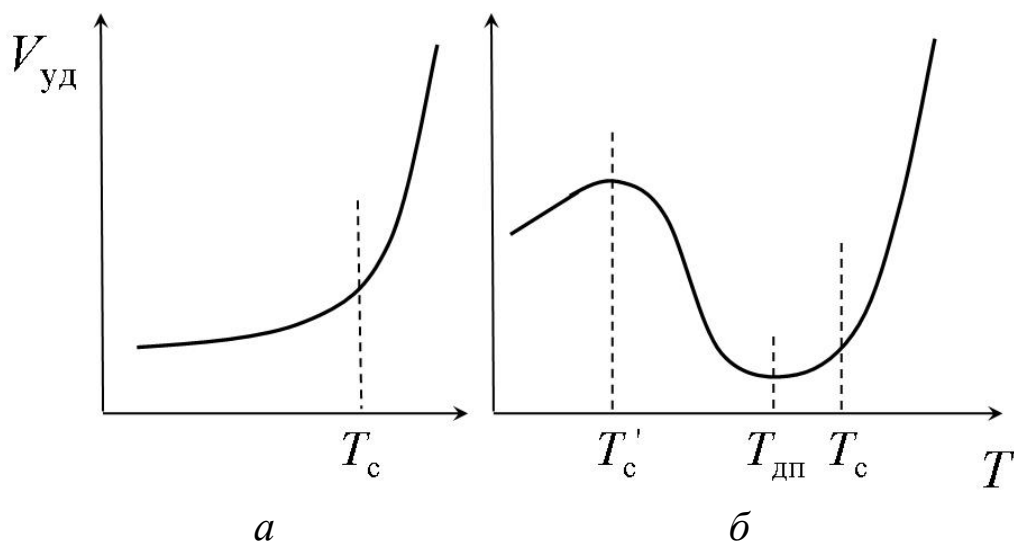


Рис. 2.1.

Типичные дилатометрические кривые для аморфного полимера (а) и метастабильного полимеризата с незавершенной конверсией (б)

¹ Удельный объем – объем единицы массы вещества (см³/г). Величина, обратная плотности.

В случае метастабильных полимеризатов с незавершенной конверсией¹, содержащих остаточный мономер и инициатор, /13/ дилатометрию широко используют для решения двойкой задачи, включающей следующие научно-технологические аспекты

- исследование особенностей стеклования лабильных полимерных систем, вызванного дополимеризацией остаточного мономера;
- изучение закономерностей термически активированной дополимеризации и температурно-временных режимов данного процесса (рис. 2.1б).

При достижении температуры стеклования T_c' полимеризата с определенной конверсией начинается полимеризация остаточного мономера и, как результат, стеклование системы. Эти взаимосвязанные процессы фиксируют по снижению удельного объема материала. Завершение процесса дополимеризации при температуре $T_{дп}$ определяют по минимальному значению удельного объема полимеризата. Это означает полное исчерпание остаточного мономера и рост конверсии до 100%. При температурах выше $T_{дп}$ поведение образца ничем не отличается от рассмотренного выше поведения аморфного полимера (рис. 2.1а).

* * *

Дилатометрия является неотъемлемым экспериментальным подходом для изучения фазовых переходов первого рода, а именно плавления и кристаллизации химических веществ и материалов на их основе. Ниже приведен сравнительный анализ термомеханического поведения низкомолекулярных кристаллических тел и полукристаллических полимеров.

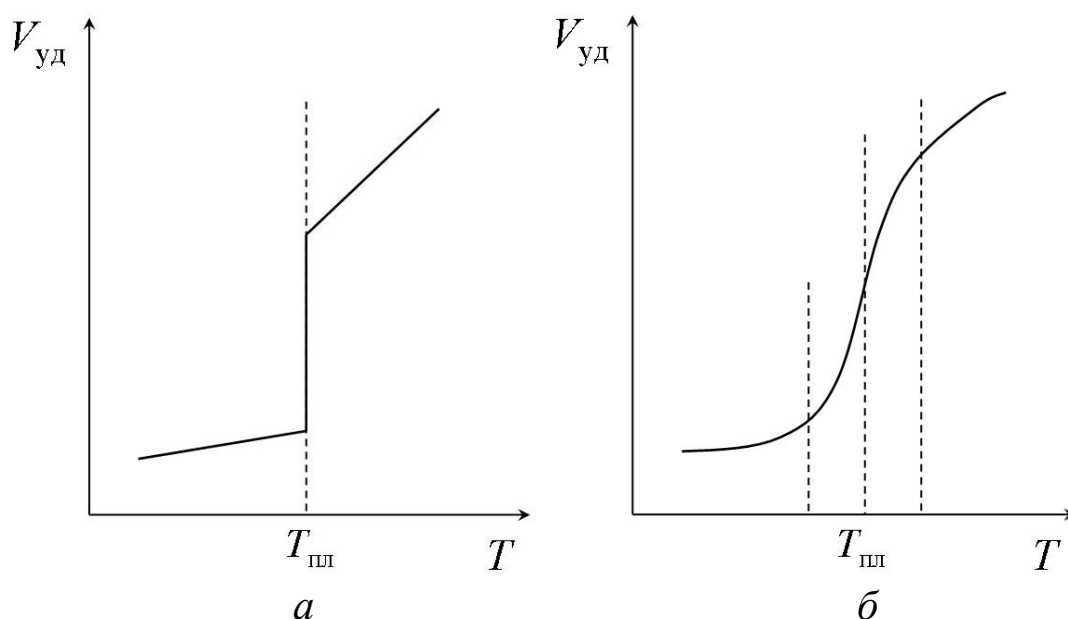


Рис. 2.2.
Дилатометрические кривые для низкомолекулярного кристалла (а) и полукристаллического полимера (б)

¹ Указанное поведение наблюдается в случае систем, для которых образующийся полимер растворим в собственном мономере, например, для системы «полиметилметакрилат – метилметакрилат». Остаточный мономер является пластификатором, снижающим температуру стеклования полимеризата. Практическая значимость таких полимеризатов отмечена в Главе 5.

Для низкомолекулярных кристаллов плавление, фиксируемое по скачкообразному изменению термодинамической функции – объему, наблюдается в точке, обозначаемой как температура плавления $T_{\text{пл}}$ (рис. 2.2а). Полукристаллические полимеры плавятся в температурном интервале, середину которого принимают за $T_{\text{пл}}$ (рис. 2.2б). При этом изменение скорости нагрева dT/dt сопровождается заметным изменением температуры плавления полимера, не оказывая никакого влияния на $T_{\text{пл}}$ низкомолекулярного кристаллического образца. Подобные корреляции служат основой для сопоставления структурно-релаксационных картин плавления низко- и высокомолекулярных кристаллических материалов, а также для разработки научно-технологических принципов направленного дизайна кристаллической структуры полимера с целью придания конечному материалу требуемого комплекса эксплуатационных свойств.

Релаксационная природа фазовых переходов первого рода в полукристаллических полимерах четко выявляется при dilatометрическом анализе образцов в режиме «нагрев – охлаждение» с постоянной скоростью. При этом прямой процесс (нагрев) вызывает плавление образца, а обратный (охлаждение) – его кристаллизацию.

В этом случае для низкомолекулярных кристаллов (рис. 2.3а) соответствующие dilatометрические кривые совпадают, и выполняется равенство температур плавления и кристаллизации – $T_{\text{пл}} = T_{\text{кр}}$.

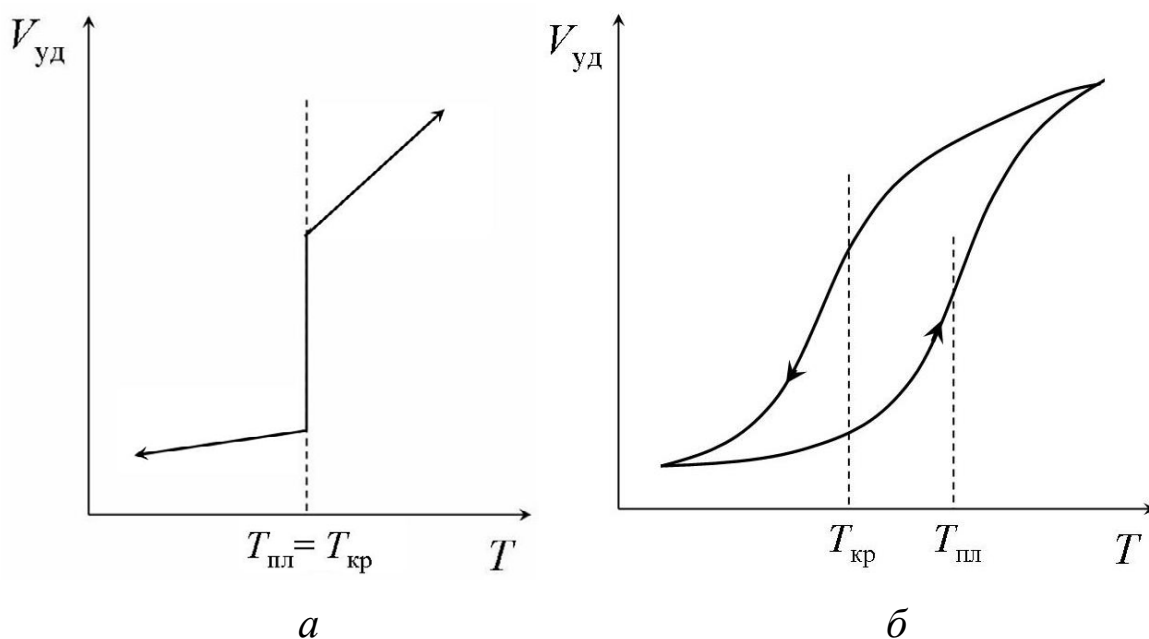


Рис. 2.3.

Дилатометрические кривые для низкомолекулярного кристалла (а) и полукристаллического полимера (б) в режиме «нагрев – охлаждение»

Для полукристаллических полимеров между dilatометрическими кривыми нагрева и охлаждения возникает гистерезис, и температура кристаллизации лежит ниже температуры плавления (рис. 2.3б). Изменение скорости нагрева сопровождается изменением площади петли гистерезиса, абсолютных значений $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кр}}$ и величины температурного интервала между ними $T_{\text{пл}} - T_{\text{кр}}$.

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет понять основные закономерности молекулярной и структурной релаксации данного класса материалов.

Экспериментальные данные дилатометрического анализа, полученные в изотермическом режиме, служат для изучения кинетики кристаллизации, а также для оценки количественных характеристик этого процесса [28].

При выбранной температуре строят изотермы кристаллизации в виде временных зависимостей объема $V = f(t)$ (рис. 2.4).

В каждый момент времени объемная доля расплава полимера составляет величину

$$\alpha = \frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty},$$

где V_0 – объем расплава в начальный момент времени, V_t – текущая величина объема расплава, V_∞ – объем расплава при завершении кристаллизации, величина которого определяется степенью кристалличности, предельно достижимой при данной температуре.

С учетом уравнения Колмогорова-Авраами полученные результаты представляют в виде

$$\alpha = e^{-kt^n}, \quad (2.1)$$

где k – эффективная константа скорости кристаллизации, n – параметр, зависящий от механизма зародышеобразования и характера роста кристаллов.

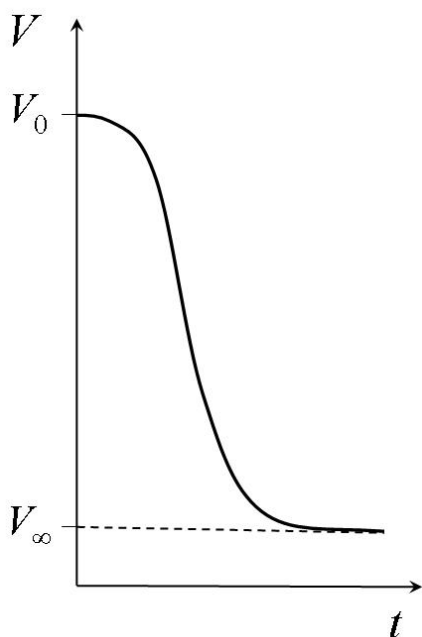


Рис. 2.4.
Типичная изотерма кристаллизации полимера

Уравнение (2.1) обрабатывают в координатах $\lg(-\lg \alpha) = f(\lg t)$. Величину константы скорости кристаллизации k определяют по значению отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, а величину n – по тангенсу данной прямой.

Как отмечено выше, показатель степени n в уравнении (2.1) содержит информацию о механизме зародышеобразования и характера (мерности) роста кристаллов (табл. 2.1). Целочисленные величины n характерны для гомогенного зародышеобразования. Дробные значения свидетельствуют о преобладающей роли гетерогенного механизма образования зародышей.

Таблица 2.1
Значения параметра n в уравнении (2.1)

Характер роста кристаллов	Механизм зародышеобразования	
	гомогенный	Гетерогенный
Одномерный (стержни)	2	1 – 2
Двумерный (диски, пластины)	3	2 – 3
Трехмерный (сферы)	4	3 – 4

Следует принимать во внимание, что предлагаемый алгоритм обработки изотерм кристаллизации основан на уравнении Колмогорова-Авраами, которое выведено для кристаллизующихся низкомолекулярных соединений и не учитывает специфику кристаллизации полимеров. В связи с этим количественные характеристики процесса k и n следует рассматривать как полуэмпирические параметры, а для более детального изучения механизма зародышеобразования, формы и мерности растущих макромолекулярных кристаллов требуются независимые структурные методы исследования.

2.1.2. Исследования термостимулированной релаксации деформированных и ориентированных полимеров

Изучение природы, механизмов и закономерностей релаксационных явлений в деформированных полимерах направлено, в первую очередь, на решение ряда практически значимых задач и фундаментальных проблем современного полимерного материаловедения.

Переработка полимеров путем ориентационной вытяжки, штамповки, прессования, литья и т.д. включает механическое (в том числе и пластическое) воздействие на вещество. В результате в конечном сформованном изделии накапливаются остаточные деформации и внутренние напряжения, способные релаксировать с течением времени при данных «рабочих» температурах.

С другой стороны, исследование релаксационных процессов, протекающих в деформированном материале, служит основой для развития структурно-механических моделей поведения материалов и теоретических механизмов их деформации.

Для изучения термостимулированной релаксации деформированных полимеров хорошо зарекомендовал себя вариант линейной дилатометрии, основанный на построении температурных зависимостей остаточной деформации /29/

$$\varepsilon_{\text{ост}} = \frac{l_0 - l_T}{l_0 - l},$$

где l_0 — начальный линейный размер образца, l — линейный размер деформированного образца, l_T — линейный размер деформированного образца при температуре T .

В качестве линейного размера образца используют его длину в случае одноосной вытяжки пленки или волокна либо высоту блочного, как правило, цилиндрического образца при деформировании в режиме одноосного сжатия.

Примерами кривых термостимулированной релаксации могут служить зависимости $\varepsilon_{\text{ост}} = f(T)$ для образцов одноосно ориентированной пленки кристаллического полиамида-6 (рис. 2.5а) и аморфного стеклообразного полиметилметакрилата, деформированного одноосным сжатием (рис. 2.5б) /18, 19/.

Отметим принципиальное различие влияния температуры на поведение деформированных образцов полукристаллических полимеров и полимерных стекол.

Пластически деформированные полукристаллические полимеры при прогреве до температуры плавления $T_{\text{пл}}$ (верхняя температура эксплуатации данного класса материалов) переходят в жидкое вязкотекучее состояние и полностью теряют форму.

Пластически деформированные аморфные полимерные стекла при прогреве до температуры стеклования T_c (верхняя температура эксплуатации данного класса материалов) принимают исходную форму и размеры. В этом случае происходит не потеря материала или изделия, а его возврат в исходное недеформированное состояние.

Сложный характер термостимулированной релаксации («усадки») ориентированного полукристаллического полимера при $T < T_{пл}$ (рис. 2.5а) обусловлен релаксационными процессами в аморфной фазе материала, а также частичным плавлением кристаллитов. Природу данных переходов удастся достаточно четко отследить с использованием независимых методов рентгеноструктурного анализа.

Для аморфных полимерных стекол применение дифракционных методов структурного исследования не представляется столь эффективным. В связи с этим, изучение характера и закономерностей термостимулированной релаксации предварительно деформированных образцов (рис. 2.5б) служит информативной методикой для исследования структурной механики данного класса материалов [13, 30 – 34].

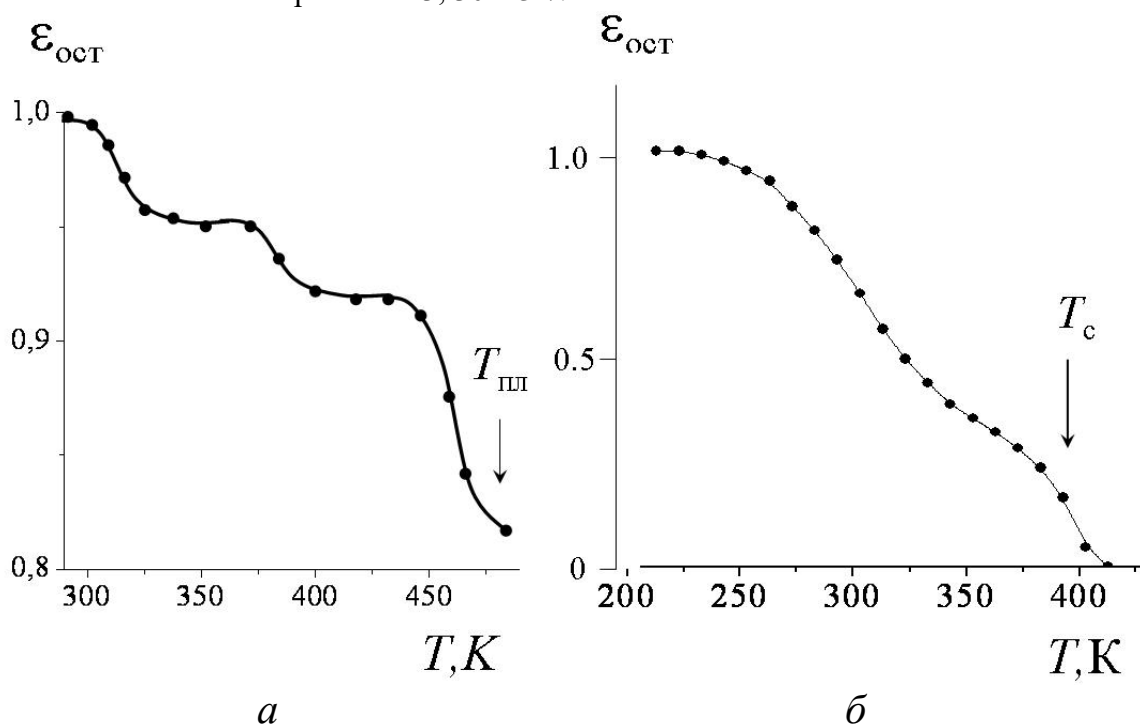


Рис. 2.5.

Температурные зависимости остаточной деформации $\epsilon_{ост}$ для одноосно ориентированной пленки полиамида-6 (а) и одноосно сжатого полиметилметакрилата (б)

Изучение термостимулированной релаксации в изотермическом режиме используют при исследованиях процессов физического старения деформированных полимеров, которое проявляется в изменении того или иного показателя с течением времени при постоянной температуре [13, 18]. С эксплуатационной точки зрения для материалов, имеющих определенную деформационную предысторию, одной из важнейших характеристик является стабильность размеров или формустойчивость данного изделия. Рассмотрим

закономерности физического старения полимеров на модельной системе – полиметилметакрилат, подвергнутый деформации одноосного сжатия.

На рис. 2.6 приведена серия кривых термостимулированной релаксации деформированного полиметилметакрилата в координатах $\varepsilon_{\text{ост}} = f(t)$ при различных температурах изотермического отжига.

При температурах ниже $T_c \sim 120^\circ\text{C}$ релаксация деформированных образцов протекает в две стадии (рис. 2.6, кривые 1 – 5). В начальный момент времени релаксационный процесс идет с высокой скоростью, после чего наблюдается сравнительно медленный выход величин остаточной деформации на квазистационарное значение, характерное для каждой температуры испытания. При температурах, близких к T_c (рис. 2.6, кривые 6 и 7), наблюдается полное восстановление размера деформированного образца. Наблюдаемое поведение характерно для широкого круга стеклообразных полимеров независимо от их химической природы и величины деформации.

Таким образом, низкотемпературная (при $T < T_c$) релаксация остаточной деформации для полимерных имеет квазиравновесный характер.

С прикладных позиций полученный результат позволяет прогнозировать стабильность свойств и формустойчивость изделий на основе полимерных материалов, подвергнутых деформациям различного вида в процессе переработки и/или физической модификации.

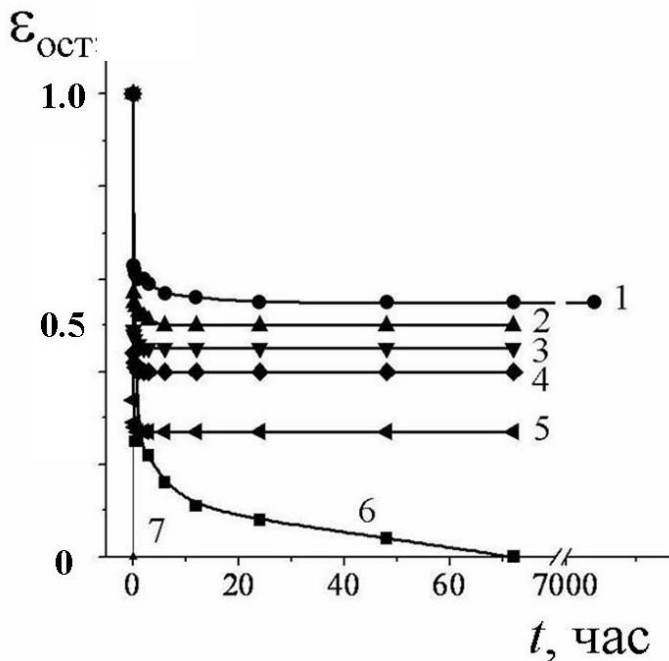


Рис. 2.6.
Кривые изотермического отжига
одноосно сжатых образцов
полиметилметакрилата при
20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4), 100 (5),
110 (6) и 120°C (7)

С точки зрения фундаментальных структурно-механических воззрений квазиравновесный характер изотермической релаксации деформированных полимерных стекол является свидетельством однозначного соответствия изменения величины деформации $\Delta\varepsilon$ при увеличении температуры на ΔT .

В свою очередь, это означает существование функции распределения $\rho_\varepsilon(T) = \Delta\varepsilon / \Delta T$, которая характеризует температурный коэффициент релаксации деформированного полимера при $T < T_c$ и является устойчивой характеристикой материала. Предел отношения $\Delta\varepsilon / \Delta T$ при $\Delta T \rightarrow 0$

$\left(\rho_\varepsilon(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \Delta\varepsilon / \Delta T \right)$ представляет собой парциальную деформацию или деформационную моду, релаксирующую при температуре T . Сама же функция

$\rho_\varepsilon(T)$ является спектром деформационных мод, распределённым по температуре отжига T .

Математическая обработка и структурная интерпретация полученных результатов позволила сформулировать принципы нового научного направления – «Структурно-деформационная спектроскопия материалов» /13/.

2.1.3. Структурно-механические исследования полимеров

В работах /29, 35/ предложен оригинальный вариант дилатометрического анализа, основанный на изучении изменения объема материала в условиях всестороннего или объемного сжатия при совместном воздействии температуры и давления.

Разработанная методика включает использование двух режимов:

- увеличение давления P при постоянной температуре;
- повышение температуры T при постоянном давлении.

Учитывая тот факт, что при всестороннем сжатии полимера активационные параметры и время соответствующих процессов молекулярной и структурной релаксации растут при увеличении давления, при заданной паре P – T образцы выдерживали под нагрузкой до достижения постоянной квазиравновесной величины объема.

В качестве примера приведем типичную дилатометрическую кривую предварительно сжатого образца при ступенчатом повышении температуры (рис. 2.7) /35/.

Профиль такой зависимости свидетельствует о сложном характере структурно-деформационных процессов, определяющих термомеханическое поведение полимера в данных условиях испытания.

При обработке подобных экспериментальных зависимостей оценивали следующие характеристики наблюдаемого перехода:

- скачок удельного объема $\Delta V_{\text{уд}}$;
- ширину перехода $\Delta T_{\text{пер}}$;
- температуру перехода $T_{\text{пер}}$ по середине интервала $\Delta T_{\text{пер}}$.

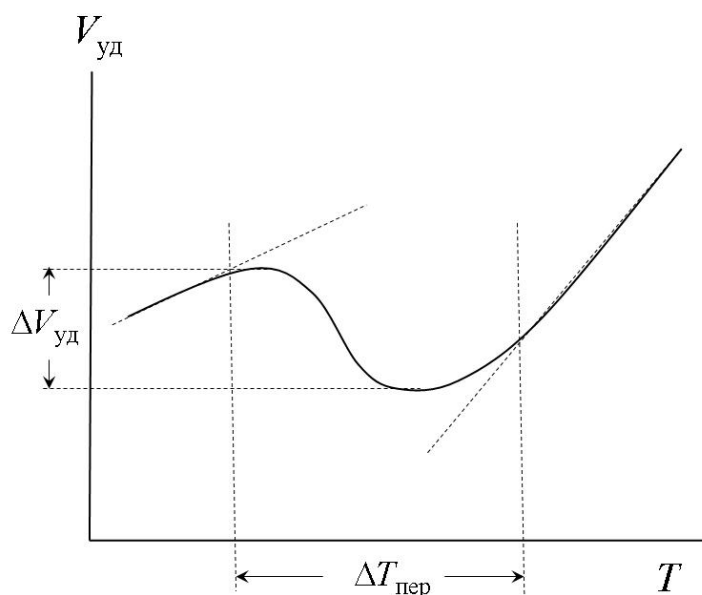


Рис. 2.7.
Типичный вид температурной зависимости удельного объема при всестороннем сжатии давлением P

Конечным результатом экспериментальных испытаний в указанных режимах всестороннего сжатия является P – V – T диаграмма, которая представляет собой температурно-барическую зависимость удельного объема полимера $V_{\text{уд}} = f(P, T)$ /36, 37/. На рис. 2.8 подобная диаграмма показана для полиметилметакрилата. Отметим, что ее вид типичен и для других изученных полимеров.

Сложный характер изменения удельного объема полимера при совместном воздействии температуры и давления, следующий из данных рис. 2.8, еще более наглядно проявляются на сечении данной диаграммы при одновременном повышении температуры и давления (рис. 2.9) по траектории, показанной пунктирной линией в плоскости xy .

Хорошо видно, что в этом случае зависимость $V_{уд} = f(P, T)$ имеет четко выраженные перегибы, отражающие протекание в полимере структурных перестроек и соответствующих изменений термомеханического отклика материала.

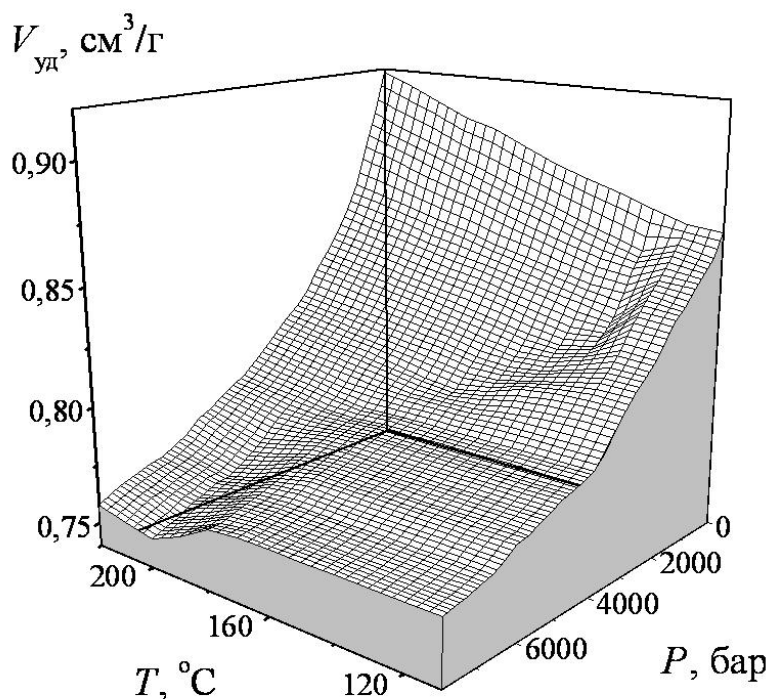


Рис. 2.8.
 **P – V – T диаграмма
всестороннего сжатия
полиметилметакрилата**

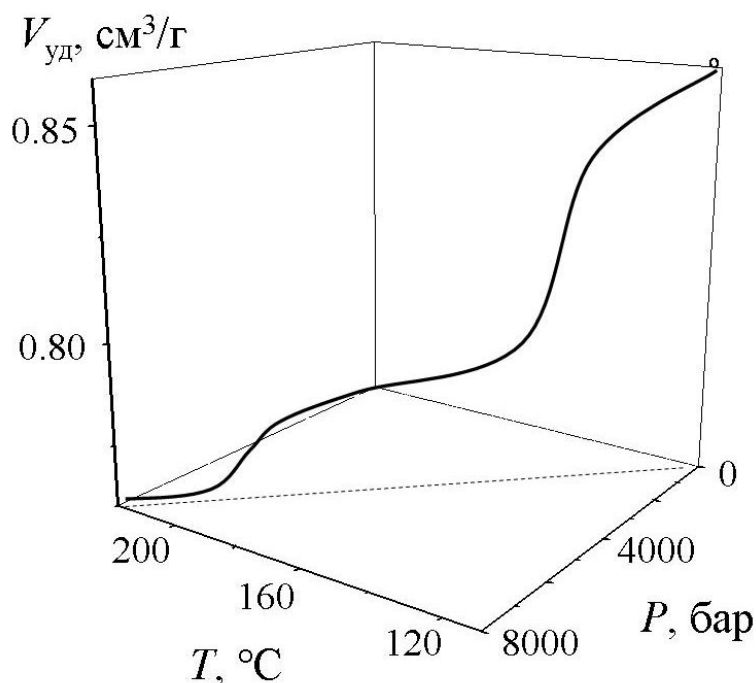


Рис. 2.9.
**Изменение удельного объема
 $V_{уд}$ полиметилметакрилата
при одновременном
изменении температуры и
давления всестороннего
сжатия**

Совокупность экспериментальных результатов, полученных при применении данной методики для термомеханического анализа блочных и порошкообразных аморфных полимеров, позволила сформулировать структурно-деформационную картину физико-механического поведения указанного класса материалов, а также выявить роль релаксационных процессов, определяющих и сопровождающих монолитизацию термопластов¹.

2.1.4. Исследование кинетики полимеризации

Кинетику радикальной блочной полимеризации жидкого мономера отслеживают по уменьшению объема полимеризационной системы, содержащий мономер и инициатор в определенных концентрациях /28/.

Экспериментально фиксируемое уменьшение объема системы при ее полимеризации определяется следующими факторами. Конденсированное состояние исходного жидкого мономера обусловлено физическими взаимодействиями между молекулами вещества, которые при полимеризации трансформируются в ковалентные. Тот факт, что длина образующейся химической связи меньше, чем длина исходной физической связи, отвечает за контракцию полимеризата и уменьшение его макроскопического объема.

Скорость полимеризации ν оценивают по уравнению

$$\nu = \frac{\Delta V}{V \Delta t} \frac{1}{\delta M} 10^3,$$

где ΔV – изменение объема полимеризационной системы за время Δt , V – начальный объем

системы, δ – постоянная контракции при полимеризации $\left(\delta = \frac{1}{\rho_M} - \frac{1}{\rho_P} \right)$, ρ_M и

ρ_P – плотности мономера и полимера при данной температуре, соответственно, M – молярная масса мономера.

Определив скорости полимеризации для систем с различной концентрацией инициатора $[I]$, строят график линейной зависимости $\lg \nu = f(\lg [I])$, по тангенсу угла наклона которой оценивают порядок реакции по инициатору.

Важность этого результата связана с тем, что порядок реакции по инициатору содержит информацию о механизме обрыва цепи при радикальной полимеризации. Теоретически порядок по инициатору, равный 0.5, означает бимолекулярный обрыв; 1 – мономолекулярный, 0 – обрыв на инициаторе. Наблюдаемые на практике значения порядка реакции по инициатору в пределах от нуля до единицы позволяют сделать вывод о преобладающем механизме обрыва.

Получив данные по скоростям полимеризации при различных температурах, определяют эффективную энергию активации полимеризации по тангенсу угла наклона линейной зависимости $\ln \nu = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Подобные подходы могут быть также использованы для изучения кинетики других химических реакций, протекающих в полимерных системах, например сшивание и отверждение.

¹ Детально эта проблематика рассмотрена в разделе 3.3.

2.2. Статический термомеханический анализ

В основе этого экспериментального подхода лежит следующая процедура.

При температуре T_1 на образец воздействуют постоянным механическим напряжением σ в течение определенного времени t и фиксируют развивающуюся в данных условиях деформацию ε . После этого снимают напряжение и повторяют эксперимент при температуре T_2 и при том же напряжении и времени воздействия. Условия термостатирования, величину и время силового воздействия, а также разницу температур между двумя соседними измерениями ($\Delta T = T_2 - T_1$) сохраняют постоянными в ходе всего эксперимента. При этом требуется, чтобы действующая механическая нагрузка не вызывала структурных изменений в образце и не приводила к накоплению необратимых деформаций.

В другом варианте статического термомеханического анализа используют постоянно действующее механическое напряжение.

Результатом эксперимента является термомеханическая кривая – зависимость деформации от температуры $\varepsilon = f(T)$. Появление на данной кривой перегибов и экстремумов свидетельствует о протекании в образце каких-либо химических и физических процессов, выражающихся в изменении деформируемости материала. Для иллюстрации возможностей этого метода термомеханического анализа приведем результаты, полученные в рамках следующих научных направлений.

2.2.1. Исследование физико-механического поведения полимеров

Проведем сравнительный анализ термомеханического поведения аморфных материалов.

Для низкомолекулярного аморфного вещества наблюдаются два агрегатных и физических состояний – твердое, стеклообразное и жидкое, вязкотекучее.

Применение статического термомеханического анализа позволяет четко разделить эти состояния по перегибу на термомеханической кривой, имеющим место при совпадающих температурах стеклования T_c и текучести T_T (рис. 2.10а). При этом температуру текучести трактуют как температуру перехода из твердого агрегатного состояния в жидкое, а температуру стеклования – как температуру перехода из стеклообразного физического состояния в вязкотекучее.

Для аморфного полимера температуры стеклования и текучести не совпадают, и в температурном интервале между ними реализуется новое, специфическое для высокомолекулярных соединений высокоэластическое физическое состояние (рис. 2.10б)¹.

На сопоставлении результатов, приведенных на рис. 2.10, основаны принципиальные представления о природе полимерного состояния вещества.

¹ Детально различия в термомеханическом поведении низко- и высокомолекулярных аморфных тел, а также молекулярно-кинетическая интерпретация этих явления рассмотрены в разделе 3.1.

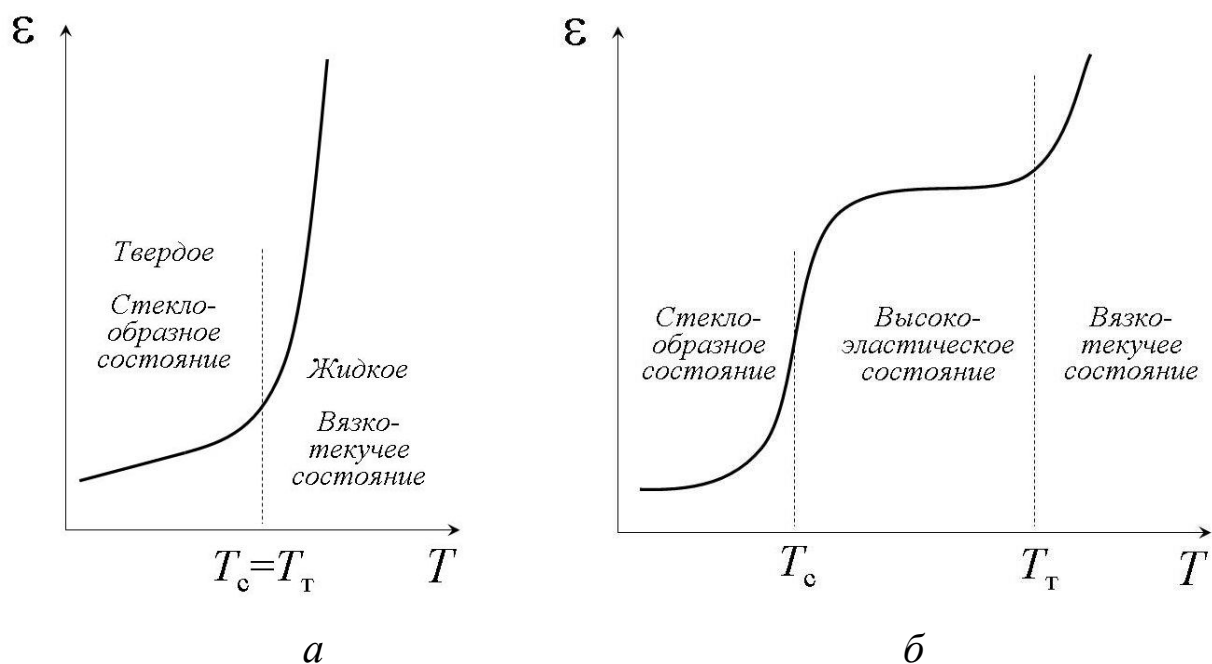


Рис. 2.10.

Типичные термомеханические кривые для низкомолекулярного аморфного тела (а) и аморфного полимера (б)

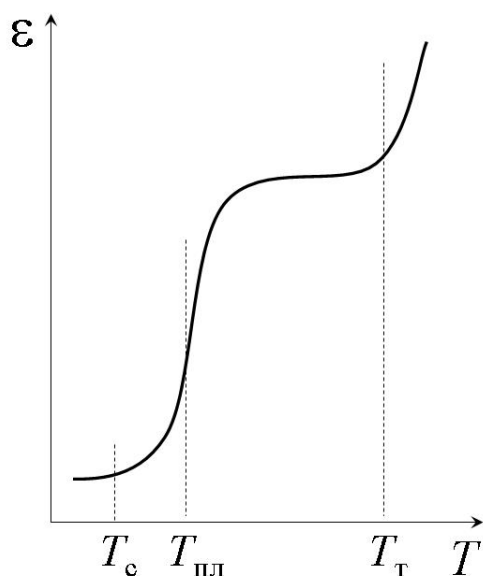


Рис. 2.11.

Типичная термомеханическая кривая для полукристаллического полимера

Таким образом, статический термомеханический анализ незаменим при сравнении физико-механического поведения материалов, различающихся по природе и фазовому состоянию.

Более того, данная методика позволяет отслеживать эволюцию термомеханических кривых, изменения значений температур физических и фазовых переходов, а также величины температурных интервалов между ними в зависимости от следующих факторов:

- молекулярная структура полимера и его конфигурационный состав;
- молекулярная масса;
- химическая модификация (сшивание, отверждение, сополимеризация);

¹ Подробно термомеханика полукристаллических полимеров рассмотрена в разделе 4.2.

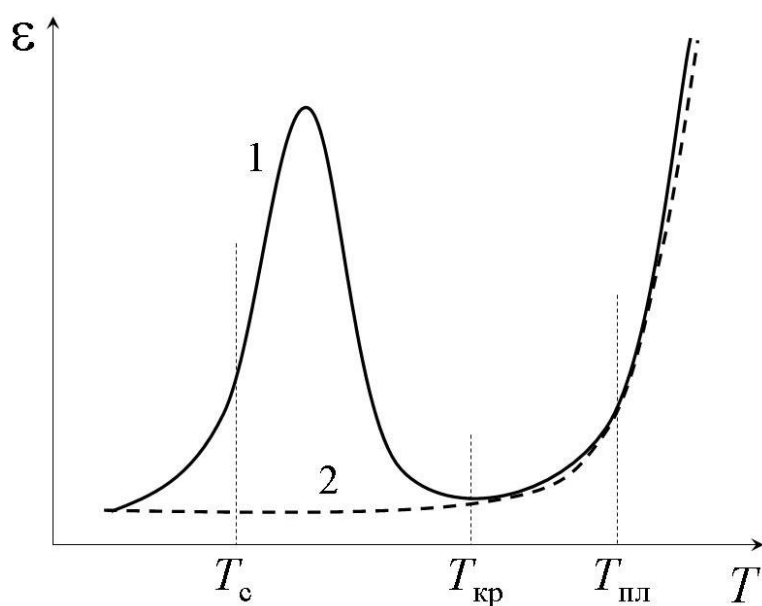
- физикохимическая модификация (пластификация);
- физическая модификация (кристаллизация, ориентация);
- предыстория образца.

2.2.2. Исследование химических и физических превращений в лабильных полимерных системах

Под лабильными полимерными системами понимают системы, которые в процессе испытания подвержены различным химическим и физическим превращениям, вызывающим изменение комплекса свойств материала.

Одним из наиболее наглядных примеров таких систем является аморфизованный полимер, полученный закалкой расплава. В этих условиях кристаллизация кинетически запрещена, и кристаллизующийся полимер стеклется.

Применение статического термомеханического анализа четко выявляет метастабильность фазового состояния подобных объектов (рис. 2.12, кривая 1). При нагреве до температуры стеклования T_c аморфизованный полимер стремится перейти в высокоэластическое состояние, что фиксируется по резкому возрастанию ε . Очевидно, что наблюдаемый макроскопический отклик обусловлен активацией сегментальной подвижности в полимере. Однако тот же фактор определяет кристаллизацию образца непосредственно в ходе эксперимента, что выражается в снижении деформируемости материала.



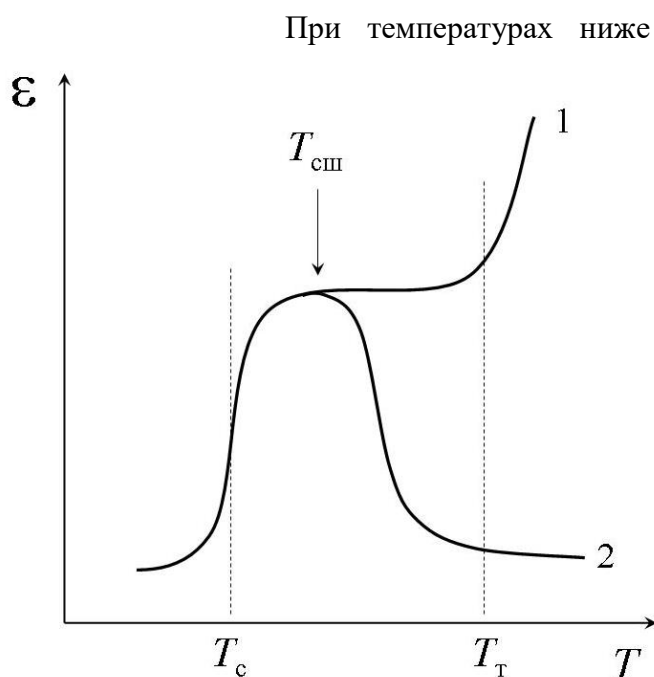
Кристаллизация заканчивается при температуре, обозначенной как температуру кристаллизации $T_{кр}$. При температурах выше $T_{кр}$ термомеханическое поведение полимера (рис. 2.12, кривая 1) неотлично от такового для полукристаллического полимера, характеризующегося стабильной структурой (рис. 2.12, кривая 2)¹.

Рис. 2.12.
Термомеханические кривые аморфизованного (1) и полукристаллического полимера (2)

К другому типу лабильных систем относятся реакционноспособные композиции, содержащие ингредиенты, которые вызывают протекание в матрице определенных химических реакций. В качестве примеров рассмотрим термомеханическое поведение аморфного полимера, содержащего сшивающий агент, (система «полимер – сшиватель») и уже упоминавшиеся в разделе 2.1.1 метастабильные системы «полимер – мономер – инициатор»².

¹ Более подробно термомеханическое поведение лабильных кристаллизующихся систем рассмотрено в разделе 4.4.

² Более подробно эта проблематика обсуждается в Главе 5.



При температурах ниже температуры $T_{сш}$, которая обеспечивает реакцию сшивания, термомеханические кривые аморфного полимера (кривая 1) и системы «полимер – сшиватель» (кривая 2) совпадают (рис. 2.13).

При $T > T_{сш}$ протекание в материале указанной химической реакции ограничивает подвижность макроцепей, снижая, тем самым, деформируемость материала (рис. 2.13, кривая 2).

Рис. 2.13.

Типичные термомеханические кривые линейного аморфного полимера (1) и аморфного полимера, содержащего сшиватель, (2)

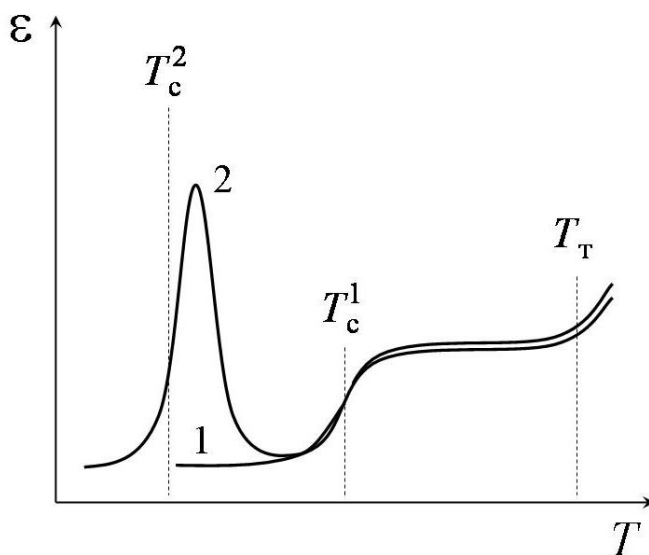


Рис. 2.14.

Типичные термомеханические кривые аморфного полимера (1) и полимеризата «полимер – мономер – инициатор» (2)

Для полимеризатов «полимер – мономер – инициатор» присутствующий в композиции мономерный компонент оказывает пластифицирующее действие, снижая температуру стеклования системы на величину $T_c^1 - T_c^2$ (рис. 2.14).

При $T < T_c^2$ полимеризация в системе кинетически «запрещена» вследствие того, что в этом интервале температур трансляционная подвижность молекул мономера «заморожена». При достижении температуры T_c^2 полимеризат переходит в высокоэластическое состояние, что выражается в резком увеличении деформации ϵ . Этот физический переход реализуется как результат взаимосвязанных процессов термической активации сегментальной подвижности макромолекулярных цепей и поступательных перемещений молекул мономера. В итоге создаются кинетические условия для полимеризации мономера, содержащегося в системе. Протекание данной химической реакции фиксируют по заметному уменьшению деформируемости полимеризата (рис. 2.14, кривая 2), которая после полной дополимеризации сравнивается с деформируемостью контрольного образца аморфного полимера (рис. 2.14, кривая 1).

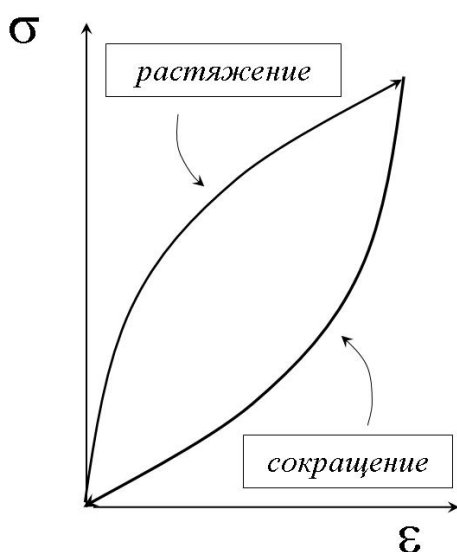
Таким образом, чувствительность деформационного отклика материала на то или иное воздействие делает статический термомеханический анализ одним из наиболее затребованных и информативных методов исследования.

Применение данного режима позволяет отслеживать протекание практически любых химических, физико-химических и физических процессов, а именно вулканизацию, сшивание, дополимеризацию, отверждение, кристаллизацию, плавление, размягчение и т.п.

2.3. Динамический термомеханический анализ

Основой данного варианта термомеханического анализа служит циклическое воздействие на образец в режимах:

1. нагрузка до заданной величины напряжения σ и разгрузка до $\sigma = 0$;
2. растяжение до заданной величины деформации ε и сокращение до $\varepsilon = 0$.



Непеременным условием испытания является полный возврат образца в исходное состояние, т.е. обнуление и напряжения, и деформации. Результатом как одного, так и другого режима служит динамометрическая диаграмма в координатах $\sigma = f(\varepsilon)$, типичный вид которой приведен на рис. 2.15.

Рис. 2.15.

Типичная диаграмма циклического испытания в режиме «растяжение – сокращение»

Обработка диаграмм, полученных в режиме «растяжение – сокращение» сводится к оценке следующих параметров:

- **площадь под кривой растяжения S** , которая представляет собой работу деформации, нормированную на единицу объема образца.

$$S = \int_0^{\varepsilon} \sigma d\varepsilon, \text{ причем } \sigma d\varepsilon = \frac{f}{S_{\text{п.с.}}} \frac{dl}{l_0} = \frac{f dl}{V} = \frac{A_{\text{д}}}{V},$$

где f — сила, $S_{\text{п.с.}}$ — площадь поперечного сечения образца, V — начальный объем образца, $A_{\text{д}}$ — работа деформации.

- **площадь под кривой сокращения**, характеризующая часть затраченной работы $A_{\text{упр}}$, которую физическое тело обратимо (упруго) возвращает при разгрузке.
- **площадь петли гистерезиса**, определяющая часть затраченной работы, которая необратимо «потеряна» при циклическом испытании, $A_{\text{п}}$.

- коэффициент механических потерь $\chi = \frac{A_{\text{п}}}{A_{\text{д}}}$.

Природа гистерезисных явлений и связанных с ними механических потерь обусловлена поступательными перемещениями того или иного типов кинетических единиц (молекулы в низкомолекулярных телах, сегменты в полимерах), что, собственно, и определяет протекание наблюдаемого деформационного процесса.

В результате этого в образце возникает внутреннее трение, и часть затраченной механической работ рассеивается в виде тепла. В противоположность такому поведению упругая деформация газового тела определяется только отклонением кинетических единиц от положения равновесия без поступательных перемещений. При этом внутреннее трение не возникает, механические потери не наблюдаются, и гистерезис отсутствует ($\chi = 0$). При деформации (вязком течении) идеальной жидкости вся затраченная на деформацию работа полностью «потеряна» ($\chi = 1$).

В инструментальной практике динамический механический анализ предполагает приложение к образцу синусоидально меняющихся деформации или напряжения.

Если синусоидально меняющаяся деформация

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

приложена к идеально упругому телу, то в соответствии с законом Гука результирующее напряжение выражается как

$$\sigma = E\varepsilon = E\varepsilon_0 \sin \omega t = \sigma_0 \sin \omega t.$$

Это означает отсутствие сдвига фаз между приложенной деформацией и результирующим напряжением. Иными словами, упругое тело мгновенно реагирует на внешнее воздействие.

Если синусоидально меняющееся напряжение

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$$

приложено к идеальной жидкости, то по закону Ньютона результирующая деформация выражается как

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \Rightarrow \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_0 \sin \omega t}{\eta}.$$

После интегрирования получаем

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right),$$

где $\varepsilon_0 = \sigma_0 / (\eta \omega)$.

Следовательно, в случае ньютоновской жидкости результирующая деформация отстает от приложенного напряжения на угол сдвига фаз, равный $\pi/2$.

Физико-механическое поведение аморфного вязкоупругого тела характеризуется комбинацией упругого и вязкого откликов. Разумно предположить, что в случае приложения синусоидально меняющейся деформации

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

результирующее напряжение будет отставать на угол сдвига $0 < \delta < \pi/2$:

$$\sigma = \sigma_0 \sin (\omega t - \delta).$$

Схематически эта ситуация представлена на рис. 2.16

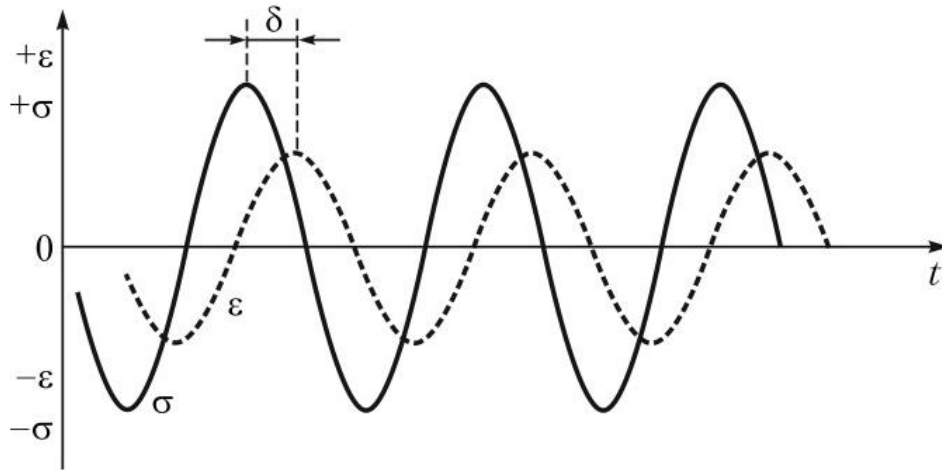


Рис. 2.16.

Синусоиды приложенной деформации ε и результирующего напряжения σ для аморфного вязкоупругого тела при циклических испытаниях

В декартовых координатах синусоидально меняющуюся деформацию ε можно представить как вращение вектора деформации вокруг нуля с угловой частотой ω (рис. 2.17). В этом случае сдвиг фаз между приложенной деформацией и результирующим напряжением σ выражается как угол δ между векторами деформации и напряжения.

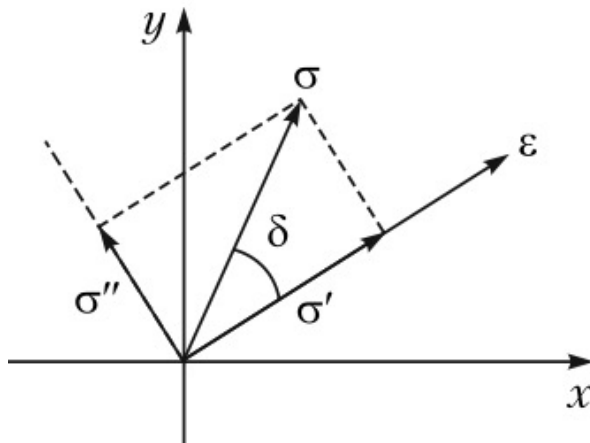


Рис. 2.17.

Синусоидальное изменение приложенной деформации ε и результирующего напряжения σ в декартовых координатах

Разобьем вектор результирующего напряжения на две составляющие: σ' , которая находится в фазе с деформацией, и σ'' , нормальной к деформации. Тогда, результирующее напряжение может быть представлено как сумма действительной и мнимой компонент: $\sigma^* = \sigma' + \sigma''i$. Нормируя напряжение на величину деформации, получаем

$$\frac{\sigma^*}{\varepsilon} = \frac{\sigma'}{\varepsilon} + \frac{\sigma''}{\varepsilon}i \Rightarrow E^* = E' + E''i,$$

где E^* – комплексный модуль; E' – модуль упругости или модуль накопления; E'' – модуль потерь.

Модуль упругости или модуль накопления E' характеризует часть механической работы, которая накапливается в образце в виде упругой энергии и обратно возвращается при разгрузке. Модуль потерь E'' описывает часть механической работы, которая необратимо рассеивается в каждом цикле в виде тепла. Их отношение носит название тангенса угла механических потерь $\tan \delta = \sigma'' / \sigma' = E'' / E'$.

На рис. 2.18 для вязкоупругого тела приведены типичные зависимости E' и $\operatorname{tg} \delta$ от частоты воздействия при постоянной температуре испытания (рис. 2.18а) и их температурные зависимости при постоянной частоте воздействия (рис. 2.18б).

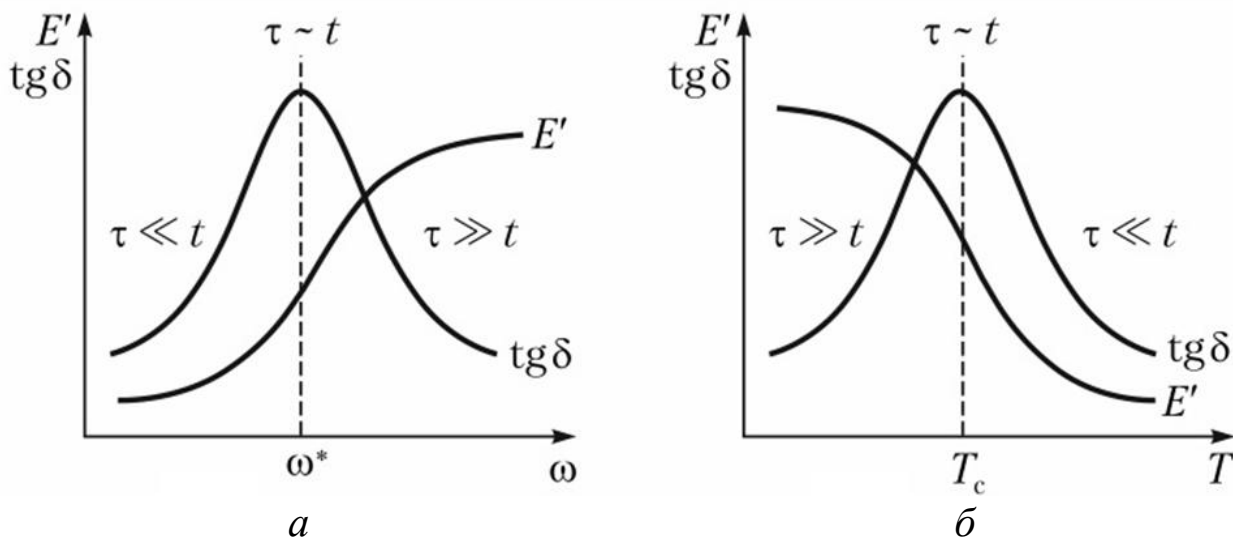


Рис. 2.18.

Зависимость модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ от частоты воздействия (а) и температуры (б) для аморфного вязкоупругого тела

Молекулярно-кинетическая интерпретация вязкоупругого поведения физических тел приведена в Приложении 1. Для сохранения целостности изложения приведем здесь лишь основные положения этой теории.

Вязкоупругость определяется взаимными перемещениями кинетических единиц – молекул в случае низкомолекулярных аморфных тел и сегментов для аморфных полимеров.

Постоянство температуры испытания (рис. 2.18а) означает постоянство температурно-зависимого усредненного времени релаксации кинетической единицы τ , т.е. времени, необходимого для перехода кинетической единицы из одного положения в другое. Увеличение частоты воздействия ω означает уменьшение времени воздействия t .

При малых частотах $\tau \ll t$. В этих условиях кинетические единицы успевают поступательно перемещаться друг относительно друга, что обуславливает развитие в низкомолекулярных телах деформации течения, а в полимерах – высокоэластичности. В этом состоянии модуль упругости аморфного тела имеет невысокие величины, процесс деформации близок к равновесности, и, как результат, механические потери невелики.

При больших частотах $\tau \gg t$. Соответственно, кинетические единицы не успевают переместиться из одного положения в другое, и деформация обусловлена их небольшими смещениями около положения равновесия аналогично деформациям упругих гуковских тел. В результате материал характеризуется высоким модулем упругости и низкими механическими потерями. Последнее связано с тем, что взаимное перемещение сегментов отсутствует, внутреннее трение не возникает и процесс деформации имеет равновесный характер.

В окрестности частоты ω^* выполняется условие: $\tau \sim t$. В этой области процесс деформации неравновесен, чем и обусловлены высокие величины механических потерь. При этом небольшой прирост частоты приводит к резкому изменению модуля упругости.

Постоянство частоты в циклическом испытании (рис. 2.18б) означает постоянство времени воздействия t . По мере увеличения температуры величина τ снижается, и, как и в предыдущем случае, меняется соотношение этих двух временных параметров. Этим фактором и обусловлено наблюдаемое поведение материала аналогично случаю, рассмотренному на рис. 2.18а.

Температура, при которой тангенс угла механических потерь проходит через максимум ($\tau \sim t$), имеет смысл температуры стеклования. Иными словами, при соотношении $\tau / t \sim 1$ для аморфного низкомолекулярного тела наблюдается переход из стеклообразного в вязкотекучее состояние «размораживания» молекулярной подвижности, а для аморфного полимера – из стеклообразного в высокоэластическое состояние за счет «размораживания» подвижности сегментов.

Релаксационный характер этих переходов легко продемонстрировать следующим образом.

На рис. 2.19 приведены температурные зависимости E' и $\text{tg } \delta$, полученные при различных частотах воздействия. Увеличение частоты сопровождается сдвигом данных зависимостей в область более высоких температур и ростом экспериментально определяемой температуры стеклования T_c . Увеличение частоты означает уменьшение времени воздействия t . В связи с этим условие стеклования $\tau \sim t$ реализуется при меньших временах релаксации, т.е. при более высоких температурах.

Таким образом, результаты динамического термомеханического анализа позволяют заключить, что механический отклик материала определяется соотношением времени воздействия t и времени релаксации кинетической единицы, ответственной за развитие элементарного акта деформации, τ .

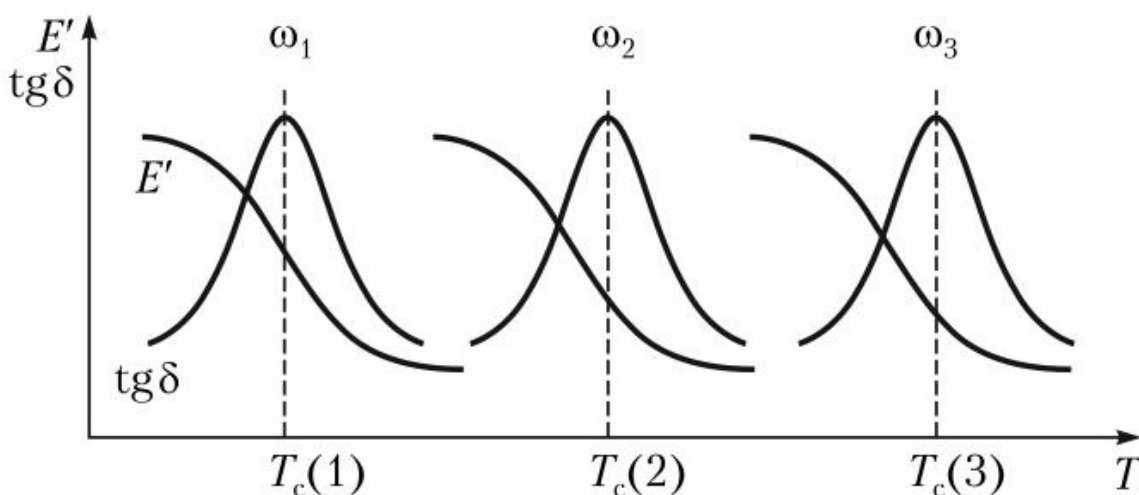


Рис. 2.19.

Температурные зависимости модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ при частотах $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$

Возможности динамического термомеханического анализа могут быть значительно расширены при обработке экспериментальных данных с использованием принципа температурно-временной суперпозиции ^{/2/}¹.

В основе принципа температурно-временной суперпозиции лежит критерий или число Дебора $De = \tau/t$, согласно которому механический отклик материала определяется соотношением двух временных характеристик:

1. времени t , частоты $\omega \sim \frac{1}{t}$ или скорости механического воздействия $V \sim \frac{1}{t}$;
2. времени элементарного акта деформации τ , т.е. времени перехода кинетической единицы, ответственной за развитие деформации, из одного состояния в другое. Это время, интерпретируемое как время релаксации кинетической единицы, обратно

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}},$$

пропорционально температуре:

где E_a – энергия активации процесса, τ_0 – предэкспонента.

- Иными словами, одного и того же механического отклика материала можно добиться
- либо изменением времени воздействия при постоянной температуре, т.е. при постоянном времени релаксации;
 - либо изменением времени релаксации за счет изменения температуры при постоянном времени воздействия.

Для иллюстрации практических возможностей принципа рассмотрим следующие экспериментальные результаты.

На рис. 2.20а приведены частотные зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ полиметилметакрилата, полученные при различных температурах ^{/38/}. Интервал использованных частот ($\lg \omega = -1 \div 2$) был ограничен возможностями прибора.

Среди использованных температур произвольно выбираем температуру приведения $T_{\text{пр}}$, равную, например, 130°C и соответствующую этой температуре реперную кривую 3 (рис. 2.20). В соответствии с принципом эквивалентности влияния температуры и частоты механического воздействия на механические параметры материала зависимости $\text{tg } \delta = f(\omega)$, полученные при более низких температурах (кривые 1 и 2), сдвигаем вправо, дополняя реперную кривую 3 в области более высоких частот. Аналогично зависимости, полученные при более высоких температурах (кривые 4 и 5) смещаем влево, т.е. в сторону более низких частот.

Данная процедура позволяет построить обобщенную частотную зависимость (рис. 2.20б), которая описывает поведение материала при 130°C в диапазоне частот, значительно превышающем экспериментально разрешенный частотный интервал (затемненная область на рис. 2.20б).

* * *

Выше внимание акцентировали на релаксационном α -переходе, природа которого связана с «размораживанием – замораживанием» сегментальной подвижности при определенном сочетании температурно-временных параметров термомеханического воздействия. Полный спектр

¹ Детально принцип температурно-временной суперпозиции рассмотрен в Приложении 2.

релаксационных переходов в аморфных и полукристаллических спектров гораздо богаче¹. В качестве примера на рис. 2.21 показан типичный спектр внутреннего трения (температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$) для аморфного полимера.

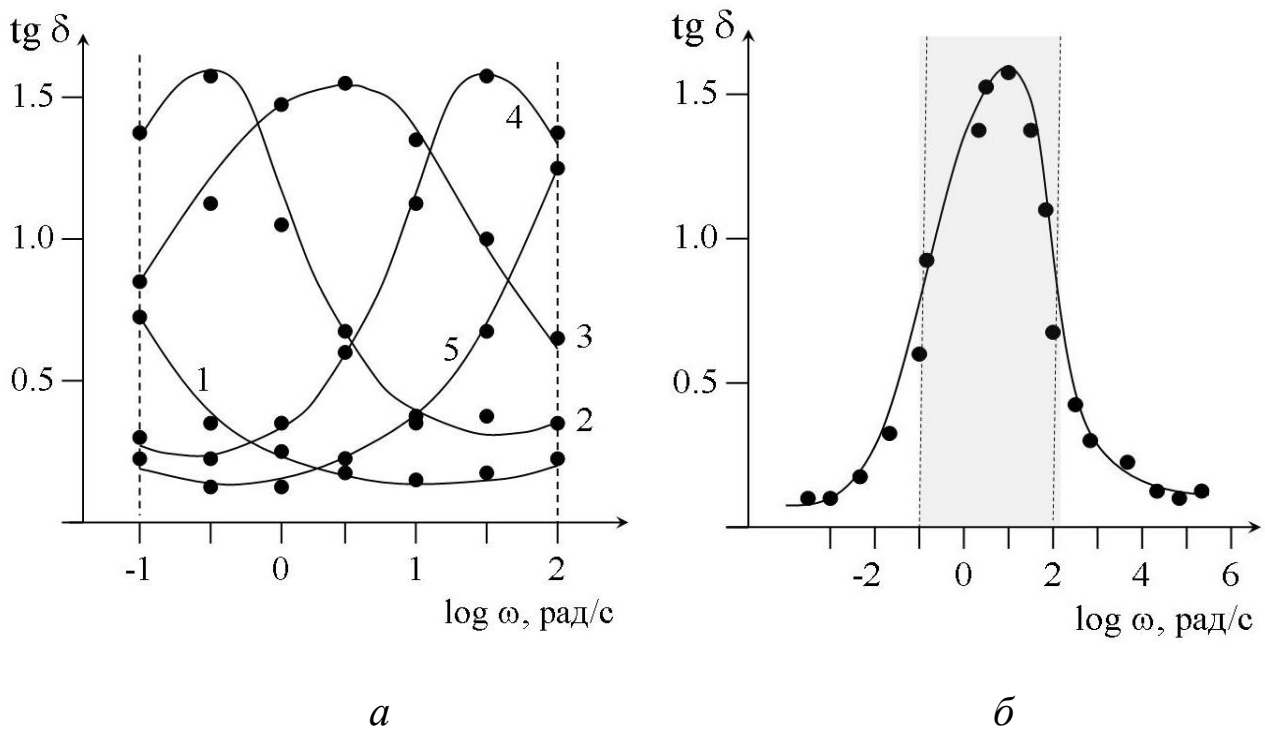


Рис. 2.20.

Экспериментальные частотные зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ полиметилметакрилата, полученные при температурах 110°C (1), 120°C (2), 130°C (3), 140°C (4) и 150°C (5), (а) и обобщенная частотная зависимость при температуре приведения $T_{\text{пр}} = 130^\circ\text{C}$ (б)

Помимо основного релаксационного α -перехода для стеклообразных полимеров характерен набор вторичных релаксационных β -, γ - и δ -переходов.

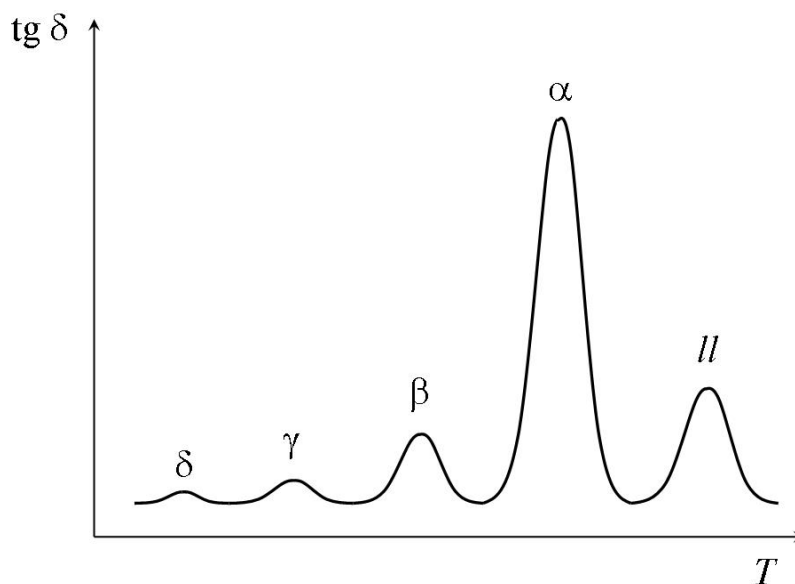


Рис.2.21.

Схематическое представление спектра внутреннего трения для аморфного полимера

¹ Природа и закономерности релаксационных переходов в полимерах подробно описана в разделах 3.2 и 4.3.

Выше T_α в высокоэластическом состоянии аморфного полимера наблюдают релаксационный β -переход, а также множество вторичных μ -, π - и λ -переходов /39/.

Природу релаксационных α -, β - и β -переходов обсуждают с единых структурно-релаксационных позиций, рассматривая сегмент макромолекулы в качестве базовой кинетической единицы.

Проявление вторичных γ - и δ -переходов в стеклообразном состоянии ($T < T_\alpha$) интерпретируют с точки зрения «размораживания» подвижности боковых групп или их фрагментов, а также участков макроцепи с размером, меньшим сегмента. В высокоэластическом состоянии ($T > T_\alpha$) фиксируемые μ -, π - и λ -переходы связывают с разрушением узлов флуктуационной структуры.

* * *

Подводя итог, отметим, что совокупность методов термомеханического анализа позволяет решать весь круг задач, поставленных в Главе I, а именно

- определять температуры фазовых, релаксационных и физических переходов, а также изучать их зависимость от молекулярной массы материала, предыстории образца, химической, физико-химической и физической модификации и т.д.;
- исследовать закономерности фазовых, полиморфных, структурных и химических процессов, протекающих в материале при определенных параметрах температурно-силового воздействия;
- прогнозировать физико-механическое поведение материала в заданных температурно-временных режимах эксплуатации.

В связи с этим данная методология находит широкое применение как в исследовательской практике, так и в промышленности и маркетинге, где стандартизованные процедуры термомеханического анализа служат для охарактеризования, сертификации, идентификации продукции, контроля качества изделий, их эксплуатационной стабильности и т.п.

ГЛАВА 3.

Аморфные полимеры

Основой полимерного состояния вещества является макромолекула, представляющая собой многократное повторение мономерных звеньев. Для макромолекул, составляющих аморфные полимеры, характерна конформация «макромолекулярного клубка». При этом в данном макромолекулярном клубке выделяют эффективный фрагмент цепи – сегмент, способный к квазинезависимым поступательным перемещениям. Иными словами, на уровне молекулярной структуры в полимерах различают два типа кинетических единиц – сегмент и макромолекулярный клубок.

Вопрос о физической, надмолекулярной структуре аморфных полимеров до сих пор остается предметом теоретических дискуссий и экспериментальных исследований. Устоявшиеся положения этой проблемы сводятся к следующему [6, 23, 24, 40 – 45].

Во-первых, в первом приближении, физическую структуру данного класса материалов представляют в виде взаимопроникающих макромолекулярных клубков, каждый из которых сохраняет свою индивидуальность при протекании тех или иных физических, механических и физико-химических процессов.

Во-вторых, для аморфных полимеров характерен ближний порядок в расположении фрагментов макромолекул. Размер областей ближнего порядка сопоставим с размером сегментов гибкоцепных полимеров и лежит в пределах десятка нанометров.

В-третьих, физическую структуру аморфных полимеров трактуют с позиций флуктуационной сетки, узлами которой являются зацепления макромолекул (рис. 3.1б) и/или упорядоченные кластеры (λ -структуры), которые построены из сегментов макроцепей в складчатой (рис. 3.1в), выпрямленной (рис. 3.1г) или глобулярной конформации (рис. 3.1д). В построении λ -структур участвуют несколько макромолекул, свободные отрезки которых, соединяющие узлы данного типа, обозначают как «проходные цепи» (рис. 3.1а).

Флуктуационная природа физической сетки зацеплений (рис. 3.1б) обусловлена тем, что при температурно-силовых воздействиях макроцепи «проползают» между узлами зацеплений с соседними макромолекулами (рептационный механизм течения). Это сопровождается распутыванием или разрушением отдельных узлов зацеплений и одновременным образованием новых узлов сетки. Если в качестве узлов физической сетки выступают λ -структуры (рис. 3.1 в, г, д), то в условиях внешнего воздействия происходит их

непрерывное образование и диссипация. Очевидно, что время жизни кластера уменьшается по мере роста температуры. Очевидно, что подобная флуктуационная сетка является кинетически, но не термодинамически стабильной системой.

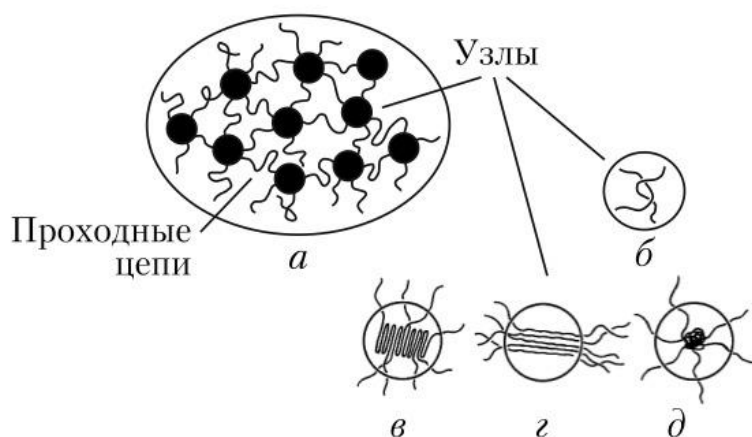


Рис. 3.1.
Схематическое
изображение структуры
аморфного полимера

Исходя из вышеизложенного, при обсуждении термомеханического поведения аморфных полимеров следует учитывать как динамику сегментальной и макромолекулярной подвижности, так и эволюцию сетки зацеплений и диссипативных λ -структур

3.1. Физические состояния аморфных полимеров

Предпримем сравнительный анализ физико-механического поведения аморфных низкомолекулярных тел и аморфных полимеров, используя метод статической термомеханики (см. Главу 2). Напомним, что этот экспериментальный подход включает механическое воздействие на образец при его прогреве.

В этих условиях термомеханическая кривая низкомолекулярного аморфного тела характеризуется ярко выраженным, резким перегибом (рис. 3.2а). Феноменологию данного явления обсуждают с двояких позиций, а именно либо с точки зрения перехода физического тела из твердого агрегатного состояния в жидкое агрегатное состояние при температуре текучести T_T , либо с точки зрения перехода из физического (релаксационного) стеклообразного состояния в вязкотекучее при температуре стеклования T_C . Для низкомолекулярных аморфных материалов эти температуры совпадают, т.е. $T_C = T_T$.

Природа этого поведения связана с тем, что при заданной нагрузке $\sigma = \text{const}$ при температуре $T = T_C = T_T$ происходит термическая активация поступательных перемещений молекул данного тела. Иными словами, при $T < T_C = T_T$ молекулярная подвижность заморожена, и стеклообразный материал демонстрирует твердотельный отклик на механическое воздействие. При $T > T_C = T_T$ молекулярная подвижность разморожена, и материал характеризуется способностью к жидкоподобному вязкому течению.

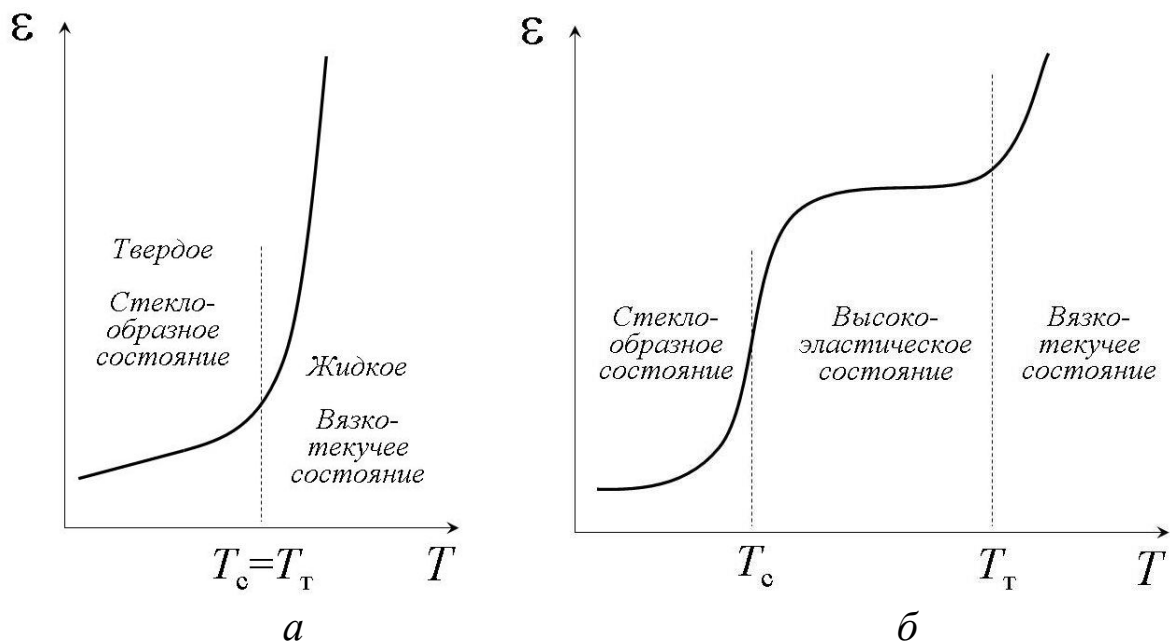
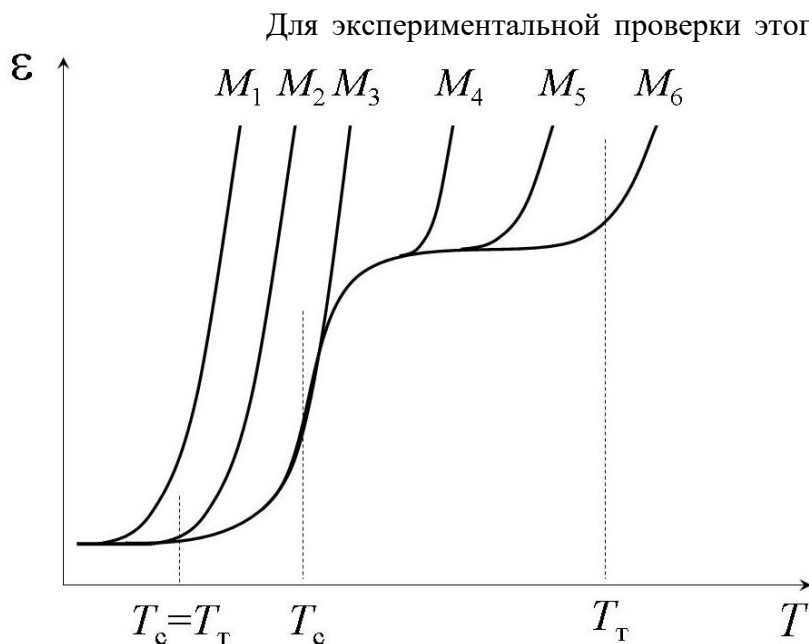


Рис. 3.2.

Типичные термомеханические кривые для низкомолекулярного аморфного тела (а) и аморфного полимера (б)

Для аморфного полимера температуры стеклования и текучести не совпадают, и в температурном интервале между ними реализуется высокоэластическое физическое состояние (рис. 3.2б).

Таким образом, переход от низкомолекулярного аморфного материала к полимерному сопровождается появлением принципиально нового физического состояния вещества.

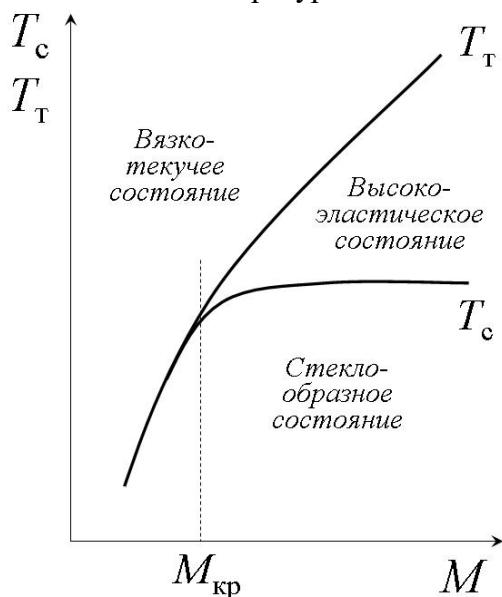


Для экспериментальной проверки этого тезиса рассмотрим эволюцию термомеханических кривых для полимергомологического ряда, представляющего собой набор соединений цепной природы и одинакового химического строения с постепенно увеличивающейся длиной цепи и молекулярной массой (рис. 3.3).

Рис. 3.3.

Термомеханические кривые аморфных полимергомологов с молекулярными массами $M_1 < M_2 < \dots < M_6$

Для полимергомологов с молекулярной массой от M_1 до M_3 термомеханические кривые (рис. 3.3) аналогичны зависимостям, характерным для низкомолекулярных соединений (рис. 3.2a). Отметим, что в этом случае увеличение молекулярной массы сопровождается ростом совпадающих температур стеклования и текучести, разделяющих температурные области



стеклообразного и вязкотекучего состояния вещества.

Дальнейшее повышение молекулярной массы до $M_4 \dots M_6$ приводит к росту только T_T при постоянстве T_c . В итоге, для этих представителей полимергомологического ряда появляется и начинает уширяться интервал высокоэластического состояния.

В общем виде влияние молекулярной массы на T_c и T_T обобщено на рис. 3.4.

Рис. 3.4.

Зависимости температуры стеклования T_c и температуры текучести T_T от молекулярной массы полимергомологов

Молекулярно-кинетическую природу разницы в термомеханическом поведении низко- и высокомолекулярных аморфных тел связывают с тем, что в отличие от низкомолекулярных и олигомерных продуктов в полимерах существует два типа кинетических единиц – сегмент и макромолекулярный клубок.

В интервале температур $T < T_c$ заморожена подвижность обеих кинетических единиц, и материал проявляет твердотельный отклик, характерный для стекол. При $T = T_c$ происходит термическая активация подвижности сегментов, т.е. способности сегментов к поступательным перемещениям в пределах данного макромолекулярного клубка. Иными словами, в пределах высокоэластического состояния при $T_c < T < T_T$ отклик полимера на температурно-силовое воздействие обусловлен сегментальной подвижностью при фиксированном положении макромолекулярных клубков. Термическая активация подвижности самих макромолекулярных клубков происходит лишь при $T = T_T$, в результате чего наблюдается переход в вязкотекучее состояние. В данном состоянии термомеханическое поведение аморфного полимера определяется поступательными перемещениями клубков относительно друг друга, т.е. деформацией течения.

Согласно этим представлениям критическая молекулярная масса $M_{кр}$ (рис. 3.4) и, соответственно, критическая длина цепи, начиная с которых проявляется высокоэластическое состояние, сопоставимы с молекулярной массой или длиной сегмента. Дальнейший рост молекулярной массы или длины цепи приводит только к увеличению количества сегментов в макромолекуле, не влияя на активационные параметры отдельного сегмента. Это и определяет постоянство T_c при $M > M_{кр}$.

При этом увеличение длины цепи сопровождается заметным возрастанием размера клубка. В результате активационный барьер, отвечающий за поступательные перемещения клубков, закономерно

повышается, развитие деформации течения наблюдается при более высоких температурах, и температура текучести растет.

Корректность приведенной молекулярно-кинетической интерпретации легко проверить, проведя сшивание аморфного полимера с образованием химических связей между макромолекулярными клубками. Количественно глубину сшивания оценивают как молекулярную массу цепи между узлами сшивок M_c .

Редкая сшивка, в случае которой M_c намного превышает молекулярную массу сегмента $M_{\text{сегм}}$ ($M_c \gg M_{\text{сегм}}$), полностью исключает взаимные

перемещения макромолекулярных клубков, не оказывая влияния на сегментальную подвижность. Как результат, для таких образцов переход в вязкотекучее состояние не наблюдается, и материал существует в высокоэластическом состоянии вплоть до температуры термического разложения $T_{\text{т.р.}}$ (рис. 3.5, кривая 2).

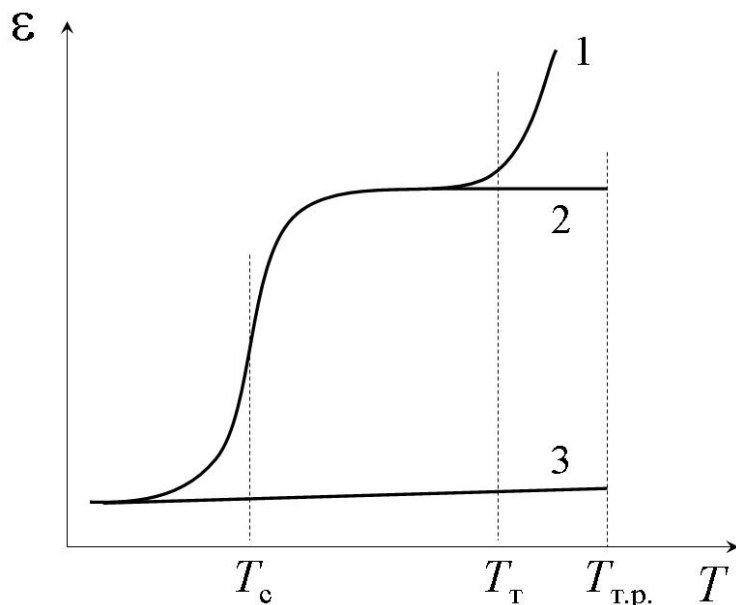


Рис. 3.5.
Термомеханические кривые
линейного (1), редко- (2) и
густосшитого аморфного
полимера (3)

Очевидно, что для густосшитого полимера ($M_c < M_{\text{сегм}}$) полностью подавлена также и сегментальная подвижность, что исключает переход материала в высокоэластическое состояние. В итоге во всем допустимом интервале температур эксплуатации такие образцы существуют только в стеклообразном состоянии (рис. 3.5, кривая 3)¹.

Таким образом, результаты статического термомеханического анализа свидетельствуют, что, в отличие от низкомолекулярных аморфных тел, аморфные полимеры могут существовать в трех физических состояниях – стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем, разделенных температурами стеклования и текучести.

Соотношение данных температур и температуры эксплуатации $T_{\text{экс}}$ определяет целевое использование полимера и принадлежность его к тому или иному классу материалов:

- полимерные стекла или пластики при $T_{\text{экс}} < T_c$;
- каучуки или эластомеры при $T_c < T_{\text{экс}} < T_t$;
- полимерные жидкости при $T_{\text{экс}} > T_t$.

¹Этот вариант термомеханической кривой также характерен и для жесткоцепных полимеров, например, целлюлозы, длина сегмента которой значительно превышает длину макромолекулярной цепи.

3.2. Релаксационные переходы в аморфных полимерах

Прежде всего, отметим, что релаксационные переходы подразделяют на две группы.

К первой группе относят переходы, параметры которых удовлетворяют уравнению Аррениуса

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.1a)$$

или

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2.1б)$$

где E_a — энергия активации, ν — частота перехода кинетической единицы из одного положения в другое, τ — время данного перехода или время релаксации ($\nu = 1/\tau$), ν_0 и τ_0 — предэкспоненты.

Признаком отнесения данного релаксационного перехода к аррениусовскому типу является линейность зависимостей $\lg \nu = f(1/T)$ и $\lg \tau = f(1/T)$, которые при $1/T \rightarrow 0$ экстраполируются с точностью до 1–2 порядков к величинам $\nu_0 \approx 10^{13}$ Гц и $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с.

К аррениусовскому типу относятся кинетически простые, мелкомасштабные, некооперативные переходы.

Вторую группу формируют переходы, поведение которых не подчиняется уравнению Аррениуса, т.е. зависимости $\lg \nu = f(1/T)$ и $\lg \tau = f(1/T)$ значительно отклоняются от линейности. В полимерах природу таких переходов трактуют с точки зрения кооперативного, т.е. согласованного, перемещения сегментов и надсегментальных структур.

* * *

Для аморфных полимеров многообразие и специфика релаксационных переходов определяется не только химической структурой вещества, но также предысторией конкретного образца, условиями его переработки, приготовления и т.д. [39, 40, 41, 46, 47]. В связи с этим, выделим здесь лишь общие и характерные закономерности релаксационного поведения данного класса материалов.

Типичный спектр внутреннего трения (температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\tan \delta$) аморфного полимера приведен на рис. 3.6.

Основной релаксационный α -переход связан со стеклованием полимера и относится к кооперативным переходам, к которым неприменимо уравнение Аррениуса. При температурах ниже $T_\alpha = T_c$ аморфный полимер находится в стеклообразном состоянии. Для этого состояния характерен набор вторичных релаксационных β -, γ - и δ -переходов аррениусовского типа.

Выше T_α в высокоэластическом состоянии аморфного полимера при температуре T_Π наблюдают переход «жидкость – жидкость» или Π -переход (англ. «liquid – liquid»), который, как и α -переход, не может быть описан в терминах уравнения Аррениуса.

Отметим, что в интервале температур $T > T_\alpha$ проявляется также множество вторичных μ -, π - и λ -переходов аррениусовского типа.

Природу вторичных релаксационных γ - и δ -переходов в стеклообразном состоянии при $T < T_\alpha$ интерпретируют с точки зрения «размораживания» подвижности боковых групп или их фрагментов, а также участков макроцепи с размером, меньшим сегмента. В высокоэластическом состоянии при $T > T_\alpha$ фиксируемые μ -, π - и λ -переходы связывают с разрушением узлов флуктуационной структуры.

Ниже внимание сконцентрировано на описании трех основных

релаксационных переходов (β -, α - и Π -), которые оказывают наиболее заметное влияние на физико-механические свойства и эксплуатационное поведение аморфных полимеров.

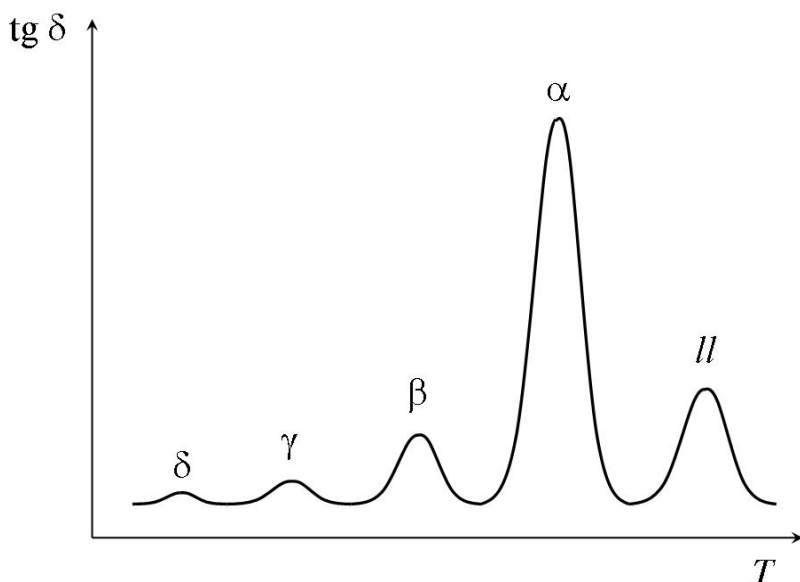


Рис. 3.6.
Схематическое представление спектра внутреннего трения для аморфного полимера

Прежде всего, приведем некоторые корреляции и экспериментальные результаты, демонстрирующие внутреннюю взаимосвязь данных переходов.

$$1. T_\beta \approx 0.75T_\alpha \approx 0.62T_\Pi;$$

$$2. E_a^\beta \approx E_a^\eta \approx E_a^\alpha / 4 \approx E_a^\Pi / 2,$$

где E_a^β , E_a^η , E_a^α , E_a^Π — энергии активации β -перехода, вязкого течения, α -перехода и Π -перехода соответственно.

Схематически эта ситуации изображена на рис. 3.7.

- Для полимергомологических рядов зависимости температур β -, α - и Π -переходов от степени полимеризации P_n имеют тенденцию к выходу на постоянное значение при достижении определенной критической величины P_n^* (рис. 3.8) /41, 48 – 51/. Это означает, что проявление всех трех переходов связано с термической активацией одной и той же кинетической единицы.
- Для всех трех переходов зафиксировано уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия /52/ и рост межцепного расстояния, т.е. снижение межмолекулярной упорядоченности /53/.

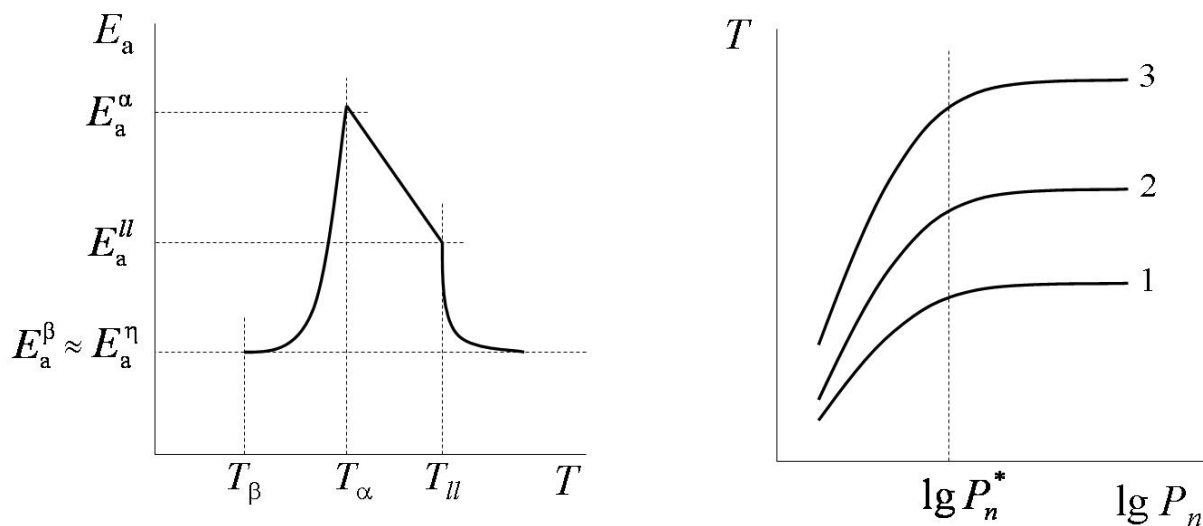


Рис. 3.7.

Температурная зависимость эффективной энергии активации молекулярной подвижности в аморфном полимере /20/

Рис. 3.8.

Типичные зависимости T_β (1), T_α (2) и T_II (3) для полимергомологических рядов

Для выяснения природы отмеченного единства рассмотрим в отдельности закономерности каждого перехода.

3.2.1. Релаксационный β -переход

Ближайший к температуре стеклования релаксационный β -переход (рис. 3.6) аррениусовского типа не специфичен для аморфных полимеров и наблюдается для широкого круга низкомолекулярных стекол или застеклованных жидкостей /54 – 56/. Наблюдаемые релаксационные процессы связывают с движениями молекул в структурных областях с пониженной плотностью упаковки. Иными словами, проявление релаксационного β -процесса как предшественника α -перехода является характерной чертой неупорядоченных тел.

Для представительного ряда низкомолекулярных стекол, значительно различающихся по природе межмолекулярного взаимодействия, установлена следующая корреляция энергии активации релаксационного β -перехода E_a^β и энергии когезии E_k :

$$E_a^\beta \approx (0.4 \pm 0.1)E_k. \quad (2.2)$$

Выражение (2.2) находится в хорошем соответствии с известным соотношением Эйринга, определяющим взаимосвязь между энергией активации вязкого течения простых жидкостей E_a^η и их энергией когезии:

$$E_a^\eta \approx (0.3 \pm 0.05)E_k. \quad (2.3)$$

Сопоставление выражений (2.2) и (2.3) свидетельствует, что активационный барьер для поступательных перемещений молекул в конденсированной среде составляет примерно треть от полной энергии

межмолекулярных взаимодействий, причем молекулярные акты вязкого течения низкомолекулярных жидкостей и их твердотельной β -релаксации имеют очевидное сходство.

Природа β -перехода в аморфных полимерах до сих пор широко обсуждают в литературе /4, 5, 39 – 41, 46, 47, 57, 58/ и отождествляют с движениями сегментов, коротких (меньше сегмента) участков основной цепи, подвижностью боковых групп и их фрагментов, присутствием примесей и т.д. Предлагаемые варианты закономерно ставят вопрос о меж- или внутримолекулярном происхождении данного релаксационного процесса, а также об элементарном носителе или кинетической единице, ответственной за протекание перехода.

Совокупность результатов, полученных в работах /41, 59 – 61/, свидетельствует, что, во-первых, для полимеров взаимосвязь между энергией активации релаксационного β -перехода E_a^β и энергии когезии E_k : описывается следующим выражением:

$$E_a^\beta \approx (0.3 \pm 0.05)E_k + B. \quad (2.4)$$

В этом случае величины E_a^β и E_k отнесены к 1 молю сегмента, а слагаемое $B \approx 10 \pm 5$ кДж/моль отвечает барьеру внутреннего вращения в гибкоцепных полимерах. Следовательно, как и для низкомолекулярных тел (выражение (2.2)), в полимерах активационный барьер β -перехода также определяется энергией межмолекулярных взаимодействий. Различие заключается лишь в члене B , который учитывает роль конформационных перестроек в элементарном акте β -релаксации.

Во-вторых, известно, что зависимость энергии активации вязкого течения для полимергомологических рядов от степени полимеризации выходит на насыщение, когда достигается длина реологического сегмента /62, 63/. В работах /59 – 61/ для ряда гибкоцепных полимеров обнаружено, что длина цепи, начиная с которой энергия активации β -релаксации выходит на постоянное значение, сопоставима с величиной статистического сегмента, причем энергия активации вязкого течения расплава с точностью ± 10 % соответствует энергии активации β -процесса. Полученные корреляции свидетельствует о сегментальной природе элементарного акта данного релаксационного перехода.

Таким образом, рассмотренные данные позволяют сформулировать единую концепцию механизма релаксационного β -процесса для гибкоцепных полимеров. Данный механизм включает поворотно-поступательные перемещения сегментов с преодолением межмолекулярных активационных барьеров при участии конформационного, предположительно, *транс-гош* перехода.

Подобный акт аналогичен элементарному акту вязкого течения за счет сегментальной подвижности и реализуется в твердом полимере в локальных, жидкоподобных структурных областях с пониженной плотностью и избытком свободного объема /41/.

С этих позиций температуре T_β придают смысл нижней граничной температуры, начиная с которой в полимере проявляются процессы, обусловленные локальной сегментальной подвижностью, а именно физическое старение, термостимулированная релаксация латентной энергии и размеров деформированных образцов, пластичность и т.д.

3.2.2. Релаксационный α -переход

Релаксационный α -переход неаррениусовского типа является основным релаксационным переходом для аморфных полимеров (рис. 3.6) или, в общем случае, для неупорядоченных тел. В этом интервале температур наблюдается резкое изменение физических, теплофизических и физико-механических свойств материала (рис. 3.9).

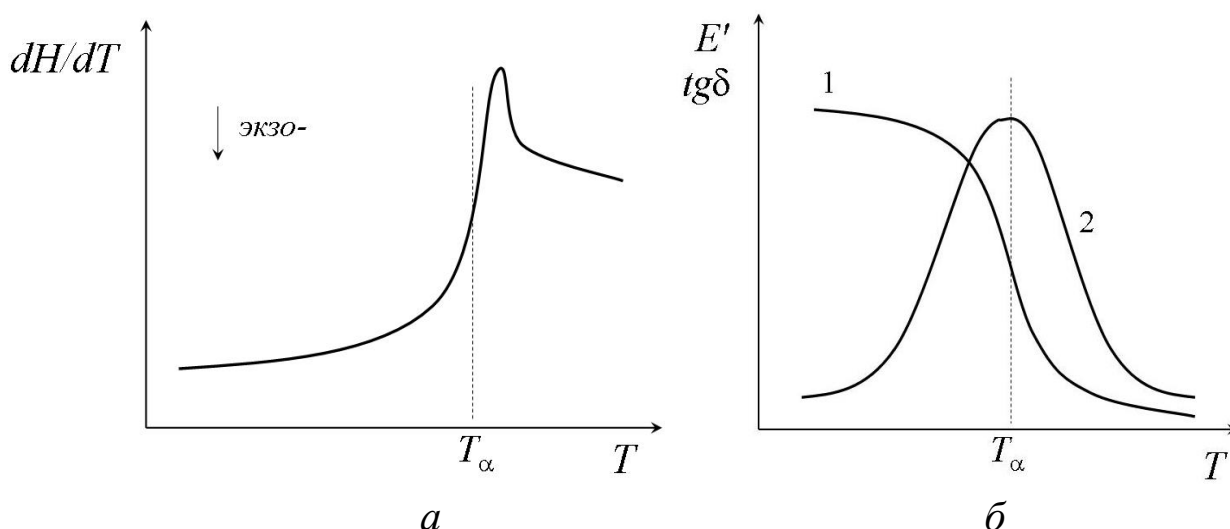


Рис. 3.9.

Типичная кривая ДСК (а) и типичные температурные зависимости модуля упругости E' (1) и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ (2) (б) аморфного полимера

Очевидно, что α -релаксация связана с «размораживанием» подвижности определенного типа кинетических единиц. Для низкомолекулярных стеклующихся жидкостей такой единицей является молекула, подвижность которой отвечает и за стеклование (в данном контексте – α -переход)¹, и за вязкое течение. В результате при достижении температуры стеклования T_c , совпадающей с температурой текучести T_t , низкомолекулярное стекло переходит в вязкотекучее состояние (рис. 3.2а).

Для линейных гибкоцепных полимеров кинетической единицей, определяющей релаксационный α -переход, является сегмент, термическая активация которого при T_α обуславливает переход аморфного полимера в высокоэластическое состояние. Развитие вязкого течения и переход в вязкотекучее состояние требует «размораживания» подвижности макромолекулярных клубков, что происходит при температуре текучести, которая для полимеров значительно превышает T_c и T_α (см. раздел 3.1).

Еще в середине прошлого века обсуждали вопрос о кооперативной природе α -перехода, связанной с коррелированными, согласованными перемещениями нескольких сегментов [64 – 68]. При этом следует учитывать, что корреляция сегментальной подвижности может иметь как внутрицепной, так и межцепной характер.

¹ Соответствие понятий «релаксационный α -переход» и «стеклование» обсуждается в Приложении 3.

Результаты цикла работ, обобщенные в монографии /41/, свидетельствуют, что размер кинетической единицы, ответственной за проявление α -релаксации, сопоставим с размером статистического сегмента, определяющего релаксационный β -переход. Это позволило заключить, что «крупномасштабность» α -перехода по сравнению с β -переходом ($E_a^\alpha \gg E_a^\beta$) обусловлена не увеличением размера кинетической единицы, как ожидалось бы в случае внутрицепной кооперативной подвижности нескольких сегментов, а коррелированным перемещением контактирующих сегментов соседних цепей.

Таким образом, на основании изложенного можно заключить, что за релаксационный α -переход отвечают кооперативные моды сегментальной подвижности, которые в β -переходе реализуются как квазинезависимые движения, локализованные в структурных областях с пониженной плотностью упаковки.

3.2.3. Релаксационный переход «жидкость – жидкость» (Π -переход)

Релаксационный переход «жидкость 1 – жидкость 2» или Π -переход неаррениусовского типа наблюдается при температурах выше α -перехода (рис. 3.6). Название этому переходу дано Бойером /46/ и обозначает превращение жидкости с фиксированной структурой в бесструктурную «истинную» жидкость.

Обнаружено, что при T_Π в полимерах происходит

- резкое возрастание междецепного расстояния, т.е. снижение степени межмолекулярной упорядоченности /53/;
- заметное уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия /52/;
- двукратное снижение энергии активации молекулярной подвижности /48, 49, 69, 70/ по сравнению с α -переходом;
- скачкообразное изменение скорости ультразвука /71/.

Совокупность приведенных данных может быть интерпретирована в терминах ассоциации кинетических единиц (молекулы, сегменты) в жидкой фазе /41, 72 – 74/, что обуславливает формирование флуктуационных, диссипативных структур. Образующиеся ассоциаты характеризуются распределением по количеству кинетических единиц, входящих в ассоциат, плотности упаковки, времени жизни и т.д. Специфика полимеров, обусловленная их цепной природой, заключается в том, что ассоциаты сегментов (кластеры, надсегментальные λ -структуры) играют роль узлов физической, флуктуационной сетки.

При охлаждении полимерной жидкости до T_Π реализуются условия для появления кинетически стабильных¹ кластеров или λ -структур. В случае кристаллизующихся полимеров образовавшиеся ассоциаты служат зародышами кристаллизации. Для некристаллизующихся полимеров локальное упорядочение сегментов останавливается на стадии кластеризации с образованием λ -структур, т.е. областей ближнего порядка. Дальнейшее понижение температуры приводит к увеличению количества кластеров, а также к повышению их дефектности и снижению плотности. Эти эффекты следует связать с тем, что уже возникшие кластеры (узлы физической сетки)

¹ Кинетически стабильными являются структурные элементы, время жизни которых намного превышает время эксперимента.

ограничивают подвижность межкластерных, проходных цепей и препятствуют укладке сегментов в постоянно формирующиеся надсегментальные структуры. При T_c подвижность сегментов прекращается, и в полимере «замораживается» флуктуационная, диссипативная структура, которая представляет собой кооперативную систему, включающую области ближнего порядка (кластеры или λ -структуры) и более рыхлые межкластерные прослойки.

Нагрев же аморфного полимера от T_c до T_{II} приводит к распаду все более и более совершенных и долгоживущих кластеров, и при T_{II} наблюдается переход к «истинной» жидкости с полностью разрушенной диссипативной структурой.

* * *

Совокупность полученных данных позволяет заключить, что элементарной кинетической единицей, определяющей релаксационное поведение гибкоцепного аморфного полимера в температурном интервале от T_β до $T > T_{II}$, является сегмент макромолекулы. Различия же молекулярной динамики в стеклообразном (при $T = T_\beta - T_\alpha$), высокоэластическом (при $T = T_\alpha - T_{II}$) и вязкотекучем (при $T > T_{II}$) состояниях обусловлено лишь соотношением кинетически независимых и коррелированных актов сегментальной подвижности.

При $T \sim T_\beta$ и при $T > T_{II}$ превалируют независимые β -процессы аррениусовского типа, энергия активации которых сопоставима с таковой для вязкого течения (рис. 3.7). При охлаждении полимера от T_{II} до T_α возрастает вклад кооперативных α -процессов, достигающий максимума при T_α . Дальнейшее понижение температуры постепенно «замораживает» кооперативную сегментальную подвижность, и при T_β независимое движение сегментов локализовано в жидкоподобных структурных областях с пониженной плотностью упаковки и избытком свободного объема.

3.3. Структурные аспекты термомеханического поведения аморфных полимеров в условиях всестороннего сжатия

В контексте настоящей работы режим всестороннего сжатия следует рассматривать как усложненный вариант дилатометрии, когда изменение удельного объема материала $V_{уд}$ отслеживают при параллельном воздействии давления P и температуры T . Данный метод термомеханического анализа также относят к разряду неразрушающих испытаний. Однако в отличие от традиционной дилатометрии в этих условиях наблюдаются заметные структурные перестройки полимера, связанные с уплотнением вещества, что сопровождается изменением активационных параметров деформационного процесса. Именно эти аспекты данного режима нагружения и открывает широкие возможности для исследования структурно-механических особенностей поведения аморфных полимеров /29, 35 – 37/.

Ниже рассмотрены результаты всестороннего сжатия как блочных образцов, так и порошков термопластичных полимеров.

3.3.1. Всестороннее сжатие блочных термопластов

Всестороннее (объемное) сжатие проводили в ячейке компрессионного типа (система «поршень-цилиндр») с использованием двух режимов /35/:

- ступенчатое повышение температуры T с шагом 10° при постоянном давлении;
- ступенчатое повышение давления P с шагом 300 бар при постоянной температуре

При заданных температуре и давлении образцы выдерживали под нагрузкой до достижения постоянной квазиравновесной величины объема. Точность определения изменения объема составляла $\pm 0.5\%$.

Контрольные эксперименты показали удовлетворительное соответствие данной методики и гидростатического сжатия.

В качестве объектов исследования использовали промышленные образцы полиметилметакрилата (ПММА), поливинилхлорида (ПВХ) и полистирола (ПС), а также образцы пластифицированного и сшитого ПММА.

Для стандартизации предыстории образцы отжигали при температурах на 20° выше температуры стеклования полимера в течение 3 час, после чего охлаждали до комнатной температуры со скоростью $2^\circ/\text{мин}$.

Основным результатом режима всестороннего сжатия является P – V – T диаграмма, которую обычно представляют в виде температурно-барической зависимости удельного объема $V_{\text{уд}} = f(P, T)$. Для полиметилметакрилата подобная диаграмма показана на рис. 3.10. Отметим, что ее вид типичен и для других изученных полимерных стекол.

Полученный результат свидетельствуют о сложном характере изменения удельного объема полимера при совместном воздействии температуры и давления. Более наглядно эти эффекты проявляются на сечении данной диаграммы при параллельном изменении и температуры, и давления (рис. 3.11) по пути, обозначенном пунктирной линией в плоскости xu .

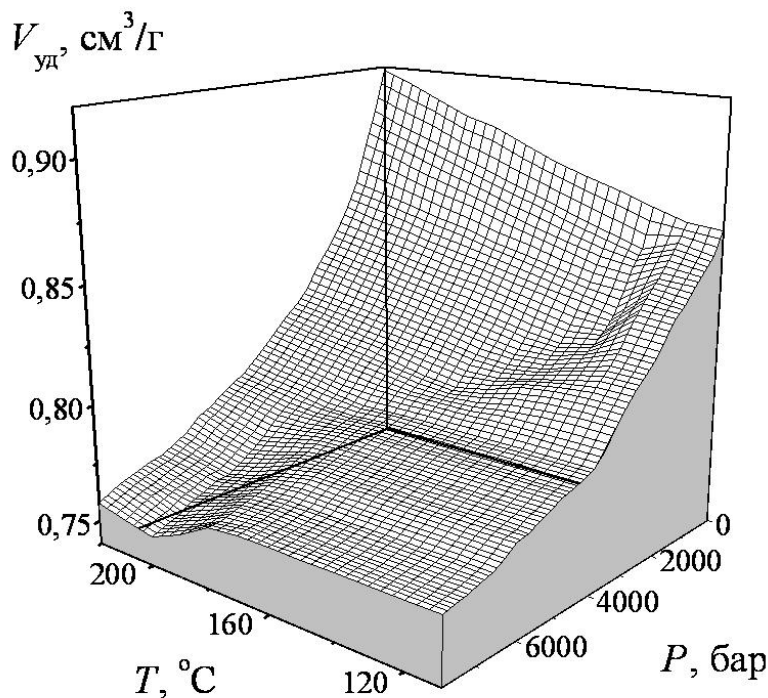


Рис. 3.10.
 P – V – T диаграмма
всестороннего сжатия
полиметилметакрилата

Хорошо видно, что в этих условиях зависимость $V_{уд} = f(P, T)$ характеризуется четко выраженными перегибами, свидетельствующими об изменении структурно-механических параметров деформации.

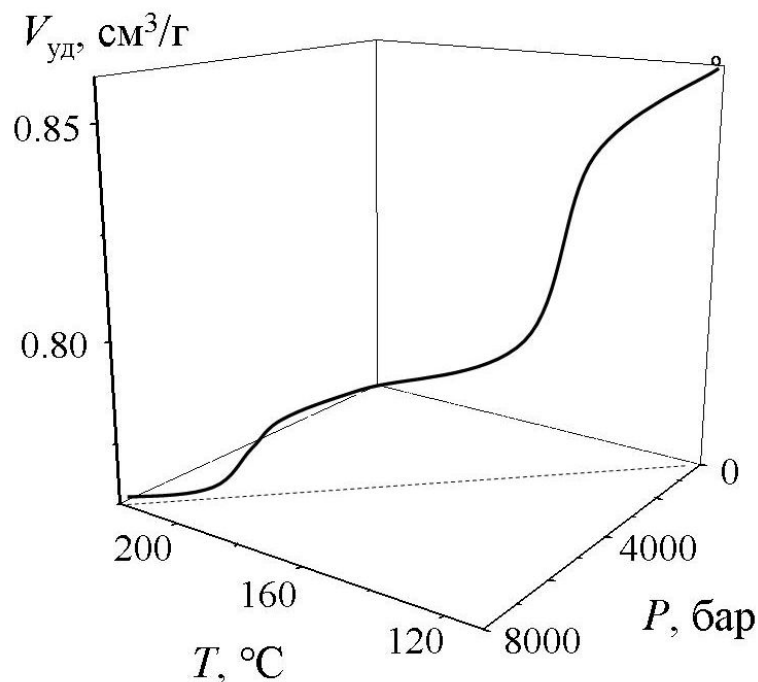
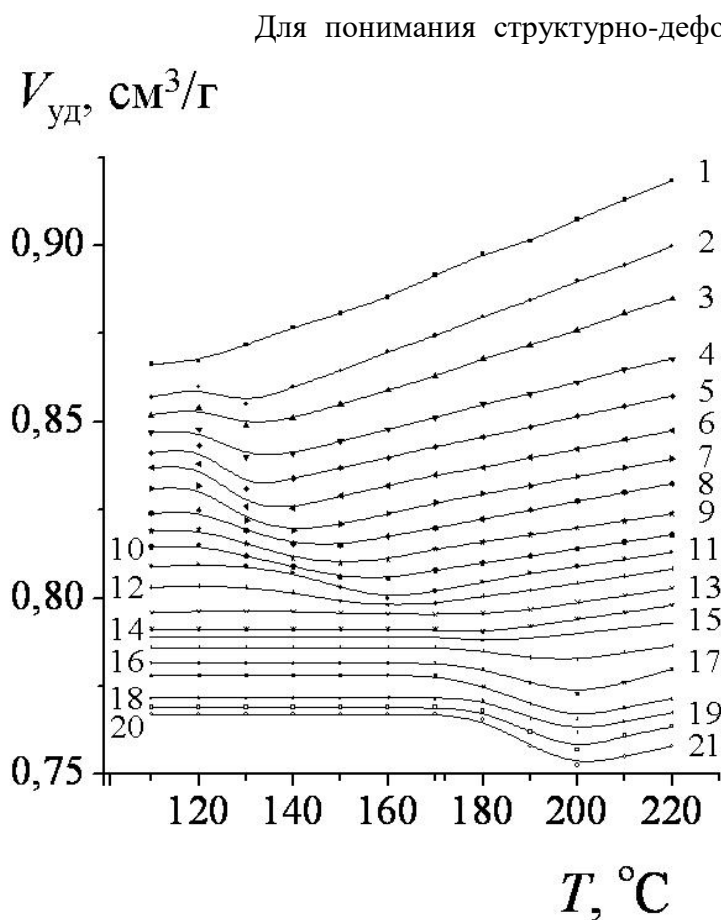


Рис. 3.11.
Изменение удельного объема $V_{уд}$ полиметилметакрилата при одновременном изменении температуры и давления всестороннего сжатия



Для понимания структурно-деформационной природы наблюдаемого термомеханического поведения обратимся к экспериментальным температурным зависимостям удельного объема полимера, полученным при различных давлениях (рис. 3.12).

Рис. 3.12.
Температурные зависимости удельного объема полиметилметакрилата при давлениях
1 (1), 300 (2), 600 (3), 900 (4), 1200 (5), 1500 (6), 1800 (7), 2100 (8), 2400 (9), 2700 (10), 3000 (11), 3300 (12), 3600 (13), 3900 (14), 4200 (15), 4800 (16), 5400 (17), 6000 (18), 6600 (19), 7200 (20) и 7800 бар (21)

В различных интервалах давления температурные зависимости удельного объема характеризуются либо перегибом, связанным с изменением коэффициента объемного термического расширения (кривые 1, 13, 14 и 15), либо скачком (кривые 2 – 12 и 16 – 21). Это свидетельствует о протекании в полимере физического перехода под действием температуры и давления.

Из экспериментальных данных оценивали следующие параметры скачкообразного перехода (рис. 3.13):

- скачок удельного объема $\Delta V_{\text{уд}}$;
- ширину перехода $\Delta T_{\text{пер}}$;
- температуру перехода $T_{\text{пер}}$ по середине интервала $\Delta T_{\text{пер}}$.

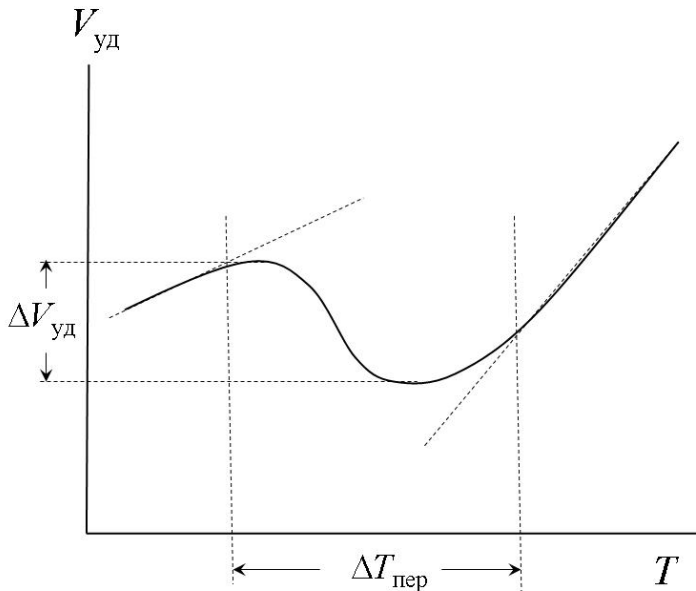


Рис. 3.13.
Типичный вид скачкообразной температурной зависимости удельного объема. Пояснения в тексте

Для обработки полученных результатов применяли подходы, развитые для описания процесса стеклования /75, 76/.

Величины свободного объема при переходе оценивали как $\Delta \alpha T_{\text{пер}}$, где $\Delta \alpha = (\alpha_{\text{в}} - \alpha_{\text{н}})T_{\text{пер}}$, $\alpha_{\text{в}}$, $\alpha_{\text{н}}$ – коэффициенты объемного термического расширения полимера выше и ниже $T_{\text{пер}}$ соответственно.

Используя соотношение $\Delta \alpha T_{\text{пер}} = f_{\text{пер}} \ln(1/f_{\text{пер}})$, рассчитывали флуктуационный свободный объем при переходе $f_{\text{пер}}$.

Барическую зависимость температуры стеклования $T_{\text{с}}$ описывают /76/, используя выражение

$$\frac{dT_{\text{с}}}{dP} = \frac{V_h}{k \ln(1/f_{\text{с}})} = \frac{V_h T_{\text{с}}}{H_h},$$

где H_h – энтальпия образования флуктуационной дырки с объемом V_h ,

$f_{\text{с}}$ – флуктуационный свободный объем при $T_{\text{с}}$,

k – константа Больцмана.

При трактовке стеклования как фазового перехода второго рода энтальпия образования флуктуационной дырки имеет смысл скрытой теплоты перехода, объем дырки – изменение объема системы при данном переходе, а

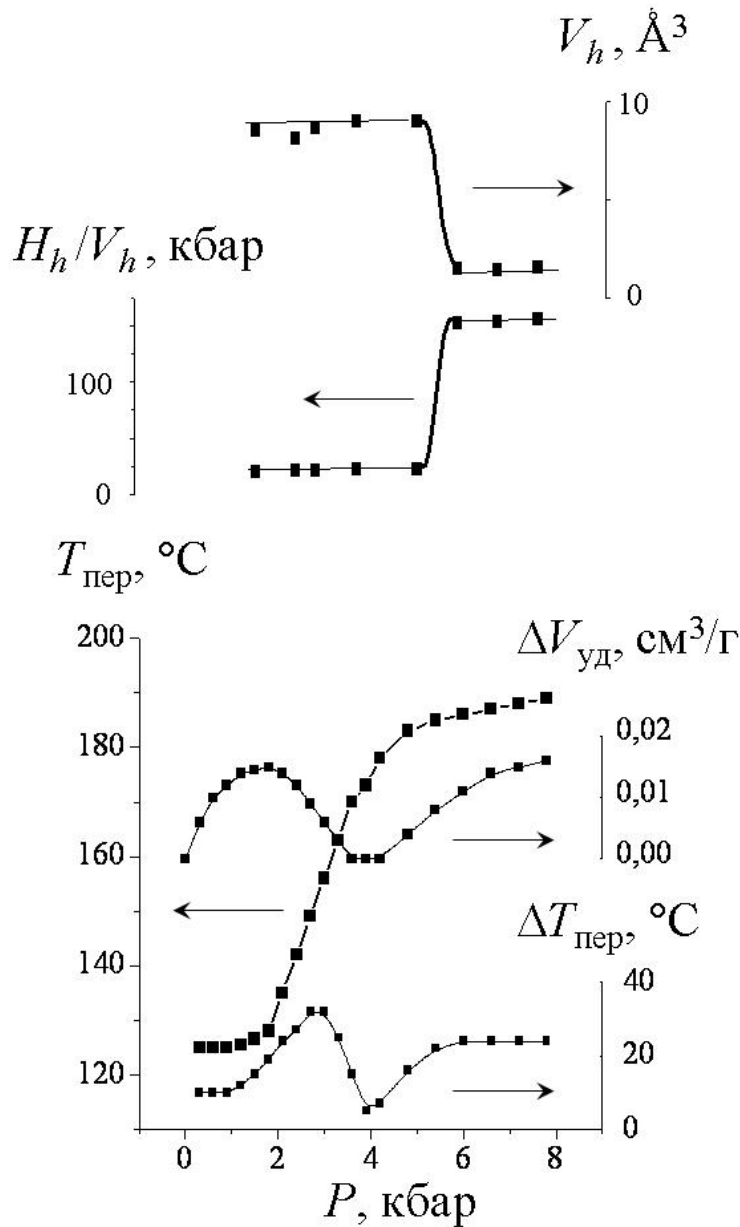
их отношение $\frac{H_h}{V_h}$ представляет собой плотность энергии когезии.

Изменение энтропии системы при стекловании оценивали как

$$S = ckf_c \ln f_c,$$

где константа $C \approx 3-5$.

Анализ полученных результатов свидетельствует, что физический переход в ПММА при совместном воздействии температуры и давления, характеризуется следующими закономерностями:



- монотонным снижением $\Delta\alpha T_{\text{пер}}$, $f_{\text{пер}}$ и S и увеличением H_h с ростом давления;
- экстремальной барической зависимостью $\Delta V_{\text{уд}}$ и $\Delta T_{\text{пер}}$ (рис. 3.14);
- барической зависимостью $T_{\text{пер}}$ (рис. 3.14);
- резким изменением $\frac{H_h}{V_h}$ и V_h (рис. 3.14).

Рис. 3.14.

Барические зависимости

- температуры перехода $T_{\text{пер}}$,
- ширины перехода $\Delta T_{\text{пер}}$,
- скачка удельного объема при переходе $\Delta V_{\text{уд}}$,
- объема флуктуационной дырки V_h ,
- плотности энергии когезии $\frac{H_h}{V_h}$

Для наглядности наблюдаемого сложного термомеханического поведения для каждой точки барической зависимости $T_{\text{пер}}$ (рис. 3.14) оценивали деформацию полимера $\varepsilon = \frac{\Delta V}{V_0}$,

где V_0 — исходный объем образца.

Результаты такой оценки приведены на рис. 3.15.

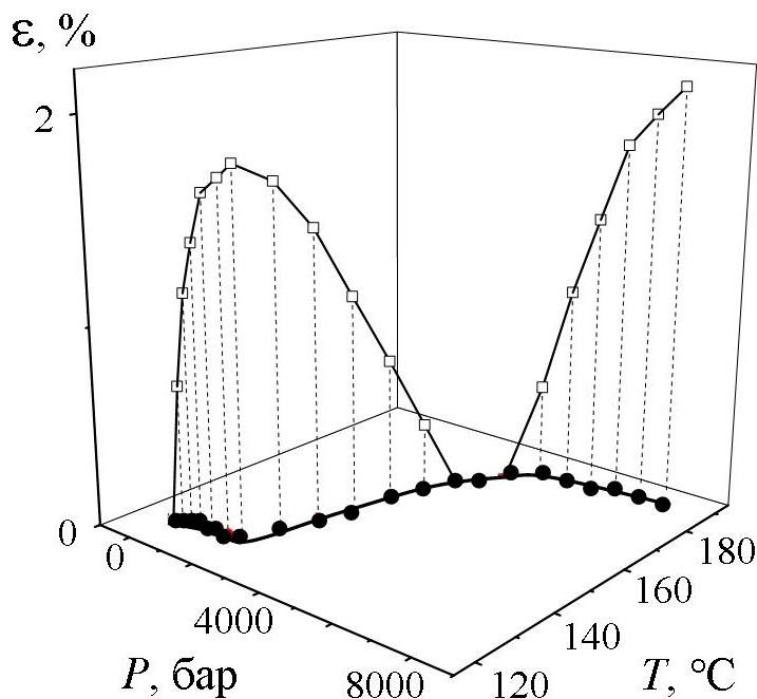


Рис. 3.15.
Деформация ε
полиметилметакрилата в
каждой точке барической
зависимости $T_{\text{пер}}$,
расположенной в
плоскости xu диаграммы

Начнем анализ массива полученных данных с обсуждения зависимости $T_{\text{пер}} = f(P)$ (рис. 3.14), на которой следует выделить следующие три области давлений.

1. 1 – 1000 бар, где $T_{\text{пер}}$ не зависит от давления и соответствует температуре стеклования ПММА ($\approx 120^\circ\text{C}$) при атмосферном давлении;
2. 1200 – 4200 бар, в которой $dT_{\text{пер}}/dP = 0.02$ град/бар, что соответствует известной барической зависимости температуры стеклования ПММА [77];
3. свыше 5000 бар, для которой $dT_{\text{пер}}/dP = 0.003$ град/бар.

Очевидно, что при давлениях, не превышающих ~ 4000 бар, наблюдаемый переход связан со стеклованием полимера. Природа перехода при давлениях выше 5000 бар будет обсуждена ниже. Отметим лишь, что при давлениях 4000 - 5000 бар наблюдается скачкообразное уменьшение объема

флуктуационной дырки V_h и увеличение плотности энергии когезии $\frac{H_h}{V_h}$

(рис. 3.14). При этом происходит обнуление деформационных характеристик полимера – $\Delta V_{\text{уд}}$ (рис. 3.14) и ε (рис. 3.15). Для пояснения наблюдаемых эффектов привлечем упомянутую выше структурную модель аморфного полимера (рис. 3.1), основанную на существовании в аморфном полимере плотноупакованных λ -структур (кластеров), диспергированных в рыхло упакованной матрице с избытком свободного объема.

Сжатие полимерного тела в интервале давлений 1 – 1000 бар протекает за счет деформирования межкластерных структурных областей. Это закономерно сопровождается заметным уменьшением свободного объема, что, однако, не влияет на $T_{\text{пер}}$, ассоциируемую с температурой стеклования полимера (рис. 3.14).

При увеличении давления до ~ 4000 бар в деформацию вовлекаются кластеры, уменьшение свободного объема в которых приводит к резкому росту $T_{\text{пер}}$, то есть T_c полимера. При давлениях выше 5000 бар сжатие материала обусловлено деформированием плотноупакованных микрообластей, и влияние давления на $T_{\text{пер}}$ выражено слабо.

Экстремальный характер барических зависимостей $\Delta V_{\text{уд}}$, $\Delta T_{\text{пер}}$ (рис. 3.14) и ε (рис. 3.15) может быть объяснен со следующих позиций. С учетом квазиравновесного характера сжатия при данных давлении и температуре макроскопическая деформация полимера определяется деформацией определенных структурных микрообластей. Увеличение давления или температуры определяет механическую или термическую активацию более плотноупакованных структурных уровней, обеспечивая их вовлечение в деформирование. С этих позиций указанные параметры содержат информацию о спектре структурных уровней, которые могут быть активированы, т.е. вовлечены в деформацию при данных условиях нагружения. Этот деформационный процесс заканчивается, когда внешнее давление компенсируется термическим расширением полимера.

При давлениях до 2000 – 3000 бар рост величин $\Delta V_{\text{уд}}$, $\Delta T_{\text{пер}}$ и ε при увеличении давления свидетельствует о вовлечении в деформирование более плотно упакованных структурных уровней. По мере исчерпания данных структурных уровней наблюдается уменьшение этих характеристик по мере повышения давления. При достижении давления ~ 4000 бар свободный объем в кластерах в значительной мере исчерпан, и полимер уплотнен до состояния наиболее плотноупакованных λ -структур.

При данном давлении внешней нагрузки недостаточно для деформации плотноупакованной структуры, о чем свидетельствует стремление к нулю отмеченных деформационных параметров – $\Delta V_{\text{уд}}$, $\Delta T_{\text{пер}}$ и ε . Дальнейшая деформация требует увеличения давления выше 4000 бар, но при $P > 5000 - 6000$ бар влияние давления на $\Delta V_{\text{уд}}$, $\Delta T_{\text{пер}}$ и ε заметно снижается (рис. 3.14 и 3.15). Заметим, что аналогичное снижение наблюдается также для величин $\Delta \alpha T_{\text{пер}}$ и $f_{\text{пер}}$.

Полученные корреляции позволяют предположить, что при давлении выше 5000 бар достигается максимальное уплотнение полимера до состояния с плотностью энергии когезии, превышающей практически на порядок таковую для полимера, сжатого меньшими давлениями (рис. 3.14). Переход, наблюдаемый в этой области давлений, требует образования флуктуационной дырки с размером, практически на порядок меньшим, чем соответствующий расстекловыванию полимера (рис. 3.14). В связи с этим, указанный переход, видимо, не связан со стеклованием полимера, а является переходом типа «стекло – стекло».

* * *

Таким образом, в широком интервале температур и давлений особенности термомеханического поведения аморфных полимеров связаны с наличием двух переходов, которые хорошо разрешаются при обработке P – V – T диаграмм в терминах изменения удельного объема $V_{\text{уд}}$ в результате одновременного повышения температуры и давления (рис. 3.11).

Первый переход, наблюдаемый при низких значениях температуры и давления, обусловлен стеклованием полимера, а второй при более высоких величинах P и T представляет собой переход «стекло – стекло». Подобное

поведение может быть интерпретировано с позиций структурной неоднородности аморфного полимерного тела и определяется микродеформационными процессами в локальных структурных областях.

В заключение отметим, что пластификация полимера приводит к заметному увеличению $\Delta T_{\text{пер}}$ и $\Delta V_{\text{уд}}$. Подобные изменения связаны с ростом структурной гетерогенности полимера при пластификации, что согласуется с негомогенным распределением пластификатора между структурными уровнями с различной плотностью упаковки. Сшивание полимера сопровождается полным вырождением скачка удельного объема при переходе, что свидетельствует о гомогенизации структуры полимера в результате сшивки.

3.3.2. Всестороннее сжатие порошков термопластичных полимеров

Прежде всего, интерес к термомеханике порошкообразных полимеров связан с тем, что переработка термопластов методами экструзии, литья, штамповки, прокатки и т.д. включает те или иные варианты температурно-силового воздействия на данные полимерные системы /78 – 83/. Конечные свойства полученного материала в значительной степени определяются спецификой протекающих при этом деформационных и релаксационных процессов, а также степенью их завершенности.

В связи с этим, в данном разделе рассмотрены особенности монолитизации полимерных порошков. Такие системы являются удобной моделью для изучения всей гаммы термомеханических процессов в полимерном теле, позволяющей в едином эксперименте осуществлять деформации одноосного сжатия и растяжения, сдвига и всестороннего сжатия.

Монолитизацию полимерных порошков с размером частиц, не превышающим 0.25 мм, проводили в пресс-форме с диаметром 10 мм и высотой 20 мм, используя два режима /29/:

режим «P–T», который включал следующие шаги:

1. сжатие в пресс-форме порошкообразного полимера при комнатной температуре со скоростью 0.1 мм/мин до давления монолитизации P_M ;
2. нагрев сжатого образца до тестовой температуры монолитизации T_M ;
3. выдержка образца при данных P_M и T_M в течение 15 мин;
4. охлаждение образца до комнатной температуры;
5. освобождение из пресс-формы.

режим «T–P», для которого пошаговая процедура включала:

1. нагрев порошкообразного полимера в пресс-форме до T_M ;
2. сжатие в пресс-форме нагретого образца со скоростью 0.1 мм/мин до определенной величины давления P_M ;
3. выдержка образца при данных P_M и T_M в течение 15 мин;
4. охлаждение образца до комнатной температуры;
5. освобождение из пресс-формы.

Глубину монолитизации оценивали по прозрачности образцов, освобожденных из пресс-формы при комнатной температуре. Точность оценки параметра «температура – давление», при котором наблюдается переход от непрозрачности к прозрачности, составляла 5 – 7 %.

Ниже приведены основные результаты, касающиеся монолитизации полимерных порошков в двух использованных режимах /18, 19, 84/.

На основании визуальной оценки прозрачности образцов, полученных при различном сочетании давления и температуры, строили диаграммы монолитизации порошков термопластов в координатах $\lg P_m = f(T_m)$. В качестве примера на рис. 3.16 приведена подобная диаграмму для образцов промышленного полиметилметакрилата. Влияние химической структуры полимера, а также химической (сшивание) и физикохимической (пластификация) модификации материала на вид данных зависимостей рассмотрено ниже.

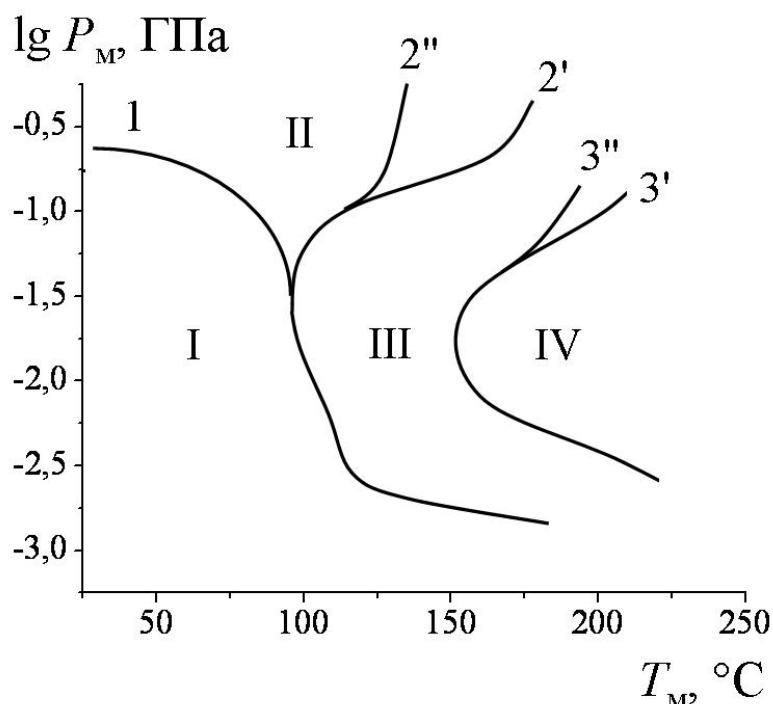


Рис. 3.16.
Диаграмма монолитизации порошков полиметилметакрилата.
2' и 3' – режим « $P-T$ ».
2'' и 3'' – режим « $T-P$ »

В независимости от выбранного режима температурно-силового воздействия диаграмма монолитизации характеризуется наличием четырех областей (I – IV), в пределах которых формируются образцы с различными физическими свойствами.

При этом

- кривая 1 отделяет область I от области II;
- кривые 2 – область III от областей I и II;
- кривые 3 – область IV от области III.

Переход от режима « $P-T$ » (нагрев предварительно сжатого образца) к режиму « $T-P$ » (сжатие предварительно нагретого образца) качественно не меняет картину монолитизации. Количественное различие между указанными случаями заключается в том, что в режиме « $T-P$ » верхние ветви кривых 2 и 3, ограничивающих области монолитизации III и IV, сдвинуты в сторону более низких температур. Наблюдаемая разница имеет релаксационную природу – при увеличении скорости сжатия верхние части кривых 2'' и 3'' (режим « $T-P$ ») стремятся к кривым 2' и 3' (режим « $P-T$ ») (рис. 3.16).

Детальный анализ термомеханических процессов, обуславливающих и сопровождающих монолитизацию, приведен в монографии [18]. Здесь же остановимся на основных заключениях, касающихся деформационно-релаксационных механизмов и структурных особенностей процесса.

Прежде всего проведем сравнительный анализ физико-механического поведения образцов в различных P – T областях (рис. 3.16).

Область I.

При данном сочетании давления и температуры сжатие порошкообразной системы достигается лишь за счет упругих деформаций частиц исходного порошка, мгновенно релаксирующих при разгрузке. Очевидно, что при этом не происходит взаимодиффузия вещества через границы раздела между частицами, и, как результат, монолитизация не достигается.

Область II.

В этих условиях порошкообразный полимер подвержен пластическим или вынужденно-эластическим деформациям. Монолитизация системы происходит за счет механически активированного переноса сегментов через границы раздела между частицами порошка. Подобный «псевдомонолит» сохраняет стабильность лишь при достаточно низких температурах, много ниже температуры стеклования T_c полимера. Прогрев образца в интервале температур $T < T_c$ сопровождается низкотемпературной релаксацией [18], возвратом деформированных макромолекулярных клубков в исходное состояние, восстановлением границ раздела и потерей монолитности. Отметим, что в этой ситуации немаловажную роль играют внутренние напряжения, накопленные в полимере в процессе всесторонней деформации.

Область III.

В данном P – T режиме деформация порошка протекает по механизму высокоэластичности за счет диффузии сегментов через границы раздела частиц. Полученный таким образом монолитный образец стабилен неограниченное время при $T < T_c$. Однако при нагреве до температуры стеклования и выше происходит термическая активация сегментальной подвижности, результирующая релаксация высокоэластической деформации, обусловленная возвратом деформированных клубков в исходное состояние, и нарушение плотного контакта частиц при полной потере монолитности.

Область IV.

В этой области диаграммы монолитизации деформирование порошка обусловлено вязким течением макромолекулярных клубков через границы раздела частиц. Такие деформации необратимы, в результате чего формируются истинные монолиты, стабильные во всем эксплуатационном интервале температур.

Таким образом, природа и механизм деформационных и релаксационных процессов, протекающих в областях I – IV диаграммы P – T (рис. 3.16) резко различаются между собой. Эти различия оказывают решающее влияние на последующее поведение образцов, сформованных при том или ином варианте температурно-силового воздействия. В связи с этим, возникает вопрос о физическом смысле кривых 1 – 3 (рис. 3.16), разграничивающих указанные P – T интервалы. Для решения этой проблемы рассмотрим более подробно диаграммы монолитизации, полученные при использовании « P – T » и « T – P » режимов всестороннего сжатия.

* * *

Анализ результатов термостимулированной релаксации образцов ПММА, сформованных в областях I – IV, /18/ позволяет следующим образом детализировать « P – T » диаграмму (рис. 3.17).

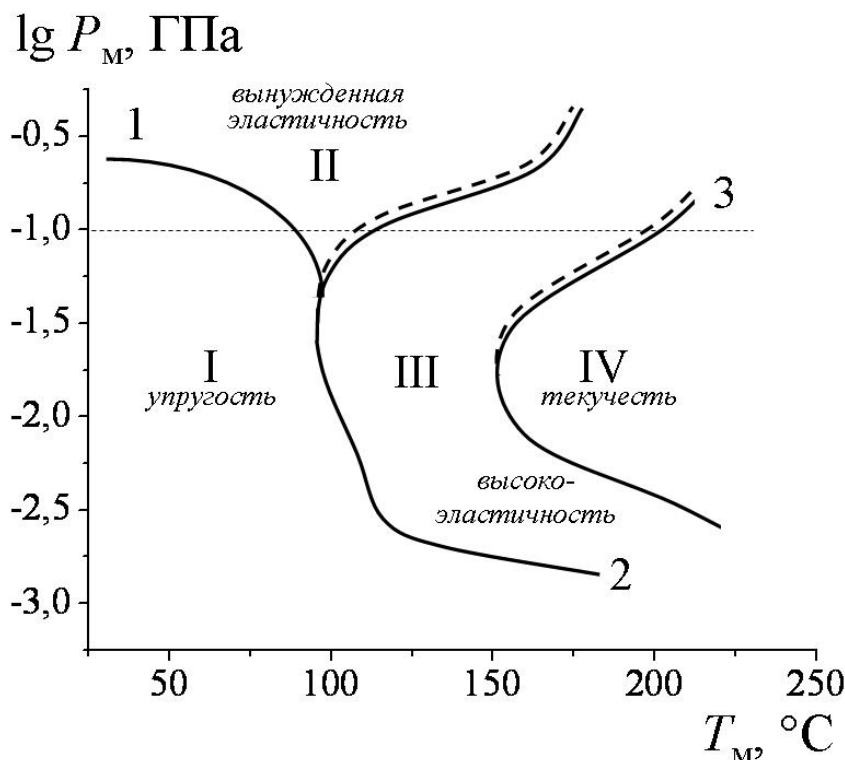


Рис. 3.17.
Детализированная диаграмма монолитизации порошков полиметилметакрилата в режиме « P – T ».
Пояснения в тексте

При выбранном давлении монолитизации, например, $P_m = 0.1$ ГПа (рис. 3.17) увеличение температуры монолитизации T_m определяет

- переход из области I в область II, т.е. переход от упругих к вынужденно-эластическим деформациям. С этих позиций кривая 1 является температурной зависимостью предела вынужденной эластичности порошкообразного полимерного стекла;
- переход из области II в область III, т.е. переход от вынужденно-эластических к высокоэластическим деформациям. С этой точки зрения, выделенная пунктиром верхняя часть кривой 2 имеет смысл барической зависимости температуры стеклования;
- переход из области III в область IV, т.е. переход от высокоэластических деформаций к деформациям вязкого течения. Здесь выделенная пунктиром верхняя часть кривой 3 представляет собой барическую зависимость температуры текучести.

При формировании порошкообразного полимера в режиме « T – P » примечателен сам факт существования верхних ветвей кривых 2 и 3. Казалось бы, что увеличение давления, приложенного к порошкообразному полимеру при температурах выше температуры стеклования, должно в любом случае способствовать монолитизации системы. Этому соображению, однако, противоречат приведенные выше экспериментальные данные. Проясним

ситуацию, рассмотрев детализированную диаграмму монолитизации в режиме « T – P » (рис. 3.18).

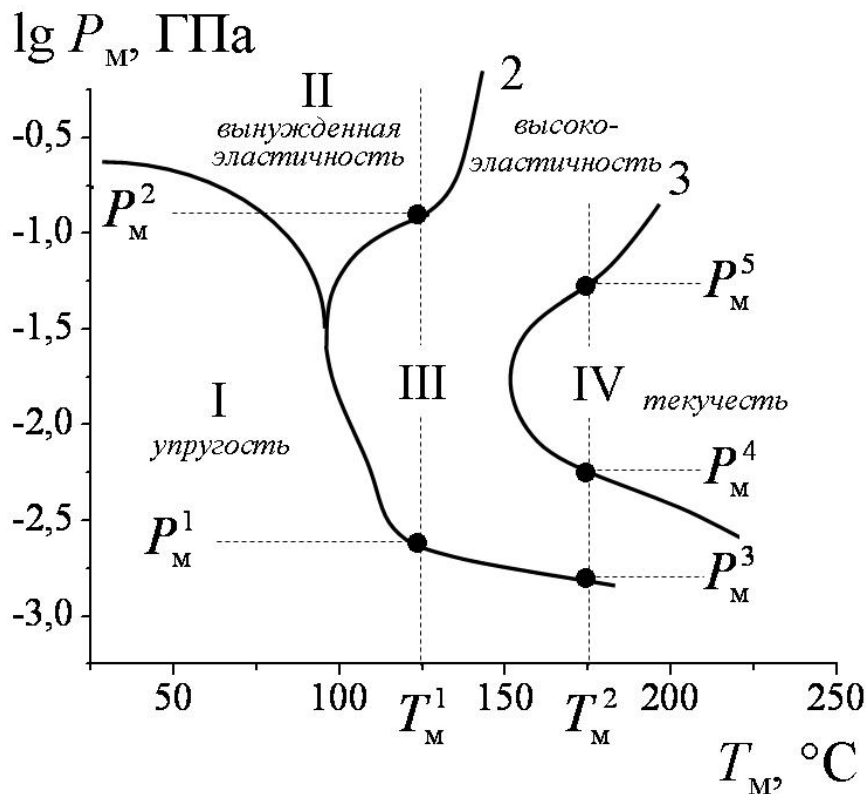


Рис. 3.18.
Детализированная диаграмма монолитизации порошков
полиметилметакрилата в режиме « T – P ».
Пояснение в тексте

При температуре монолитизации $T_M > T_c$ (~100 – 110°C) исходный порошкообразный полимер находится в высокоэластическом состоянии.

Сжатие каучукоподобного порошка давлением $P_M < P_M^1$ (область I) сопровождается упругой и обратимой деформацией частиц и не приводит к получению монолитных образцов.

В интервале давлений $P_M^1 < P_M < P_M^2$ (область III) термически активированная сегментальная подвижность обеспечивает монолитизацию системы за счет диффузии сегментов через границы раздела между частицами порошка по механизму высокоэластической деформации. Как отмечено выше, в этой области температур и давления могут быть сформованы образцы, сохраняющие монолитность до T_c полимера.

Сжатие порошка давлениями, превышающими величину P_M^2 ($P_M > P_M^2$), (область II) приводит к значительному уплотнению системы, снижению доли свободного объема и, как результат, к стеклованию полимера. Деформация подобных механически застеклованных полимерных систем идет по механизму вынужденной эластичности, а их монолитизация протекает путем механически активированного переноса сегментов через границы раздела частиц. Повторим, что полученные таким образом образцы теряют монолитность уже при температурах много ниже T_c полимера вследствие

низкотемпературной релаксации вынужденно-эластической (пластической) деформации.

При температуре монолитизации $T_M^2 > T_M^1$ сжатие порошка в интервалах давлений $P_M < P_M^3$ (область I) и $P_M^3 < P_M < P_M^4$ (область III) описывается теми закономерностями, что и предыдущий случай.

Давления, лежащие в пределах $P_M^4 < P_M < P_M^5$, (область IV) вызывают необратимую деформацию течения и обеспечивают монолитизацию порошка за счет диффузии макромолекулярных клубков через границы раздела между частицами. Это обуславливает формирование истинных монолитов, стабильных при любых температурах эксплуатации.

При давлениях $P_M > P_M^5$ доля свободного объема уменьшается, что препятствует крупномасштабным перемещениям макромолекулярных клубков. Это определяет переход к высокоэластическим деформациям, характерным для области III.

* * *

Как в случае режима « $P-T$ », так и в случае режима « $T-P$ » **факторы, определяющие положение областей монолитизации и разграничивающих их кривых**, сводятся к следующим:

1. пластификация материала;
2. химическая структура полимера;
3. межмолекулярное сшивание.

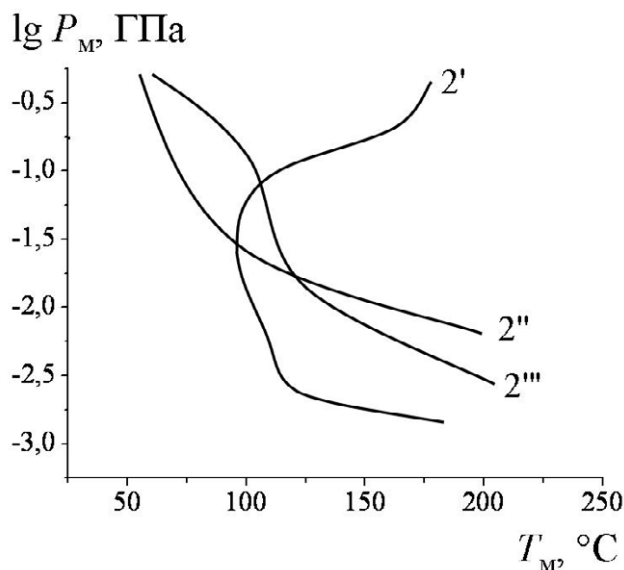
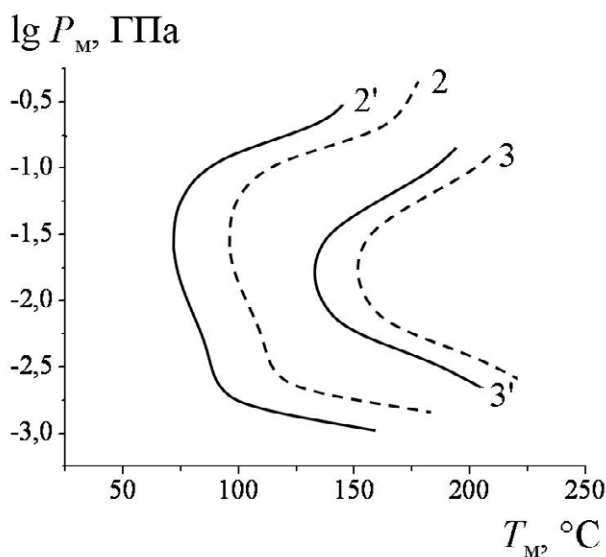


Рис. 3.19.

Кривые 2 и 3 (пунктирные линии) – полиметилметакрилат. Кривые 2' и 3' (сплошные линии) – полиметилметакрилат, пластифицированный дибутилфталатом (9 масс.%).

Рис. 3.20.

Кривые 2, определяющие положение области монолитизации III, для полиметилметакрилата (2'), полиметакриловой кислоты (2'') и полиакрилонитрила (2''')

Пластификация полимера приводит к сдвигу кривых 2 и 3, определяющих положение областей монолитизации III и IV, соответственно, в сторону более низких температур, практически не меняя их профиль (рис. 3.19).

Увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия при переходе от полиметилметакрилата к полярным полимерам – полиметакриловой кислоте и полиакрилонитрилу – сопровождается вырождением верхней ветви кривой 2 (рис. 3.20).

Для полярных полимеров, например, для полиакрилонитрила верхняя ветвь появляется при дозированном снижении энергии межмолекулярного взаимодействия за счет пластификации дибутилфталатом или сополимеризации с винилацетатом (рис. 3.21, кривые 2'' и 2''', соответственно). Аналогичный результат наблюдается при сополимеризации метакриловой кислоты с метилметакрилатом.

Сшивание полиметилметакрилата диметакрилатом этиленгликоля приводит к смещению кривой 2 в область более высоких температур, вырождению области III (рис. 3.22) и полному исчезновению области IV.

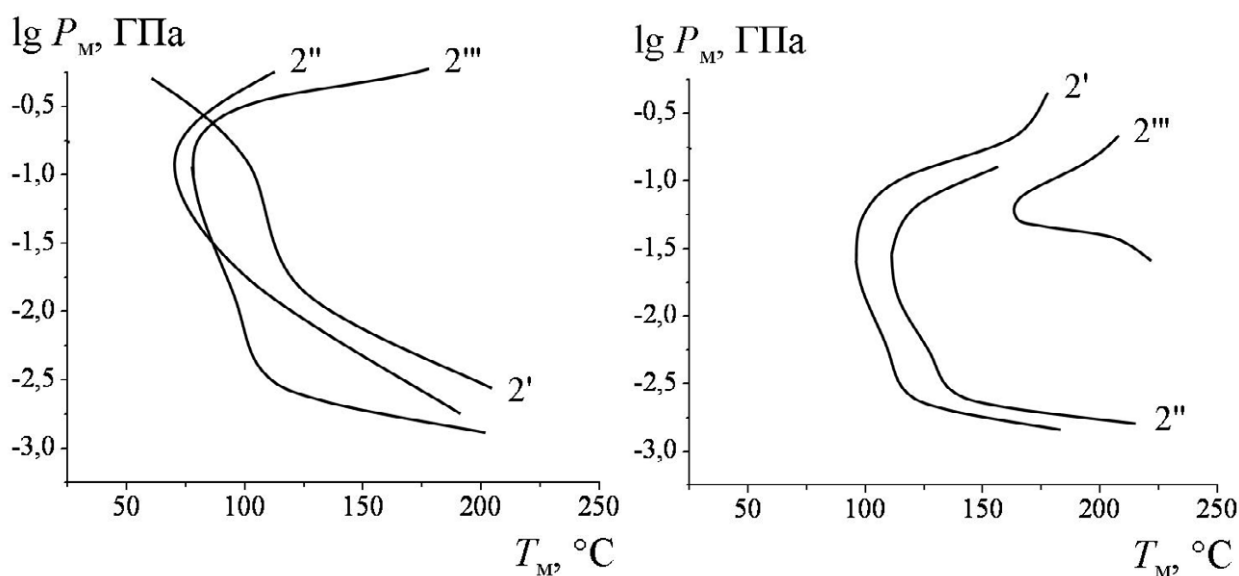


Рис. 3.21.

Кривые 2 для полиакрилонитрила (2'), полиакрилонитрила, пластифицированного дибутилфталатом (9 масс.%) (2'') и сополимера акрилонитрил/винилацетат (85/15) (2''')

Рис. 3.22.

Кривые 2 для полиметилметакрилата (2') и полиметилметакрилата, сшитого диметакрилатом этиленгликолем. Концентрация сшивателя: 1.5 (2'') и 8 мол.% (2''')

ГЛАВА 4.

Полукристаллические полимеры

Кристаллическое фазовое состояние твердого тела характеризуется трехмерным дальним порядком, заданным кристаллической решеткой. Количественные подходы для описания данного фазового состояния хорошо развиты в терминах кристаллохимии низкомолекулярных тел и сводятся к следующим основным положениям [6, 23, 24].

Во-первых, основным элементом кристаллической решетки является элементарная ячейка, параметры которой задают три некопланарных вектора $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ и три угла между ними α, β, γ . В зависимости от природы вещества узлами кристаллической решетки служат молекулы, атомы или ионы.

Во-вторых, в зависимости от соотношения указанных векторов и углов различают семь типов кристаллической решетки:

1. кубическая,
2. тетрагональная,
3. гексагональная,
4. ромбическая (орторомбическая),
5. ромбоэдрическая (тригональная),
6. моноклинная,
7. триклинная.

В-третьих, для кристаллических тел характерен полиморфизм – одно и то же вещество может кристаллизоваться с образованием различных типов кристаллической решетки в зависимости от условий кристаллизации и внешнего температурно-силового воздействия. Иными словами, помимо основных фазовых переходов, связанных с кристаллизацией и плавлением вещества, для кристаллов наблюдается спектр полиморфных структурных превращений, определяющих формирование физико-механического поведения данного класса материалов.

4.1. Особенности кристаллического состояния полимеров

В общем случае, к кристаллическим полимерам могут быть приложены все отмеченные выше положения кристаллохимии. Однако и формирование кристаллической структуры, и ее количественные параметры имеют для полимеров ряд специфических черт, анализ которых приведен ниже.

Прежде всего, отметим, что полимеры кристаллизуются только с формированием шести типов кристаллической решетки – кубическая решетка для полимерных кристаллов не наблюдается.

Другая очевидная особенность кристаллических полимеров связана с тем, что длина макромолекулы намного превосходит размеры элементарной ячейки. В связи с этим, индивидуальная макромолекула принимает участие в формировании большого количества элементарных ячеек, в узлах которых находятся определенные атомные группы основной полимерной цепи. Поясним эту ситуацию на примере кристаллической структуры полиэтилена (рис. 4.1).

Макромолекулы полиэтилена в низкоэнергетической вытянутой *транс*-конформации кристаллизуются с образованием ромбической элементарной ячейки с размером $0,742 \times 0,495 \times 0,254 \text{ нм}^3$, узлы которой образуют $-\text{CH}_2-$ группы полимера.

Ось макромолекулы совпадает с вектором \vec{C} , а атомы водорода лежат в плоскостях, параллельных плоскости *ab*. Такая элементарная ячейка построена с участием пяти макромолекул: четыре из них образуют углы ячейки, а пятая находится в центре.

Эта особенность приводит к тому, что вдоль оси *C* элементарные ячейки образуют кооперативную систему, стабилизированную ковалентными связями указанных цепей полимера.

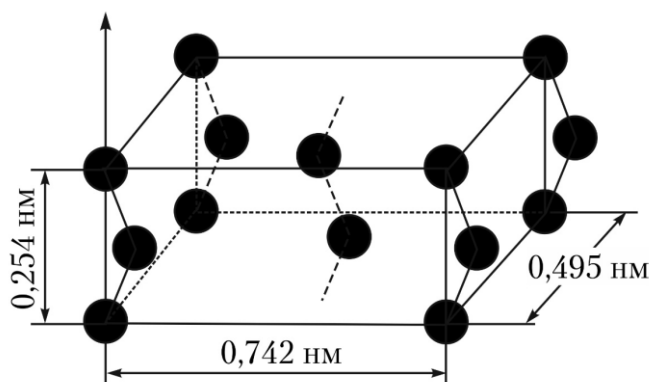


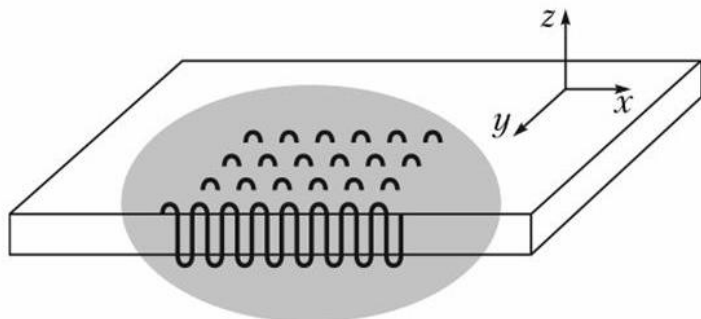
Рис. 4.1.
Схематическое изображение
элементарной ячейки полиэтилена:
черные кружки – группы $-\text{CH}_2-$
полимера;
↑ – направление оси макромолекулы

При этом для большинства кристаллических полимеров коэффициенты молекулярной упаковки (отношение собственного объема звеньев макромолекулы, входящих в элементарную ячейку, к полному объему элементарной ячейки) лежат в интервале $0,62 \div 0,67$ и близки к коэффициентам упаковки кристаллов низкомолекулярных органических веществ.

Для кристаллического полимера с фиксированным типом кристаллической решетки возможно образование большого количества различных надмолекулярных структур.

Образование монокристаллов характерно лишь для ограниченного круга полимеров, например, для полиэтилена, закристаллизованного из разбавленного раствора. В этих условиях образуются пластинчатые кристаллы (ламели) с размерами по плоскости от единиц до десятков микрон и толщиной порядка десятка нанометров.

Длина индивидуальной макромолекулы превышает толщину ламели в десятки – сотни раз. В связи с этим, упаковка макромолекул в ламель осуществляется за счет складывания полимерных цепей. Схематическое строение ламели показано на рис. 4.2 (выделенная область). Вдоль оси z направлена ось макромолекулы в складчатой конформации, а на плоскости xy располагаются складки всех цепей, образующих ламель. Толщина ламели и,



соответственно, длина складки зависит от выбора растворителя и температуры кристаллизации. Так, для полиэтилена, увеличение температуры кристаллизации от 50 до 90°C приводит к росту толщины ламели от 9 до 15 нм.

Рис. 4.2.
Схематическое изображение структуры ламели

Повышение концентрации раствора и скорости кристаллизации сопровождается формированием более сложных террасоподобных надмолекулярных структур, построенных путем наложения множества ламелей друг на друга. При увеличении скорости испарения растворителя образуются фибриллярные кристаллы с высоким отношением длины к толщине. Эти кристаллы могут рассматриваться как вырожденные ламели, когда кристаллизация идет не в плоскости, а в одном направлении. Кристаллизация в переохлажденных растворах приводит к образованию дендритных кристаллов.

Общей особенностью кристаллизации полимеров является тот факт, что отдельная макромолекулярная цепь принимает участие в формировании нескольких индивидуальных кристаллов, которые для полимеров носят название кристаллиты, и межкристаллитных аморфных областей. Фрагменты макромолекул, образующих аморфные межкристаллитные прослойки, называют проходными цепями. Следовательно, за исключением монокристаллов, надмолекулярная структура полимеров характеризуется сосуществованием взаимосвязанных кристаллических и аморфных областей или фаз. Такие полимеры называют полукристаллическими.

Для кристаллитов ламелярного типа вариант подобной структуры схематически представлен на рис. 4.3.

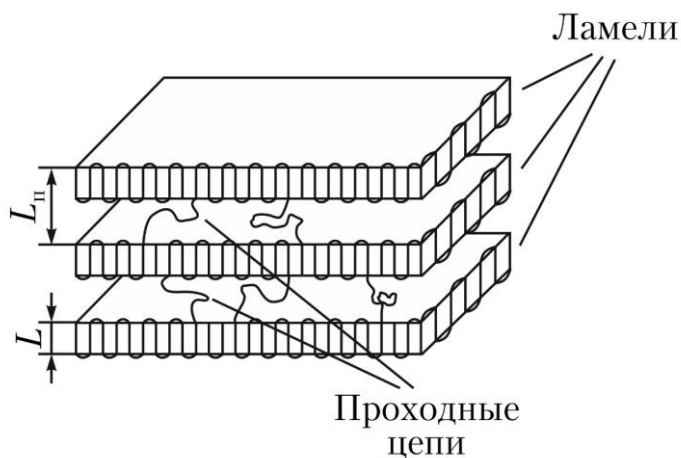


Рис. 4.3.
Схематическое представление структуры полукристаллического полимера

Количественно параметры структуры полукристаллического полимера описывают размером кристаллита или для случая, показанного на рис. 4.3, толщиной ламели (длиной складки) L , а также величиной большого периода L_n , который включает ламель и прилегающую аморфную прослойку.

В процессе кристаллизации из концентрированных растворов и расплавов наиболее часто образуются сферолиты.

Размер сферолитов достигает тысяч микрон, и они хорошо различимы при использовании оптической микроскопии. Сферолиты построены из набора кристаллических ламелей, растущих из единого центра кристаллизации и образующих радиус сферолита (рис. 4.4). Ламели, составляющие радиус



сферолита, разделены аморфными областями с участием проходных цепей. В радиальных сферолитах радиусы образованы планарными ламелями. В ряде случаев, при кристаллизации происходит закручивание ламелей с формированием спиралевидных структур. Сферолиты со спиральными радиусами называют кольцевыми.

Рис. 4.4.
Схематическое изображение структуры сферолита

* * *

В контексте настоящего исследования для дальнейшего обсуждения термомеханического поведения полукристаллических полимеров наиболее существенной структурной особенностью этого класса материалов является сосуществование кристаллической и аморфной фаз.

При кристаллизации одна и та же макромолекула участвует в формировании нескольких кристаллических областей (кристаллитов). Отрезки цепей, соединяющие кристаллиты, (проходные цепи) образуют аморфные прослойки. Таким образом, в отличие от поликристаллических низкомолекулярных тел, например, металлов для полукристаллических полимеров характерна кооперативная взаимосвязь кристаллической и аморфной фаз. Любое температурно-силовое возмущение аморфных областей затрагивает кристаллиты и наоборот. Это диктует ряд отличительных физико-механических и релаксационных свойств данного класса веществ и материалов, некоторые из которых обсуждены ниже.

Для количественной оценки сосуществования кристаллической и аморфной фаз в полукристаллическом полимере используют степень кристалличности, которая представляет собой массовую или объемную долю кристаллической фазы:

$$\chi = \frac{m_{\text{кр}}}{m} = \frac{\rho_{\text{кр}} V_{\text{кр}}}{\rho V},$$

где m и $m_{\text{кр}}$ — масса образца и его кристаллической фазы; ρ и $\rho_{\text{кр}}$ — плотность образца и его кристаллической фазы; V и $V_{\text{кр}}$ — объем образца и его кристаллической фазы.

Экспериментально степень кристалличности определяют с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопии и т.д.

4.2. Статический термомеханический анализ полукристаллических полимеров

Как отмечено выше, макроскопическое физико-механическое поведение полукристаллических полимеров определяется сосуществованием аморфной и кристаллической фаз, составляющих данные материалы. Кристаллическая фаза характеризуется температурой плавления $T_{\text{пл}}$, а аморфная фаза – температурами стеклования $T_{\text{с}}$ и текучести $T_{\text{т}}$. При этом температура стеклования и температура плавления являются характеристическими температурами, зависящими от химической структуры полимера. Взаимосвязь этих температур диктуется эмпирическим правилом «двух третей», согласно которому $\frac{T_{\text{с}}}{T_{\text{пл}}} \approx \frac{2}{3}$. Иными словами, температура

стеклования всегда меньше температуры плавления. Температура текучести не является характеристической температурой полимера и может сильно меняться в зависимости от его молекулярной массы. В связи с этим, возможны два варианта соотношения температур плавления и текучести

Для полимеров с умеренными молекулярными массами температура текучести не превышает температуру плавления – $T_{\text{т}} < T_{\text{пл}}$. Для таких образцов типичная термомеханическая кривая приведена на рис. 4.5а.

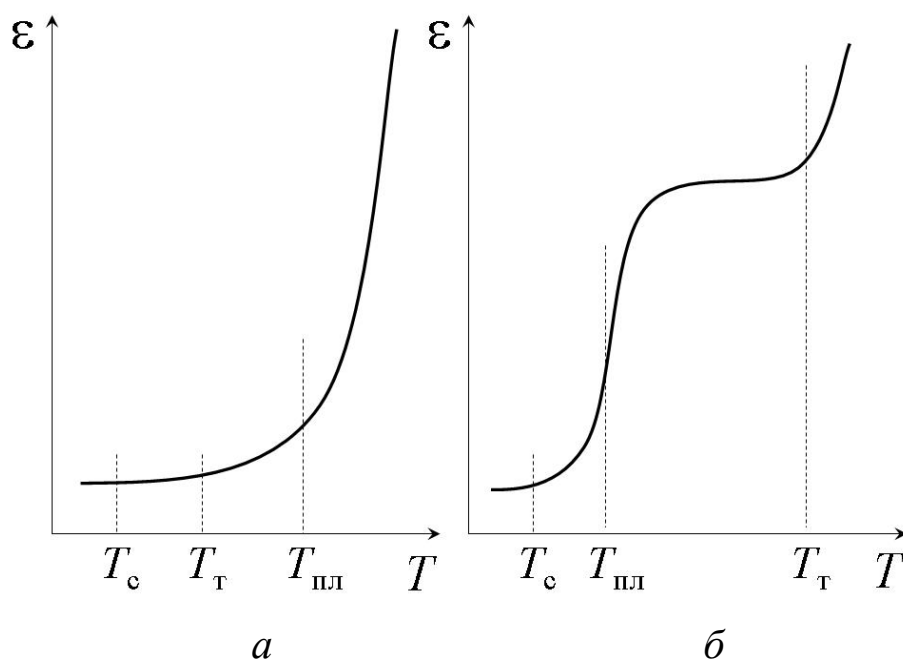


Рис. 4.5.

Термомеханические кривые полукристаллического полимера при $T_{\text{т}} < T_{\text{пл}}$ (а) и $T_{\text{т}} > T_{\text{пл}}$ (б)

При температурах стеклования и текучести аморфная фаза полимера переходит из стеклообразного в высокоэластическое и затем в вязкотекучее состояние. Макроскопический механический отклик материала при этом практически не меняется, так как кристаллиты, выполняющие роль физических узлов, препятствуют реализации сегментальной и молекулярной подвижности проходных цепей. Следовательно, в этом интервале температур

термомеханическое поведение полукристаллического полимера целиком определяется кристаллической фазой независимо от состояния аморфной. При $T_{пл}$ происходит плавление кристаллической фазы и переход образца в аморфное вязкотекучее состояние.

Для полимеров с высокой молекулярной массой температура текучести может быть значительно выше температуры плавления – $T_T > T_{пл}$ (рис. 4.5б). В этом случае плавление полимера, сопровождающееся переходом полукристаллического образца в аморфное фазовое состояние, происходит в интервале температур между T_c и T_T . В результате при $T_{пл}$ полимер переходит в высокоэластическое состояние, а затем при T_T – в вязкотекучее.

4.3. Релаксационные переходы в полукристаллических полимерах

В предыдущем разделе рассмотрен макроскопический отклик полукристаллического полимера в условиях статического температурно-силового воздействия. Полученные результаты позволяют прогнозировать эксплуатационное поведение материала в зависимости, по сути дела, только от единственного его параметра, а именно от соотношения температур плавления и текучести, которое, в свою очередь, определяется молекулярной массой полимера. При этом остается открытым вопрос о механизме и природе наблюдаемых эффектов, элементарных носителях деформации и т.п. Для более глубокого понимания структурно-механической картины рассмотрим основные закономерности молекулярной динамики полукристаллических полимеров.

Структура данного класса материалов (см. раздел 4.1) более сложна и регулярна по сравнению со структурой аморфных образцов (см. Главу 3) и может быть количественно охарактеризована с использованием ряда экспериментальных методик, в первую очередь, рентгеноструктурного анализа. На первый взгляд, наличие жесткой кристаллической фазы должно сопровождаться ограничением различных форм молекулярной и сегментальной подвижности и обеднением релаксационного спектра полимера. На практике, однако, картина в подавляющем большинстве случаев прямо противоположна – количество релаксационных переходов в полукристаллических полимерах по данным различных методов исследования много больше, чем для аморфных полимерных стекол.

Эти результаты связывают /40, 41/ с широким набором релаксирующих кинетических единиц, включающим структурные элементы

- внутри кристаллитов;
- в межкристаллитных аморфных областях;
- в межфазном слое на поверхности кристаллитов.

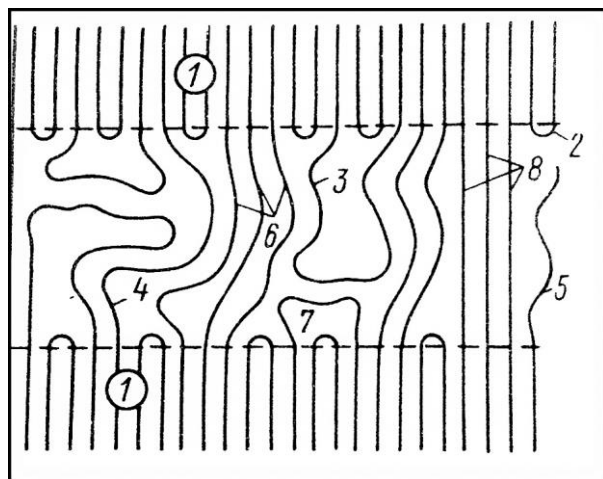
Подчеркнем, что для конкретных материалов вид экспериментально полученных релаксационных спектров зависит не только от химической природы полимера, но и от условий его кристаллизации, температурно-временной предыстории и т.п., что определяет степень кристалличности, морфологию и тонкую структуру кристаллических и аморфных областей конечного продукта. Иными словами, релаксационный спектр специфичен не только для данного полимера, но и для конкретного образца данного полимера. Детальное описание многообразия экспериментальных данных, полученных для широкого круга полукристаллических полимеров, выходит за рамки этой работы. Здесь же на примере полиэтилена рассмотрим лишь

общую картину релаксационного поведения полукристаллического полимера, которая типична и для других представителей этого класса материалов.

Обратимся к тонкой структуре полиэтилена, предложенной в монографии /85/ (рис. 4.6). В рамках данных структурных представлений в полимере выделяют следующий спектр структурных кинетических единиц:

1. участки складок в пределах кристаллических ламелей;
2. регулярные складки с подавленной подвижностью;
3. нерегулярные петли;
4. свернутые проходные цепи;
5. свободные концы макромолекул, выходящие из ламелей;
6. слабоизогнутые проходные цепи;
7. складки, подвижность которых значительно ограничена кристаллитами;
8. полностью выпрямленные проходные цепи, концы которых фиксированы соседними ламелями.

Полуколичественной оценкой подвижности указанных кинетических единиц может служить их степень



свернутости $c = l/h$, где h – расстояние между концами данного элемента, l – его контурная длина. Очевидно, что чем больше c данной структурной единицы, тем при более низкой температуре размораживается ее подвижность.

Рис. 4.6.

**Схематическое изображение тонкой структуры ламелярного полиэтилена /85/.
Пояснения в тексте**

Исследования релаксационных явления в полиэтилене с использованием различных экспериментальных методик (дифференциальная сканирующая калориметрия, динамический механический анализ, ядерный магнитный резонанс и пр.) позволяют выделить в полимере следующие типы релаксационных процессов:

- релаксация I в температурном интервале 140 – 170К;
- релаксация II (240 – 270К);
- релаксация III (300 – 370К);
- релаксация IV (385 – 400К), предшествующая плавлению и наблюдающаяся на 10 – 15° ниже температуры плавления.

Соотнесем указанные типы релаксации с определенными элементами структуры полукристаллического полимера (рис. 4.6).

Прежде всего, оговоримся, что удаление аморфной компоненты полукристаллического полимера, например, путем травления образцов приводит к полному исчезновению пиков, соответствующих релаксации I – III типов /86/. Это позволяет с уверенностью приписать проявление данных релаксационных явлений подвижности структурных единиц в межкристаллитных областях, т.е. элементам 3 – 7 (рис. 4.6).

На основании данных ядерного магнитного резонанса /87/ в аморфных областях ПЭ выделяют следующие группы релаксирующих, кинетических единиц:

- *группа 1*, в состав которой входят относительно выпрямленные цепи, для которых величина степени свернутости s не превышает 1.4;
- *группа 2*, включающая набор структурных единиц с разбросом s в пределах от 1.5 до 4.0.

Отметим, что для межламелярных областей неориентированного ПЭ доля кинетических единиц группы 1 закономерно возрастает с увеличением степени кристалличности полимера.

С точки зрения молекулярной динамики элементы группы 2, в первую очередь, нерегулярные петли (3), свернутые проходные цепи (4) и достаточно длинные свободные концы макромолекул (5) (рис. 4.6) имеют широкий набор конформаций, сопоставимый практически с конформационным набором статистического клубка [87, 88].

Моделирование поведения указанных кинетических единиц в межламелярном пространстве методом Монте-Карло [89] показывает, что их контурные длины могут превышать толщину аморфной прослойки в 1.5 раза. Близкие значения этих величин отмечают также в [41, 86]. Иными словами, линейный размер таких структурных образований сопоставим с длиной гауссовой субцепи и включает несколько десятков мономерных звеньев.

Ввиду этого подвижность элементов группы 2 мало зависит от наличия кристаллитов и проявляется при довольно низких температурах в области релаксации I и II. Природу и механизм этих переходов полагают [41/ аналогичными таковым для β - и α -релаксации аморфных полимеров (см. раздел 3.2). Напомним, что в качестве элементарной кинетической единицы, ответственной за данные переходы рассматривают сегмент макромолекулы, причем β -релаксация (релаксация I) реализуется за счет квазинезависимых, локализованных перемещений сегментов, а при α -релаксации (релаксация II) данные квазинезависимые моды приобретают кооперативный, согласованный характер. В пользу этого вывода свидетельствуют количественные оценки активационных параметров этих переходов, а также тот факт, что релаксация I относится к аррениусовским процессам, а релаксация II – к неаррениусовским [41/. С этих позиций релаксацию II соотносят со стеклованием аморфной составляющей полукристаллического полимера.

Релаксация II отчетливо наблюдается только у образцов с довольно низкой степенью кристалличности (25 – 30%). Увеличение доли кристаллической фазы до 50% и выше полностью подавляет данный переход, практически не влияя на релаксацию I.

Релаксацию III связывают с размораживанием сегментов в элементах группы 1 – слабоизогнутые проходные цепи (6) и складки, динамика которых заметно ограничена кристаллитами (7) (рис. 4.6) [41/. Температуры этих переходов и их активационные параметры увеличиваются по мере возрастания степени кристалличности и толщины ламелей. Очевидно, что увеличение доли кристаллической фазы сопровождается уменьшением степени свернутости указанных субцепей и, как результат, ограничением их подвижности, что и определяет наблюдаемые эффекты.

Релаксацию IV относят [87/ к появлению сегментальной подвижности в предельно выпрямленных проходных цепях (8) (рис. 4.6). Неоднозначность интерпретации данного перехода связана с тем, что, с одной стороны, «пучок» предельно выпрямленных, параллельно уложенных участков макромолекул является зародышем кристаллизации. В связи с этим, размораживание подвижности этих элементов приводит к спонтанной кристаллизации такой структурной заготовки, что, естественно, искажает релаксационный спектр.

С другой стороны, термическая активация сегментальной подвижности в проходных цепях (8) во многом определяется фазовым состоянием ламелей, в которых зажаты концы этих структурных элементов. С этой точки зрения, молекулярная подвижность отрезка цепи может реализоваться только с началом плавления ламелей.

* * *

Таким образом, термомеханическое поведение полукристаллических полимеров определяется спецификой проявления релаксационных переходов, в первую очередь, в аморфной фазе данных материалов. Кинетические элементы, отвечающие за эти процессы, характеризуются широким распределением по длине и, как следствие, широким спектром конформационных состояний. В результате, в неупорядоченных областях полукристаллических полимеров реализуются как β - и α -переходы той же природы, что и в аморфных образцах, так и высокотемпературные переходы, параметры которых определяются присутствием кристаллической фазы.

4.4. Кристаллизующиеся полимеры

Представленная в предыдущем разделе картина применима к обсуждению термомеханического поведения полукристаллических полимеров со стабильной кристаллической структурой, не претерпевающей изменений при эксплуатации материала в условиях заданного температурно-силового воздействия. Подобную совершенную, близкую к равновесной структуру удастся достичь лишь при кристаллизации полимера из разбавленных растворов при медленном испарении растворителя. При обычно используемой в промышленности кристаллизации из расплава конечный кристаллический продукт характеризуется наличием большого количества метастабильных кристаллитов с широким распределением по размерам и степени дефектности. Для таких образцов характерно протекание структурной релаксации, связанной с фазовыми превращениями полимера непосредственно в процессе эксплуатации материала на его основе. Безусловно, наблюдаемая структурная релаксация обуславливает нестабильность свойств изделия и затрудняет прогнозирование его физико-механического поведения. Основные закономерности подобных структурных релаксационных эффектов рассмотрены ниже.

* * *

Прежде всего, отметим, что фазовые переходы первого рода – кристаллизация и плавление имеют для полимеров ряд специфических особенностей, которые четко проявляются при исследовании этих процессов, например, методом дилатометрии.

Во-первых, в отличие от низкомолекулярных кристаллов, которые плавятся практически в точке со скачкообразным изменением удельного объема при температуре, мало отличающейся от равновесной температуры плавления, плавление полукристаллического полимера наблюдается в интервале температур, середину которого рассматривают как температуру плавления (рис. 4.7).

Это связано с тем, что низкомолекулярные вещества образуют, как правило, сравнительно крупные и совершенные кристаллы, тогда как полукристаллические полимеры характеризуются широким распределением кристаллитов по размерам и дефектности и, следовательно, по локальным температурам плавления.

Причины отмеченной неоднородности кристаллитов связаны, в первую очередь, с неоднородным распределением температуры в кристаллизующемся расплаве. К тому же на формирование кристаллитов оказывают влияние перенапряжения, возникающие в системе при переходе вязкого расплава в кристаллическое твердое тело, причем рост кристаллитов, образовавшихся на более поздних стадиях, ограничен соседними кристаллитами, в результате чего возникают стерические затруднения, искажения кристаллической решетки и т.п.

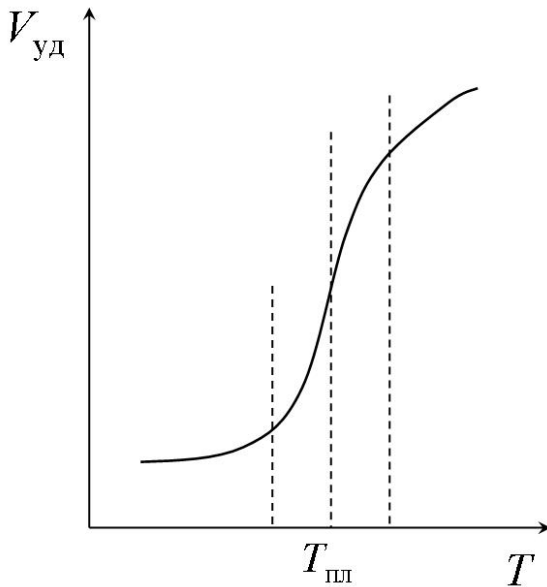


Рис. 4.7. Дилатометрическая кривая полукристаллического полимера

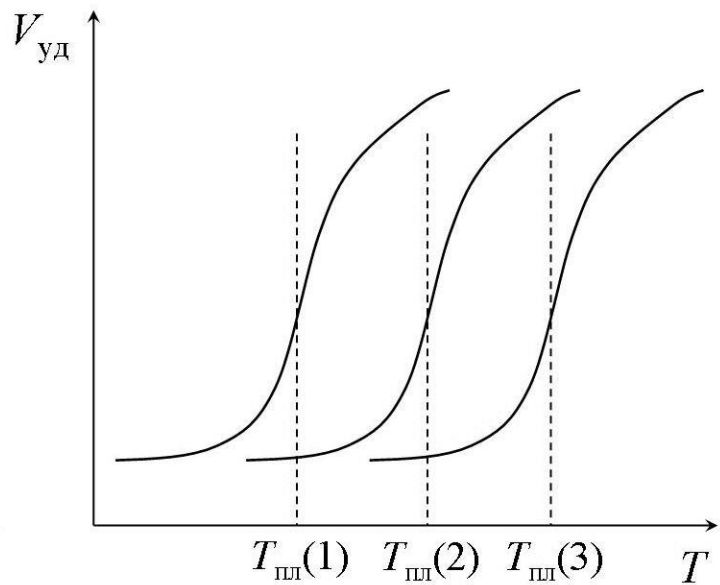


Рис. 4.8. Дилатометрические кривые полукристаллического полимера, полученные при различных скоростях нагревания

$$dT/dt (1) < dT/dt (2) < dT/dt (3)$$

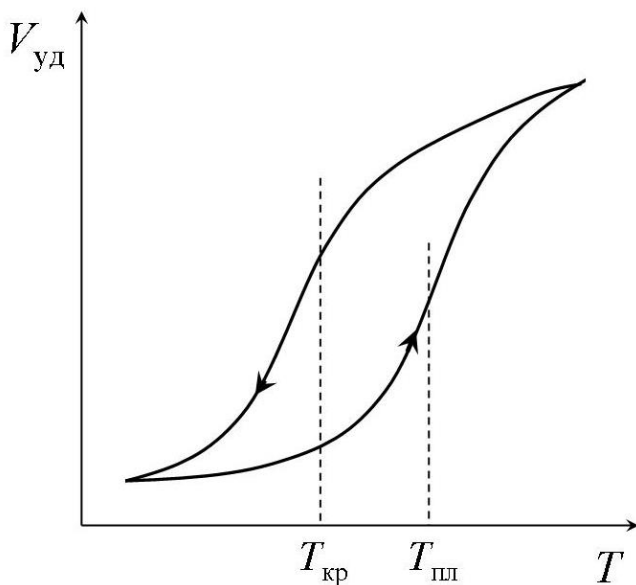


Рис. 4.9. Дилатометрические кривые полукристаллического полимера при нагреве и охлаждении

Во-вторых, экспериментально определенные температуры плавления полукристаллического полимера зависят от условий испытания. Увеличение скорости нагрева dT/dt сопровождается сдвигом дилатометрических кривых в область более высоких температур и ростом экспериментальной температуры плавления (рис. 4.8). Иными словами, в отличие от низкомолекулярных кристаллов для полукристаллических полимеров определяемая таким образом температура плавления не является строгой характеристикой (см. Приложение 4).

В-третьих, в режиме «нагрев – охлаждение» наблюдается несовпадение дилатометрических кривых плавления и кристаллизации, что выражается в появлении четко выраженного гистерезиса. Как результат, в отличие от низкомолекулярных тел температура кристаллизации полукристаллического полимера отличается от температуры плавления (рис. 4.9).

Таким образом, для полимеров фазовые превращения первого рода отличает релаксационный, т.е. зависящий от времени характер.

Природа этих релаксационных явлений связана с цепной природой макромолекул.

В общем случае, элементарный акт кристаллизации и плавления включает перенос кинетической единицы, ответственной за данные процессы, из расплава в кристалл и наоборот, что требует определенного времени τ . На практике кристаллизацию и плавление материала обеспечивают тепловым воздействием в течение времени t . Очевидно, что сам факт протекания данных фазовых превращений и степень их завершенности зависит от соотношения указанных временных параметров.

Для низкомолекулярных кристаллизующихся тел кинетической единицей, определяющей элементарный акт кристаллизации и плавления, служит молекула или атом, для которых время τ на несколько порядков величины меньше практически используемого времени теплового воздействия t ($\tau \ll t$). Для современных экспериментальных методов, основанных на режимах «нагрев – охлаждение» образца с постоянной скоростью (например, дилатометрия и дифференциальная сканирующая калориметрия), доступное изменение dT/dt и обратно пропорционального времени t , составляет 2 – 3 порядка. Варьирование временного режима испытания в этом интервале не нарушает соотношения $\tau \ll t$, и в результате низкомолекулярные тела плавятся и кристаллизуются при одной строго определенной температуре, не зависящей от условий эксперимента.

Для полимеров фазовые переходы определяется переносом сегментов, для которых величина τ сопоставима с величиной t ($\tau \sim t$). В этом случае даже незначительное (в несколько раз) изменение скорости теплового воздействия приводит к появлению отмеченных выше релаксационных эффектов.

* * *

Рассмотренная релаксационная природа фазовых превращений позволяет более глубоко взглянуть на проблему, сформулированную в начале данного раздела, а именно на особенности термомеханического поведения кристаллизующихся полимеров с метастабильной кристаллической структурой. Крайним случаем таких материалов являются аморфизованные образцы, полученные методом *закалки*.

Закалка включает быстрое, практически мгновенное охлаждение расплава полимера до $T < T_c$. По кинетическим причинам полимер не успевает образовать кристаллическую структуру и стеклует, т.е. переходит аморфное стеклообразное состояние.

При испытании в режиме статического термомеханического анализа в интервале температур, не превышающих температуру стеклования, аморфизованный образец демонстрирует механический отклик, характерный для полимерного стекла (рис. 4.10, кривая 1).

При приближении к температуре стеклования T_c в аморфизованном полимере активируется сегментальная подвижность, образец стремится перейти в высокоэластическое состояние, в результате чего деформация ε резко возрастает. Однако выше T_c непосредственно в ходе эксперимента полимер начинает кристаллизоваться и деформация понижается, так как жесткость образующейся кристаллической фазы намного превышает жесткость аморфной. Макроскопически этот процесс выражается в появлении характерного пика на термомеханической кривой. Кристаллизация полимера заканчивается при температуре, которую условно обозначают как температуру кристаллизации $T_{кр}$. При $T > T_{кр}$ термомеханическая кривая аморфизованного полимера (рис. 4.10, кривая 1) полностью совпадает с кривой для полукристаллического полимера со стабильной кристаллической структурой (рис. 4.10, кривая 2).

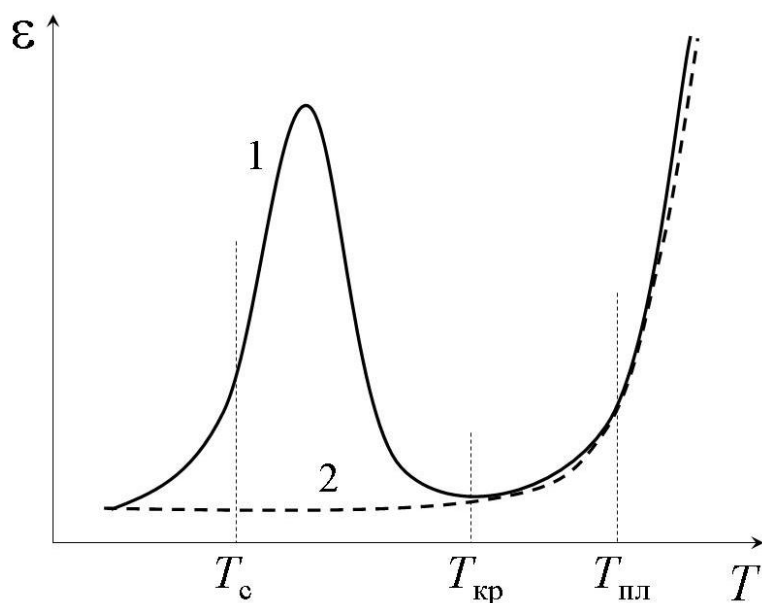


Рис. 4.10.
Термомеханические кривые
аморфизованного (1) и
полукристаллического
полимера (2)

Полученные результаты позволяют заключить, что верхней температурой эксплуатации аморфизованных материалов является их температура стеклования. Выше T_c в полимере проявляется сегментальная подвижность, что обуславливает спонтанную кристаллизацию образца. Данные структурно-механические явления, протекающие в интервале температур $T_c < T < T_{кр}$, определяют нестабильность термомеханических свойств материала и делают невозможным его практическое использование.

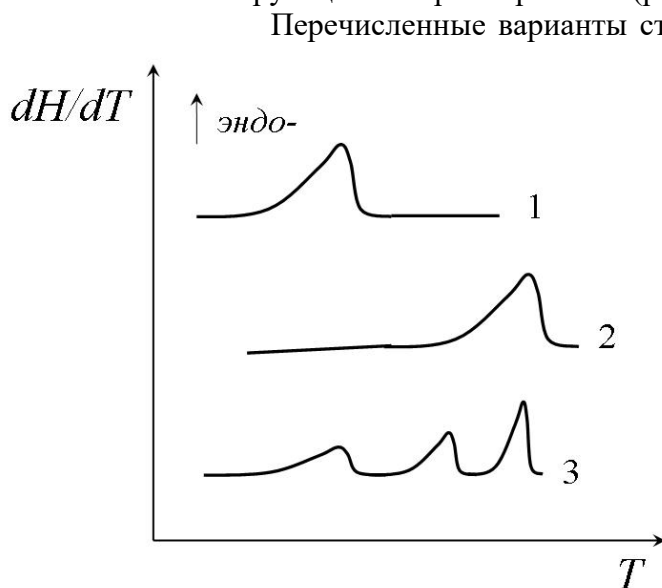
Для полимеров процесс закалки используют, в основном, для производства прозрачных пластиков, например, на основе полиэтилентерефталата.

В металлургии закалка сплавов определенного состава при охлаждении со скоростями $\sim 10^6$ град/с широко применяют для получения металлических стекол, обладающих уникальным сочетанием механических, магнитных, электрических и антикоррозионных свойств.

Для промышленных полукристаллических полимеров, полученных кристаллизацией из расплава, нестабильность термомеханических свойств в условиях испытания и эксплуатации диктуется протеканием следующих структурных и релаксационных процессов:

- докристаллизацией аморфной части полукристаллического полимера;
- рекристаллизацией, связанной с частичным или полным плавлением нестабильных исходных кристаллитов с дальнейшим образованием более крупных и совершенных кристаллических образований;
- полиморфными превращениями с формированием более стабильных кристаллографических модификаций;
- вторичными фазовыми переходами, предшествующими плавлению.

Оговоримся, что отмеченные явления имеют место при температурах близких к температуре плавления полимера. Для тонкого анализа такого поведения привлечем результаты, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии /41/ (рис. 4.11).



Перечисленные варианты структурной релаксации также обусловлены переносом кинетических единиц (сегментов), что требует определенного времени τ . Очевидно, что, как и в случае макроскопической кристаллизации и плавления, возможность протекания подобных микрофазовых превращений диктуется соотношением времени τ и времени теплового воздействия t .

Рис. 4.11.

**Эндотермические пики плавления полукристаллического полимера при различных скоростях нагревания /41/.
Пояснения в тексте**

В данной методике время теплового воздействия t задается скоростью нагрева образца. Если скорость нагрева много больше скорости структурной релаксации ($t \ll \tau$), в ходе испытания реорганизация кристаллической пройти не успевает. В результате кривая ДСК характеризуется одним эндотермическим пиком, отвечающим плавлению исходной метастабильной структуры (кривая 1, рис. 4.11).

При малых скоростях нагрева выполняется условие $t \gg \tau$, что обеспечивает полную структурную релаксацию исходной структуры в ходе испытания. В данном случае на кривой ДСК также наблюдается один эндотермический пик, соответствующий плавлению более совершенных и крупных кристаллитов, возникших в процессе прогрева (кривая 2, рис. 4.11). Очевидно, что температура плавления подобной «отрелаксировавшей» структуры выше таковой для исходной.

Когда скорость нагрева сопоставима со скоростью структурной релаксации ($t \sim \tau$), на кривых ДСК появляются мультиплетные эндотермы плавления (кривая 3, рис. 4.11). Этот экспериментальный результат отражает последовательность актов частичного или полного плавления первичных кристаллитов, их реорганизацию в более стабильные образования, плавление возникающей кристаллической структуры и т.д. Отметим, что в ряде случаев

удается зафиксировать экзотермические пики кристаллизации между эндотермами плавления.

В промышленности для повышения стабильности эксплуатационных свойств полукристаллических полимеров применяют *отжиг* полученного материала. При отжиге изделие выдерживают в течение длительного времени (как правило, несколько часов) при температурах, близких к температуре плавления. Это обеспечивает протекание отмеченных выше процессов структурной релаксации, в первую очередь, за счет плавления мелких и дефектных кристаллитов с последующей рекристаллизацией и образованием более крупных и совершенных кристаллических образований.

Дополнительным и специфичным для полимеров фактором, определяющим кристаллизацию материала в процессе его переработки и эксплуатации, является ориентация макромолекул вдоль оси приложенной деформации. Эти структурные превращения развиваются как на микро-, так и на макроуровне, например, при одноосной вытяжке образцов. Для пояснения данного тезиса рассмотрим хорошо известный баланс термодинамических функций.

Пусть при некоторой, например, комнатной температуре кристаллизация полимера термодинамически запрещена, вследствие выполнения следующего соотношения:

$$\Delta G_{\text{кр}} = \Delta H_{\text{кр}} - T\Delta S_{\text{кр}} > 0,$$

где $\Delta G_{\text{кр}}$, $\Delta H_{\text{кр}} < 0$, $\Delta S_{\text{кр}} < 0$ – изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии

при кристаллизации, соответственно, причем очевидно, что $|\Delta H_{\text{кр}}| < |T\Delta S_{\text{кр}}|$.

Одноосное растяжение образца сопровождается распрямлением и ориентацией макромолекул, обеднением их конформационного набора и, как результат, уменьшением энтропии аморфной фазы $S_{\text{ам}}$. Это означает уменьшение абсолютной величины члена $\Delta S_{\text{кр}} = S_{\text{кр}} - S_{\text{ам}}$, где $S_{\text{кр}}$ – энтропия кристаллической фазы. В результате, при

определенном значении степени вытяжки реализуется неравенство $|\Delta H_{\text{кр}}| > |T\Delta S_{\text{кр}}|$,

$\Delta G_{\text{кр}}$ становится отрицательной величиной, что обеспечивает спонтанную кристаллизацию полимера при данной температуре.

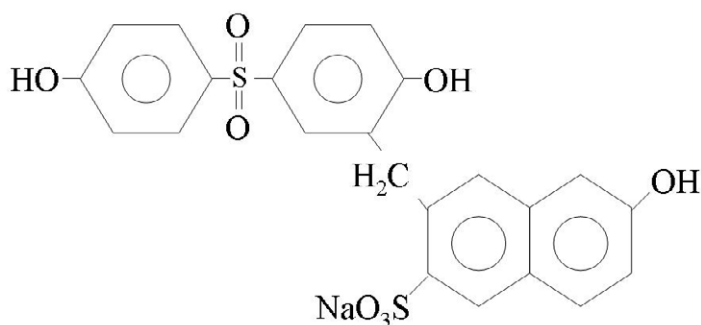
* * *

В заключении подчеркнем, что с практической точки зрения учет релаксационной природы фазовых превращений полимеров позволяет в широких пределах контролировать параметры кристаллической структуры материала, его температуру плавления и, как результат, конечные эксплуатационные характеристики путем подбора специальных температурно-временных режимов воздействия. Применение закалки и отжига обуславливает возможность направленной структурной модификации кристаллизующихся полимеров от полностью аморфизованного состояния до формирования стабильных, крупнокристаллических структур. Это, в свою очередь, определяет широкий спектр физико-механических и функциональных свойств данного класса полимерных материалов.

4.5. Роль аморфной фазы в формировании термомеханических свойств полукристаллических полимеров

В контексте данного исследования, направленного на изучение физико-механического поведения полимеров в области линейной вязкоупругости, макроскопический отклик полукристаллических полимеров на внешнее воздействие определяется молекулярной динамикой в аморфной фазе материала. При этом, безусловно, параметры кристаллической структуры, в первую очередь, степень кристалличности и размер кристаллитов определяют интенсивность и моды подвижности кинетических единиц в аморфных областях полимера. Рассмотрим возможности управления термомеханическим поведением полукристаллического полимера за счет модификации его аморфной фазы на примере модельных системах «полиамид-6 (ПА-6) – гидроксиароматические соединения (ГАС)» /90 – 97/.

В качестве ГАС использовали синтетический дубитель с приведенной ниже структурной формулой:



При взаимодействии с макромолекулами полиамида-6 подобные соединения образуют комплексы, стабилизированные водородными связями между амидными группами полимера и активными группами ГАС. Такое комплексообразование в аморфной фазе полиамида-6 ограничивает подвижность макромолекулярных цепей, активно влияя на физико-механические и эксплуатационные свойства материала.

Сорбцию ГАС пленками ПА-6 проводили из водных растворов модификатора с концентрациями 0.007, 0.036, 0.072 и 0.14 моль/л при 100°C. После обработки модифицированные пленки сушили до постоянной массы и определяли в них содержание ГАС ($C_{\text{ГАС}}$) в пересчете на аморфную фазу полимера.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии было показано, что подобная модификация полимера не влияет на его степень кристалличности.

Типичная кривая сорбции ГАС пленками полиамида-6 приведена на рис. 4.12. Для всех изученных концентраций раствора равновесное содержание ГАС в полимере достигается за 3 часа обработки. Дальнейшее увеличение времени не приводит к повышению величины $C_{\text{ГАС}}$.

Изотерма сорбции в координатах Фрейндлиха $c_{\text{п}} = Kc_{\text{р-р}}^n$ при $n = 1$, где $c_{\text{п}}$ и $c_{\text{р-р}}$ – концентрации ГАС в полимере после трехчасовой обработки и растворе соответственно показана на рис. 4.13. Обращает внимание высокое

значение коэффициента распределения $K = 13.04$ между полимером и водной фазой. Это отражает заметное сродство между полиамидом-6 и ГАС, которое определяет избирательную сорбцию последнего их раствора.

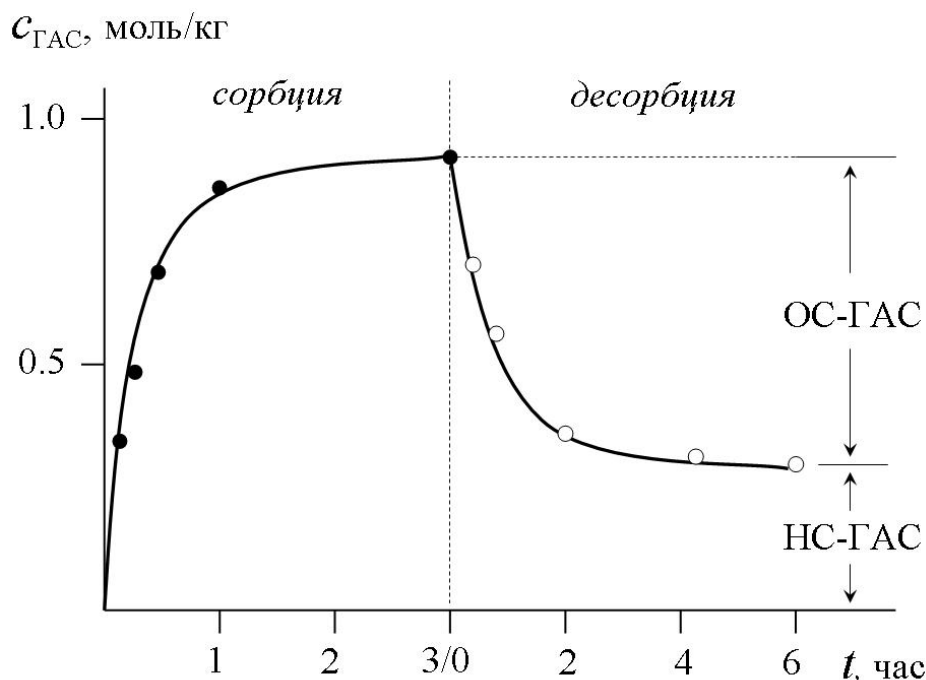


Рис. 4.12.

Кинетическая кривая сорбции ГАС пленками ПА-6 из водного раствора с концентрацией 0.072 моль/л при 100°C и десорбции при обработке в воде при 100°C

Обработка пленок ПА-6/ГАС в кипящей воде показала, что модифицирующий агент в полимерной матрице находится в двух формах – обратимо (ОС-ГАС) и необратимо связанной (НС-ГАС) (рис. 4.12)¹. Обратимо связанная форма полностью десорбируется из полимера в течение 6 час.

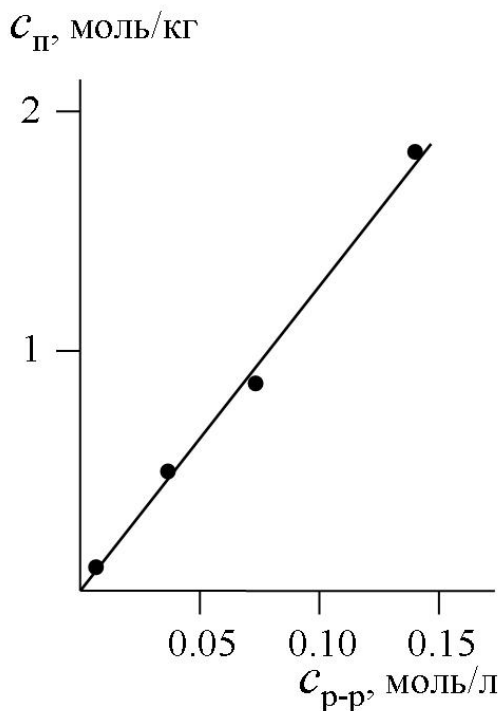


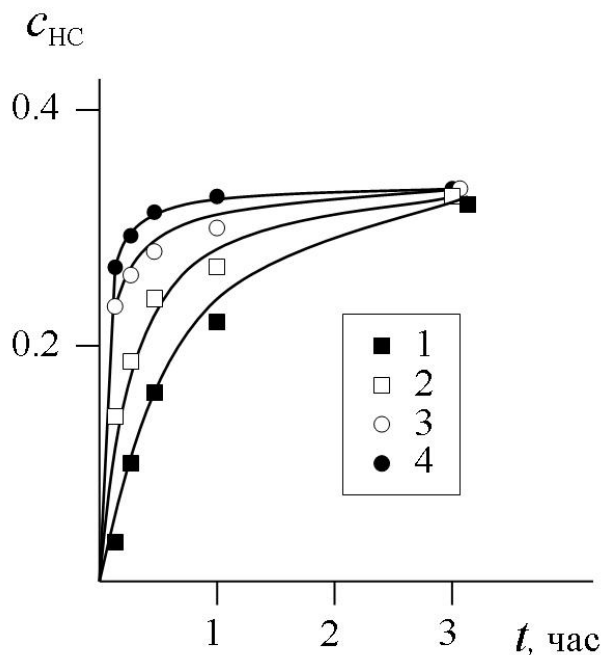
Рис. 4.13.

Изотерма сорбция ГАС пленками полиамида-6 (3 час. обработки при 100°C)

¹ Структурные аспекты комплексообразования полимеров с низкомолекулярными соединениями, а также механизм отмеченного распределения модификатора между ОС- и НС-формами подробно рассмотрены в Приложении 5.

Таким образом, варьирование содержания ГАС в пленках полиамида-6 достигается:

- изменением концентрации водных растворов ГАС от 0.007 до 0.14 моль/л при фиксированном времени обработки - 3 час. (рис. 4.13) (**Системы I**);
- изменением продолжительности обработки пленок полиамида-6 в водном растворе ГАС фиксированной концентрации (рис. 4.12, кривая *сорбция*) (**Системы II**);
- десорбцией обратимо связанной части предварительно введенного в полимер ГАС путем обработки пленок ПА-6/ГАС в кипящей воде (рис. 4.12, кривая *десорбция*) (**Системы III**).



Ниже рассмотрено физико-механическое поведение сухих систем I – III с использованием метода динамического термомеханического анализа.

Рис. 4.14.

Зависимость доли необратимо связанной формы $c_{нс}$ в общем содержании ГАС в пленках ПА-6 от времени их обработки в водных растворах ГАС при 100°C. Концентрации растворов: 0.007 (1), 0.036 (2), 0.072 (3) и 0.14 моль/л (4)

Системы I, характеризующиеся разным содержанием ГАС в пленках полиамида-6, но одинаковой долей необратимо связанной формы ГАС, равной 0.33 ± 0.005 .

Спектры внутреннего трения данных систем показывают, что увеличение концентрации ГАС в полиамиде-6 приводит к росту температуры стеклования полимера (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Температуры стеклования T_c образцов ПА-6/ГАС (системы I)

$c_{р-р}$, моль/л	$c_{п}$, моль/кг	T_c , °C
0	0	80
0.007	0.09	105
0.072	0.94	115
0.14	1.83	120

При этом для систем I температурные зависимости модуля накопления или модуля упругости E' характеризуются наличием температурной точки инверсии упругих свойств $T_{и}$ (рис. 4.15). При $T < T_{и}$ увеличение концентрации ГАС в полимере сопровождается ростом модуля упругости, а при $T > T_{и}$

наблюдается прямо противоположный эффект. Природа и механизм такого рассмотрены ниже. Здесь же отметим независимость $T_{\text{и}} = 105^{\circ}\text{C}$ от концентрации модификатора в полимере.

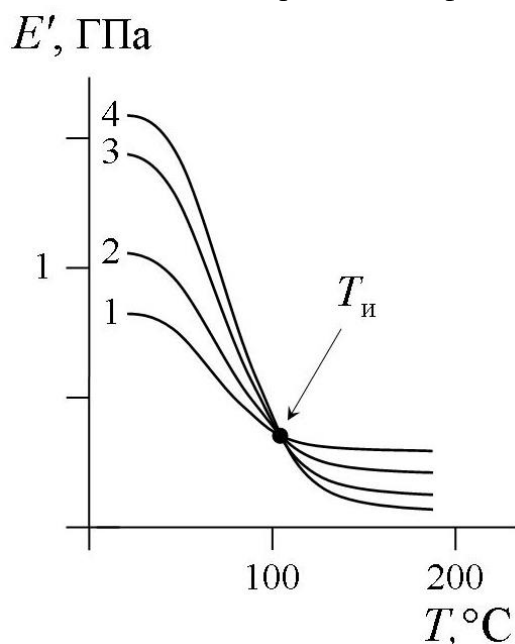


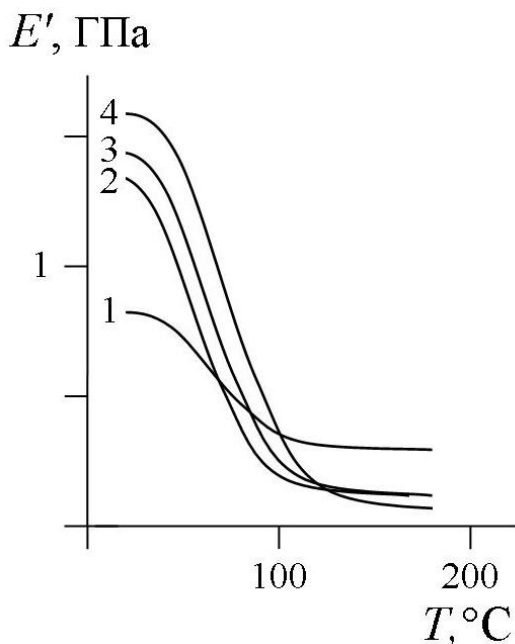
Рис. 4.15.
Температурные зависимости динамического модуля упругости E' сухого исходного полиамида-6 (1) и сухих систем I (2 – 4) с содержанием ГАС 0.09, 0.94 и 1.83 моль/кг соответственно

Системы II, характеризующиеся возрастанием как общего содержания ГАС в пленках полиамида-6, так и доли необратимо связанной формы ГАС по мере увеличения времени обработки пленок в растворах модификатора.

Для данных систем увеличение общего содержания ГАС $c_{\text{п}}$ в пленках полиамида-6 и, соответственно, доли необратимо связанной формы модификатора $c_{\text{нс}}$ приводит к росту температуры стеклования $T_{\text{с}}$ полимера (табл. 4.2).

Таблица 4.2
Температуры стеклования $T_{\text{с}}$ образцов ПА-6/ГАС (системы II)

$c_{\text{р-р}}$, моль/л	Время обработки, мин	$c_{\text{п}}$, моль/кг	$c_{\text{нс}}$	$T_{\text{с}}$, $^{\circ}\text{C}$
0.072	5	0.40	0.24	99
	10	0.49	0.27	101
	30	0.67	0.29	103
	60	0.76	0.31	108
	180	0.94	0.33	115
0.14	5	0.73	0.12	100
	10	0.99	0.27	104
	15	1.15	0.29	108
	30	1.41	0.31	110
	60	1.52	0.32	112
	180	1.83	0.33	120



Накопление модификатора в полимере за счет увеличения времени обработки пленок полиамида-6 в растворах ГАС сопровождается ростом температуры $T_{\text{и}}$ (рис. 4.16).

Рис. 4.16.

Температурные зависимости динамического модуля упругости E' сухого исходного полиамида-6 (1) и сухих систем II (2 – 4) с содержанием ГАС 0.73, 1.41 и 1.83 моль/кг соответственно

Системы III, характеризующиеся уменьшением общего содержания ГАС в пленках полиамида-6 и возрастанием доли необратимо связанной формы ГАС по мере увеличения времени обработки Систем I в кипящей воде.

Для данных систем наблюдается рост температуры стеклования $T_{\text{с}}$ полимера при увеличении доли необратимо связанной формы ГАС при снижении общего содержания модификатора (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Температуры стеклования $T_{\text{с}}$ образцов ПА-6/ГАС (системы III)

$c_{\text{п}}$, моль/кг	Время обработки в кипящей воде, час.	$c_{\text{нс}}$	$T_{\text{с}}$, °C
1.83	0	0.33	120
1.00	1	0.60	133
0.60	6	1.0	130
0.94	0	0.33	115
0.52	1	0.59	123
0.31	6	1.0	121

При этом происходит значительное повышение величины температуры инверсии $T_{\text{и}}$ (рис. 4.17).

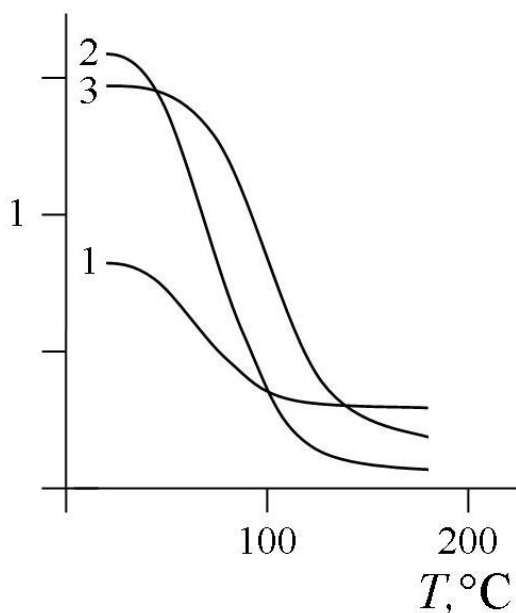
Приведенные выше результаты, суммированные на рис. 4.18, свидетельствуют, что термомеханические характеристики полиамида-6, модифицированного ГАС, определяются не только общим содержанием модификатора, но и распределением ГАС между обратимо и необратимо связанными формами. Молекулярно-кинетическая природа данного явления связана с динамикой молекул ГАС в аморфных областях полимера.

Как отмечено выше, комплексообразование между активными группами молекул ГАС и амидными группами полимера сопровождается ростом энергии межатомного взаимодействия, ограничением сегментальной

подвижности и, как результат, повышением температуры стеклования и динамического модуля упругости.

Однако при увеличении температуры подвижность молекул ГАС возрастает, что активизирует их поступательные перемещения в аморфных областях полимера. В этих условиях модификатор начинает играть роль пластификатора, снижая энергию межцепного взаимодействия и приводя к уменьшению модуля упругости материала и температуры стеклования полимера. Граничной температурой перехода от усиливающего к ослабляющему (пластифицирующему) влиянию ГАС на материал является $T_{и}$.

E' , ГПа



Очевидно, что подвижность обратимо связанной формы ГАС размораживается при более низких температурах по сравнению с необратимо связанной формой, которая характеризуется более высокой энергией взаимодействия с полимерной матрицей. Это обуславливает рост величин $T_{и}$ по мере увеличения доли необратимо связанной формы ГАС $c_{нс}$ для систем II и III (рис. 4.16, 4.17 и 4.18б).

Рис. 4.17.

Температурные зависимости динамического модуля упругости E' сухого исходного полиамида-6 (1), сухой системы I с содержанием ГАС 1.83 моль/кг (2) и сухой системы III с содержанием ГАС 0.60 моль/кг (3)

При варьировании доли необратимо связанной формы ГАС $c_{нс}$ от нуля до единицы значения $T_{и}$ меняются в достаточно широких пределах, составляющих несколько десятков градусов.

Верхний предел $T_{и}$ при $c_{нс} = 1$ определяют экспериментально для систем III, из которых обратимо связанная часть ГАС полностью десорбирована. С учетом того, что получить образец полиамида-6, содержащий ГАС только в обратимо связанной форме, не представляется возможным, нижний предел $T_{и}$ при $c_{нс} = 0$ оценивали по экстраполяции линейной зависимости $T_{и} = f(c_{нс})$ на нулевое значение абсциссы.

В этом температурном интервале подвижность обратимо связанной формы ГАС уже разморожена, а подвижность необратимо связанной – еще нет. В данной области температур, например, при 110°C (рис. 4.18в, зависимость 2) влияние модификатора на упругие свойства полиамида-6 определяется конкуренцией пластифицирующего действия обратимо связанной формы и усиливающего действия необратимо связанной формы. При заданном содержании модификатора в полимере конечный результат этих противоположных факторов зависит от соотношения указанных форм ГАС.

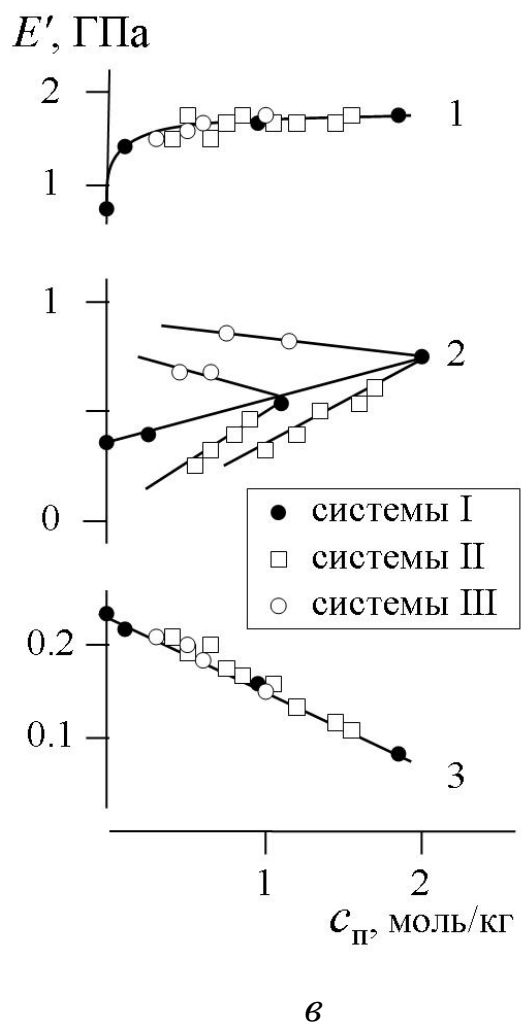
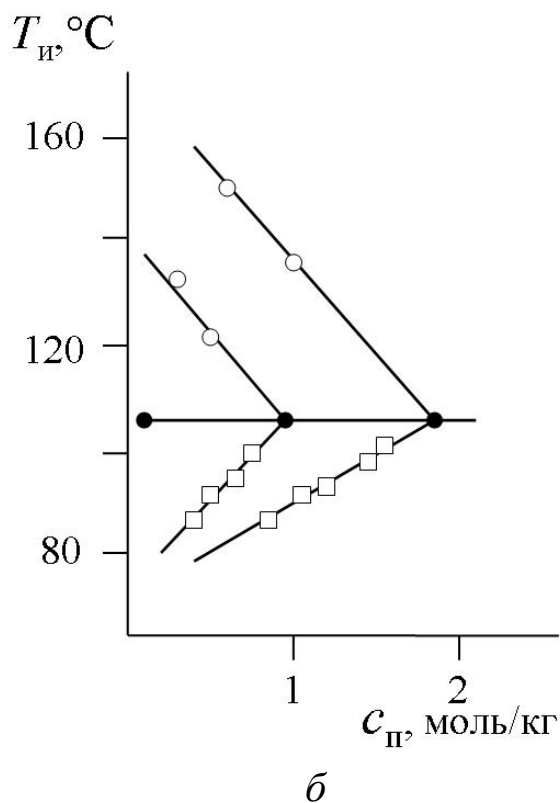
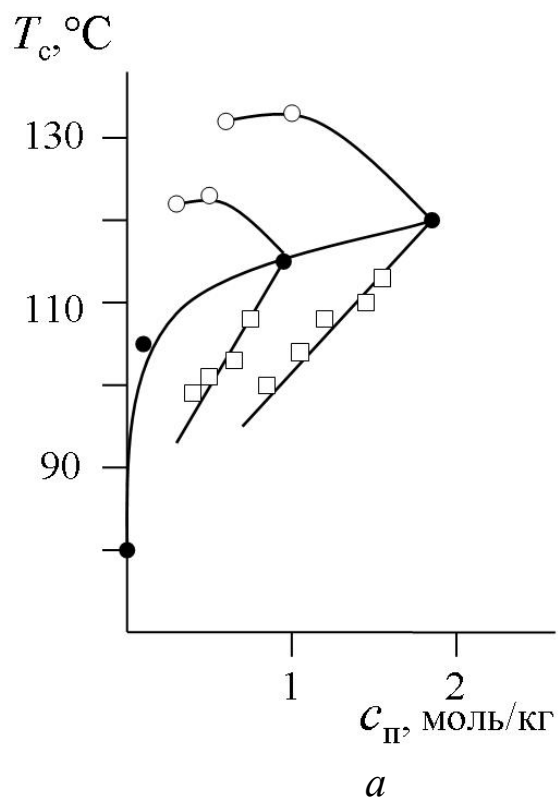


Рис. 4.18.
Зависимости температуры стеклования T_g (а), температуры инверсии упругих свойств $T_{и}$ (б) и динамического модуля упругости E' (в) образцов полиамида-6 от содержания ГАС для систем I – III.
На рисунке в зависимости 1, 2 и 3 получены при температурах 20, 105 и 160°C соответственно

При более низких (например, 20°C – рис. 4.18в, зависимость 1) или более высоких температурах (например, 160°C – рис. 4.18в, зависимость 3) подвижность как обратимо, так и необратимо связанной формы либо полностью заморожена, либо полностью разморожена. В связи с этим, обе формы ГАС оказывают на упругие свойства полимера либо усиливающее, либо ослабляющее действие, и данные эффекты зависят только от общего содержания модификатора в полиамиде-6.

* * *

Рассмотренные выше результаты относятся к термомеханическому поведению сухих образцов ПА-6-ГАС. При эксплуатации во влажной атмосфере алифатические полиамиды активно поглощают пары воды, которая для данных материалов является эффективным пластификатором. В результате, происходит снижение температуры стеклования материала, его модуля упругости и прочностных свойств. В связи с этим, поиск путей увеличения стабильности физико-механических свойств полиамидов при контакте с водой представляет собой насущную проблему полимерного материаловедения.

На рис. 4.19 показана изотерма сорбции воды пленкой исходного полиамида-6 при 20°C (кривая 1).

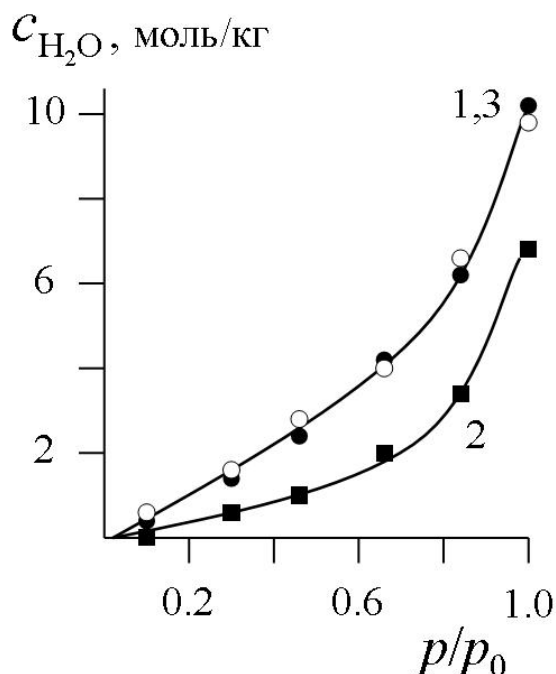


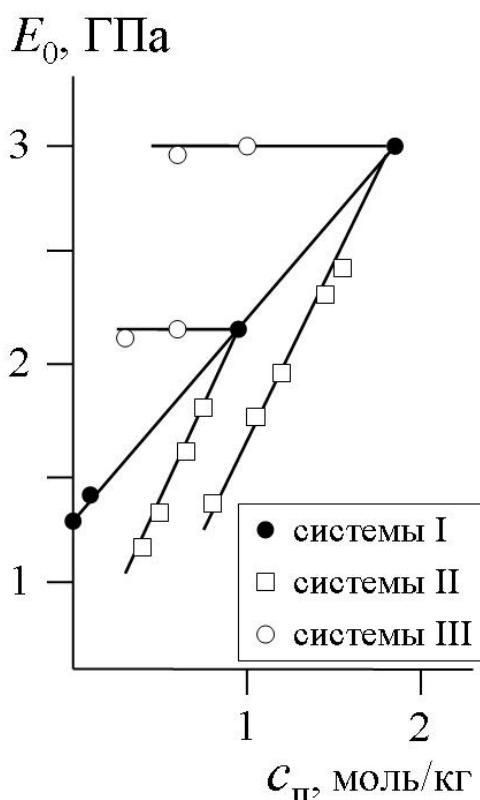
Рис. 4.19.
Изотермы сорбции воды пленкой
исходного полиамида-6 (1) и пленками
полиамида-6 с содержанием ГАС
0.2 моль/кг (2, 3).
2 – система I ($c_{nc} = 0.33$).
3 – система III ($c_{nc} = 1.0$).
Пересчет на аморфную фазу полимера

Введение в полимер модификатора с концентрацией 0.2 моль/кг (система I, $c_{nc} = 0.33$) приводит к резкому снижению влагопоглощения (кривая 2). Однако если то же самое количество ГАС (0.2 моль/кг) находится в полиамиде-6 только в необратимо связанной форме (система III, $c_{nc} = 1.0$), влагопоглощение модифицированного образца неотличимо от такового для исходного полимера (кривые 1 и 3). Следовательно, сорбционные свойства систем полиамид-6/ГАС определяются не общим содержанием модификатора, а его распределением между обратимо и необратимо связанными формами.

Исследование упругих свойств модифицированных пленок полиамида-6 во влажной атмосфере также свидетельствует о сложном характере влияния ГАС на механическое поведение материала.

Для систем I увеличение содержания ГАС c_p при постоянстве доли необратимо связанной формы c_{nc} , равной 0.33, приводит к росту модуля Юнга E_0 полиамида-6 (рис. 4.20). Однако более заметное повышение данного

параметра наблюдается для систем II, в которых увеличение общего содержания ГАС сопровождается увеличением c_{nc} (табл. 4.2).



В случае систем III уменьшение содержания ГАС за счет удаления обратимо связанной формы модификатора практически не влияет на величины E_0 . При этом десорбция ОС-формы ГАС приводит к росту влагопоглощения образцами полимера, достигая значений, характерных для исходного полиамида-6 (рис. 4.19). Иными словами, именно необратимо связанная форма модификатора отвечает за стабильность механических свойств полимера при его эксплуатации во влажной атмосфере.

Рис. 4.20.
Зависимости модуля Юнга от содержания
ГАС в полиамиде-6 при $p/p_0 = 0.47$.
Пояснения в тексте

Оговоримся, что эффекты, представленные на рис. 4.20, имеют место лишь в промежуточном интервале влажностей – 0.47 и 0.66. При $p/p_0 = 0$ или $p/p_0 = 1$ модифицированные образцы полиамида-6 находятся, соответственно, либо в стеклообразном, либо в высокоэластическом состоянии, и их упругие свойства определяются только общим содержанием ГАС.

Таким образом, распределение ГАС между обратимо и необратимо связанными формами оказывает заметное влияние на механические свойства материала в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние независимо от того, как этот переход достигнут – пластификацией полимера водой при фиксированной температуре (рис. 4.20) или повышением температуры для сухих образцов (рис. 4.18б).

* * *

Распределение ГАС между обратимо и необратимо связанными формами также оказывает заметное влияние на термостимулированную усадку ориентированных пленок полиамида-6.

Ориентацию пленок полиамида-6 проводили путем одноосной вытяжки со скоростью 10 %/мин до прорастания «шейки» через всю длину образца. В растянутом, напряженном состоянии ориентированные пленки обрабатывали в растворах ГАС по методикам, описанным выше.

Контрольным образцом служила ориентированная пленка, обработанная в тех же условиях в чистой воде.

На рис. 4.21 приведены результаты исследования термически активированной усадки ориентированных пленок полиамида-6, полученные методом линейной дилатометрии (см. раздел 2.1.2).

Для исходного полимера переходы, наблюдаемые на температурной зависимости остаточной деформации $\varepsilon_{\text{ост}}$ (рис. 4.21, кривая 1) обусловлены, главным образом, релаксационными процессами, которые связаны с размораживанием подвижности определенных кинетических единиц в аморфной фазе материала.

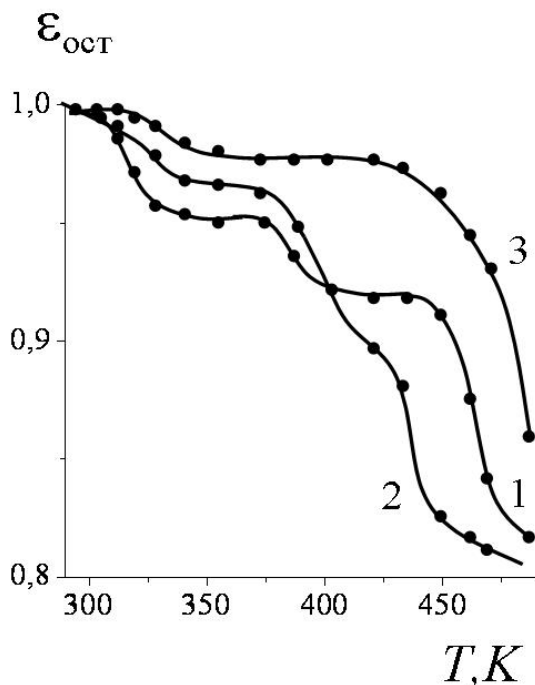


Рис. 4.21.
Температурные зависимости остаточной деформации $\varepsilon_{\text{ост}}$ для ориентированных сухих пленок полиамида-6.
1 – исходный полимер.
2 – система I, полученная обработкой ориентированного полиамида-6 в растворе ГАС с концентрацией 0.007 моль/л при 100°C в течение 3 час.
3 – система III, полученная обработкой системы I в кипящей воде в течение 6 час

Для всех ориентированных систем I, содержащих ГАС как в обратимо, так и в необратимо связанной форме, наблюдается снижение усадки при температурах, не превышающих $T \sim 120 - 125^\circ\text{C}$, (рис. 4.21, кривая 2). Очевидно, что эта температура аналогична температуре инверсии упругих свойств $T_{\text{и}}$, характерной для изотропных пленок модифицированного полиамида-6 (рис. 4.15).

Ниже указанной температуры подвижность молекул ГАС в полимере заморожена, что обеспечивает увеличение энергии межцепного взаимодействия и ограничение молекулярной динамики, снижая, тем самым, интенсивность усадочных явлений. При повышении температуры размораживание подвижности молекул ГАС оказывает на полимер противоположный (пластифицирующий) эффект, облегчая протекание релаксационных процессов, ответственных за термостимулированную усадку.

Для систем III, содержащих ГАС только в необратимо связанной форме, снижение усадки имеет место во всем изученном температурном интервале.

Глава 5.

Реакционноспособные полимерные системы

К реакционноспособным системам относят полимерные композиции, в которых под действием температурно-силовых полей возможно протекание химических реакций с участием макромолекул, например, реакций отверждения и сшивания с образованием трехмерной химической сетки, а также процессов (до)полимеризации.

В промышленности подобные научно-технологические подходы широко используют для приготовления материалов с требуемым комплексом эксплуатационных свойств, который определяется оптимальными температурно-временными параметрами переработки. Немаловажную роль при этом играет выбор режима и механических характеристик деформационного воздействия. Успешное решение этих задач требует детального изучения физико-механического поведения исходных композиций.

В конечном итоге, отмеченные выше химические реакции и процессы сопровождаются структурированием реакционноспособной полимерной системы. Это приводит к заметному изменению свойств прекурсора, что наглядно фиксируется методами термомеханического анализа.

В качестве примера приведем типичные термомеханические кривые полимерных композиций, содержащих сшивающий агент (рис. 5.1). Интерес к исследованию процессов химического сшивания макромолекул вызван тем, что редкая сшивка (вулканизация) каучука является неотъемлемой стадией производства эластомеров /98 – 100/. Густо сшитые, трехмерные полимерные смолы широко применяют в качестве связующих для создания современных композиционных материалов /101 – 108/.

Как отмечено в Главе 3 (раздел 3.1), для линейного аморфного полимера характерно наличие температуры стеклования T_c и температуры текучести T_t , разделяющих стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее физические состояния материала (рис. 5.1, кривая 1). Если полимерная композиция содержит компонент, вызывающий сшивку макромолекул при достижении определенной температуры $T_{сш}$, то ход термомеханической кривой определяется соотношением температур $T_{сш}$, T_c и T_t .

Когда $T_c < T_{сш} < T_t$, сшивание начинается и протекает с заметными скоростями в области высокоэластического состояния, что выражается в резком уменьшении деформации ε по мере роста температуры (рис. 5.1, кривая 2). Если $T_{сш} > T_t$, данные процессы наблюдаются в вязкотекучем состоянии полимера (рис. 5.1, кривая 3). При содержании сшивающего агента, достаточном для формирования густосшитой сетки, и в том, и в другом случае полимер демонстрирует тенденцию к переходу в стеклообразное состояние.

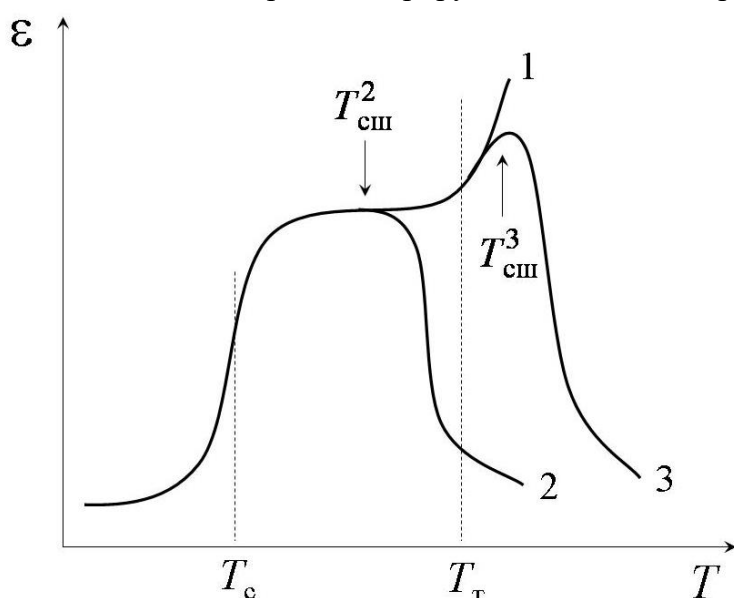


Рис. 5.1.
Типичные термомеханические кривые для аморфного полимера (1) и полимеров, содержащих сшивающий агент (2 и 3).
 $T_{сш}^2$ и $T_{сш}^3$ – температуры сшивания для кривых 2 и 3, соответственно

* * *

Другой класс реакционноспособных систем основан на полимер – мономерных композициях, содержащих инициатор и, при необходимости, сшивающий агент. Единственное требование к составу таких систем является хорошее термодинамическое сродство полимера и мономера. Иными словами, мономер должен являться пластификатором по отношению к полимерному ингредиенту¹.

В этом случае, мономер, оказывая пластифицирующее влияние на полимерный компонент системы, облегчает ее переработку методами экструзии, ориентации, прессования и т.п. Последующая полимеризация мономера под действием инициатора обеспечивает фиксацию изделия и стабилизацию структуры, сформированной в процессе переработки. Это поведение обозначают как «временную пластификацию» /109 – 112/.

¹ Вопросы пластификации полимеров рассмотрены в Приложении 3.

Полимер – мономерные системы представляют собой

- полимеризаты с незавершенной конверсией, полученные блочной радикальной полимеризацией;
- продукты послойной радикальной полимеризации;
- продукты фронтальной полимеризации в реакторе;
- растворы или гели полимера в собственном или другом мономере.

Использование подобных систем /113 – 117/ привело к созданию принципиально новых полимерных материалов, среди которых отметим следующие:

1. Самоармированные ориентационно-упрочненные и безусадочные полимерные стекла;
2. Термостойкие изотропные полимерные стекла с температурой эксплуатации до 300°C;
3. Экструзионные полимеры с высокой молекулярной массой;
4. Сшитые экструзионные полимеры;
5. Многослойные монолитные полимерные стекла без физических границ раздела между слоями;
6. Сверхвысокомолекулярные (молекулярная масса до 10^7) полимерные стекла любых номиналов по толщине, обладающих повышенной способностью к ориентации и ударной прочностью.

Кроме этого, полимер – мономерные системы находят применение при изготовлении композиционных материалов, включая нанокомпозиты /118 – 121/.

Очевидно, что разработка технологии производства с использованием данных прекурсоров требует исследования их термомеханического поведения. Рассмотрим эту проблему на примере модельных композиций «полиметилметакрилат – метилметакрилат» и «полиметилметакрилат – метилметакрилат – инициатор». Данные системы представляют собой полимеризаты с незавершенной конверсией, содержащие 10 % остаточного мономера.

Пластифицирующий эффект мономера четко проявляется при сравнении термомеханических кривых исходного полиметилметакрилата (рис. 5.2, кривая 1) и полиметилметакрилата, содержащего 10 % метилметакрилата, (рис. 5.2, кривая 2) в координатах $d = f(T)$, где d – глубина вдавливания индентора.

Введение метилметакрилата снижает температуру стеклования ($T_c^1 \rightarrow T_c^2$) и температуру текучести полимеризата ($T_t^1 \rightarrow T_t^2$), практически параллельно сдвигая термомеханические кривые в область более низких температур. Если же в систему добавлен инициатор, профиль термомеханической кривой кардинально меняется.

При достижении T_c^2 деформируемость системы «полиметилметакрилат – метилметакрилат – инициатор» резко увеличивается вследствие перехода полимеризата в высокоэластическое состояние (рис. 5.2, кривая 3). Однако в этой же температурной области начинается полимеризация мономера, т.е. стеклование композиции, что и определяет снижение деформируемости материала до уровня исходного блочного полимера (кривая 1). Это означает полное завершение полимеризации, и при последующем прогреве кривые полимеризата и блочного полимера совпадают. Для более детального понимания закономерностей полимеризации метилметакрилата в полимер –

мономерной системе рассмотрим фрагмент термомеханической кривой в интервале температур, где, собственно, и происходит данная химическая реакция (рис. 5.3). Выделим на данной зависимости следующие характеристические температуры и температурных области.

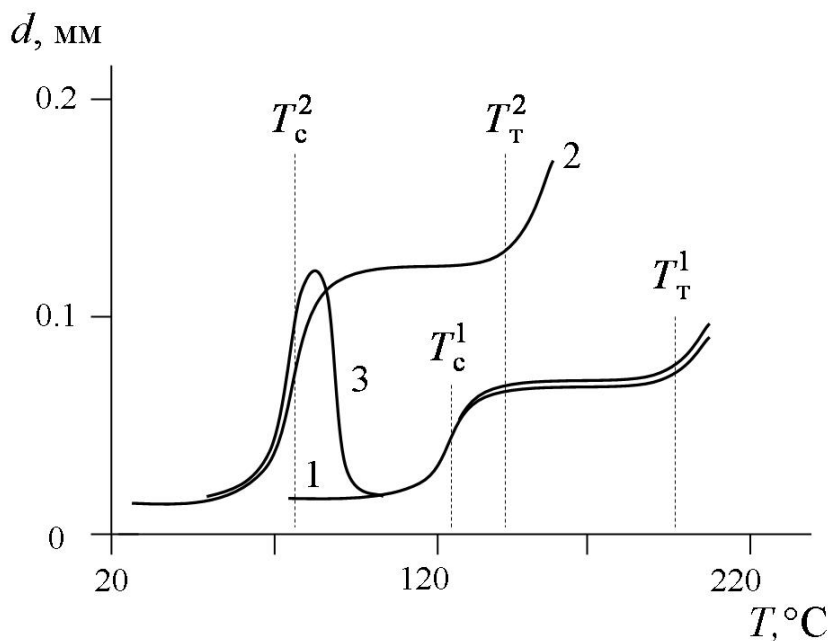


Рис. 5.2. Термомеханические кривые полиметилметакрилата (1), системы «полиметилметакрилат – метилметакрилат» (2) и системы «полиметилметакрилат – метилметакрилат – инициатор» (3)

В интервале температур ниже температуры T_1 полимер – мономерная система находится в стеклообразном состоянии. Выше этой температуры деформируемость полимеризата значительно увеличивается вследствие его перехода в высокоэластическое состояние, достигая максимального значения при температуре $T_{\text{макс}}$.

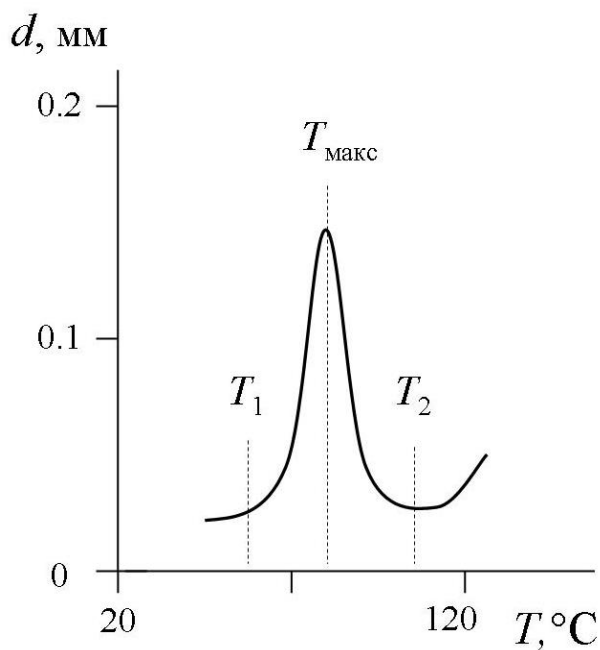


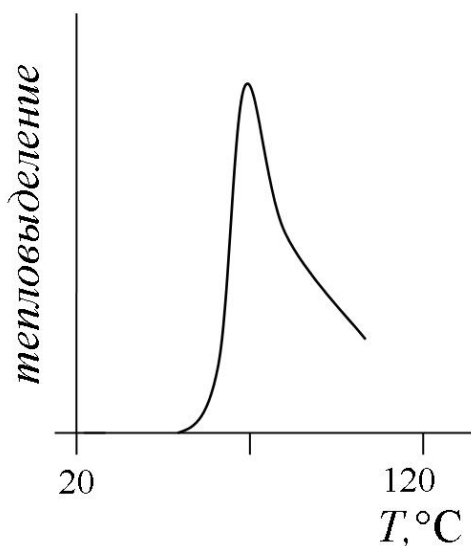
Рис. 5.3. Фрагмент термомеханической кривой для системы «полиметилметакрилат – метилметакрилат – инициатор» (3).
Пояснения в тексте

Этот процесс обеспечивает дополимеризацию остаточного мономера, которая протекает в интервале температур $T_{\text{макс}} - T_2$. Дополимеризация, в свою очередь, определяет стеклование системы, в результате чего деформируемость материала снижается до деформируемости блочного ПММА.

Таким образом, термомеханический анализ полимер – мономерной системы позволяет выявить набор характеристических температур и температурных интервалов, в пределах которых происходит размягчение полимеризата и дополимеризация содержащегося в нем мономера. Отметим, что изменение концентрации остаточного мономера не оказывает влияния на температуры $T_{\text{макс}}$ и T_2 , линейно снижая при этом температуру T_1 .

С практической точки зрения полученные результаты четко определяют температурные области переработки прекурсора. При $T \sim T_{\text{макс}}$ система обладает высокой деформационной лабильностью, превосходящей таковую для блочного полимера в высокоэластическом состоянии, которое реализуется при значительно более высоких температурах. Это открывает возможности для низкотемпературной физической модификации (например, ориентации) и переработки (например, экструзии) полимера. Последующий прогрев изделия выше температуры T_2 простым образом решает проблему исчерпания остаточного мономера путем его дополимеризации. Более того, дополимеризация остаточного мономера делает возможной фиксацию деформированного (ориентированного) состояния и надмолекулярных структур (например, фибриллярной структуры), заложенных в материал в процессе его модификации.

Данные, приведенные на рис. 5.3, хорошо коррелируют с результатами термографического анализа полимеризата «полиметилметакрилат – метилметакрилат – инициатор» (рис. 5.4).



Резкое увеличение тепловыделения при прогреве системы (рис. 5.4) свидетельствует о дополимеризации остаточного мономера, причем этот процесс развивается с заметной скоростью при достижении температуры, соответствующей $T_{\text{макс}}$ на термомеханической кривой (рис. 5.3). В узком температурном интервале скорость полимеризации резко возрастает, достигает максимума и плавно уменьшается по мере исчерпания мономера.

Рис. 5.4.
**Термографическая кривая системы
«полиметилметакрилат – метилметакрилат –
инициатор»**

Температурную зону дополимеризации легко варьировать, изменяя концентрацию инициатора. При уменьшении концентрации инициатора наблюдается экспоненциальное увеличение температуры, соответствующей максимуму тепловыделения, т.е. максимальной скорости реакции. При изменении концентрации инициатора от 10^{-3} до 0.3 масс. % указанная температура меняется от 50 до 95°C.

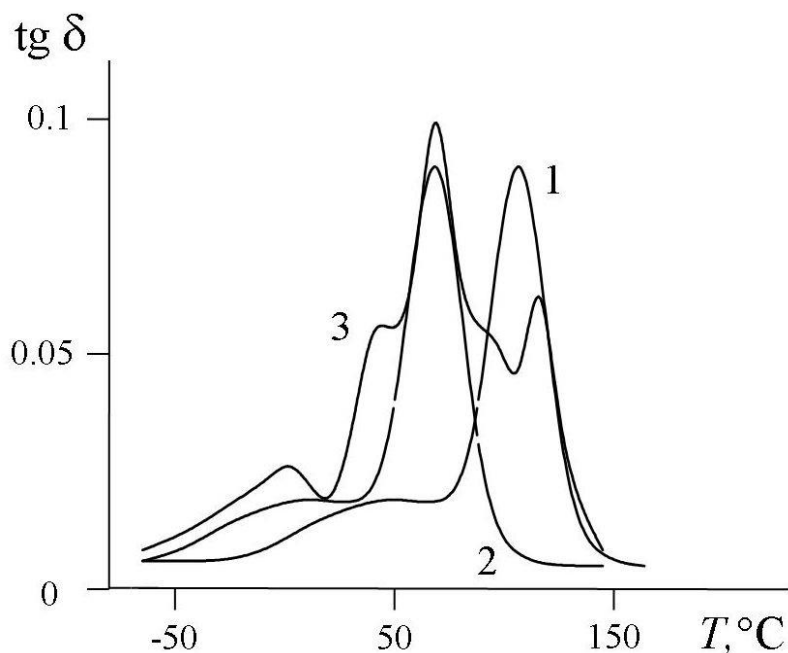
Увеличение скорости нагрева также сопровождается сдвигом пика тепловыделения в область более высоких температур.

* * *

Исследования с использованием динамического термомеханического анализа свидетельствуют о более сложном характере структурно-механических процессов, протекающих при дополимеризации остаточного мономера в полимерной матрице (рис. 5.5).

В изученном интервале температур на спектре внутреннего трения полиметилметакрилата (рис. 5.5, кривая 1) можно выделить два пика, соответствующие β -релаксации (низкотемпературный размытый пик) и α -релаксации (высокотемпературный пик)¹.

Пластифицирующий эффект мономера в реакционноспособной системе «полиметилметакрилат – метилметакрилат» закономерно проявляется в сдвиге



спектра внутреннего трения полимера в область более низких температур (рис. 5.5, кривая 2) и, соответственно, снижении температур β - и α -переходов. При этом профиль спектра остается практически неизменным.

Рис. 5.5.

Спектры внутреннего трения для полиметилметакрилата (1), системы «полиметилметакрилат – метилметакрилат» (2) и системы «полиметилметакрилат – метилметакрилат – инициатор» (3)

В присутствии инициатора вид температурной зависимости $\text{tg } \delta$ полимеризата кардинальным образом меняется. В области температур от 20 до 140°C обнаруживается ряд переходов, проявляющихся в виде двух хорошо разрешимых пиков при 60 – 70°C и при 120 – 130°C. При этом первый из них демонстрирует тенденцию к мультиплетности, что выражается в наличии низко- и высокотемпературного плеча. Наблюдаемое поведение может быть приписано протеканию в системе ряда конкурирующих химических, физико-химических и физико-механических процессов.

При температурах ниже 20°C система находится в стеклообразном состоянии, и полимеризация остаточного мономера кинетически «запрещена» вследствие полной иммобилизации кинетических единиц любого уровня, включая молекулы мономера. Нагрев полимеризата сопровождается размораживанием сегментальной подвижности, что обуславливает тенденцию к переходу в высокоэластическое состояние, снижению вязкости и размягчению образца. С другой стороны, тот же самый фактор кинетически «разрешает» дополимеризацию остаточного мономера, что определяет

¹ Природа данных релаксационных переходов рассмотрена в разделе 3.2.

стеклование системы и увеличение твердости полимеризата. При этом выделяющееся при полимеризации тепло (рис. 5.4) снова активизирует сегментальную подвижность, размягчение полимеризата, дополимеризацию новой порции мономера и т.д.

Глубина протекания данных процессов, а также температурные интервалы их реализации контролируются следующими параметрами:

- скорость нагрева полимеризата;
- концентрация и природа инициатора;
- содержание остаточного мономера.

Учет приведенных факторов позволяет оптимизировать температурно-временные режимы переработки полимер – мономерных систем и разработать регламенты соответствующих технологических процессов.

Заключение

Рассмотренные в предыдущих главах результаты позволяют заключить, что использование термомеханических методик исследования в тех или иных вариантах их инструментального воплощения является эффективным и, зачастую, самодостаточным подходом для решения насущных задач полимерного материаловедения, связанных со всесторонним анализом физико-механического поведения материала в области неразрушающих нагрузок и деформаций при произвольном сочетании силовых, температурных и временных параметров внешнего воздействия в режимах, моделирующих реальные условия эксплуатации.

Эти представления отражают один из аспектов термомеханики, который может быть условно обозначен как *«работа с системой»* или, в нашем случае, с готовым полимерным веществом или материалом. К основным разделам данного направления отнесем следующие:

- фундаментальные исследования природы, механизмов и закономерностей деформационных процессов полимеров, их фазовых, полиморфных, физических и релаксационных переходов в рамках физической и структурной механики материалов;
- прогнозирование эксплуатационной надежности и стабильности изделий и конструкций;
- сертификация, идентификация и контроль качества изделий.

Более перспективный и затребованный аспект термомеханики связан с *«работой над системой»* или, иными словами, с разработкой принципов направленного формирования материала и/или оптимизации режимов синтеза полимеров и их переработки в конечное изделие. Это направление включает исследования:

- кинетики химических и физических превращений, например, полимеризации, меж- и внутримолекулярных реакций, кристаллизации и т.п.;
- физико-механического поведения лабильных и/или реакционноспособных прекурсоров и заготовок, например, метастабильных кристаллизующихся

образцов, полимерных материалов с эффектом памяти формы, а также многокомпонентных систем, содержащих реагенты, обеспечивающие протекание реакций вулканизации, трехмерного сшивания, отверждения, дополимеризации и т.д.;

- физической, физико-химической и химической модификации полимерных материалов как низко-, так и высокомолекулярными активными соединениями.

Информативность указанных научно-технологических изысканий значительно возрастает при сочетании термомеханических инструментов с другими теплофизическими, термическими, механическими и структурными методами исследования, к которым следует отнести дифференциальную сканирующую калориметрию, термогравиметрию, рентгеноструктурный анализ, динамометрию и т.д. При этом немаловажными факторами являются разработка и внедрение в практику новых и оригинальных вариантов термомеханических методик, таких как дилатометрия деформированных или ориентированных образцов, что позволяет более точно выявлять спектр релаксационных мод, отвечающих за физико-механический отклик материала, а также дилатометрия в условиях всестороннего сжатия, которая представляется уникальным средством для изучения структурно-механического поведения неупорядоченных тел. Отметим при этом перспективы разработки специальной «интеллектуальной» техники, в которой режимы температурно-силового воздействия автоматически меняются в ответ на изменение свойств материала. В ряде случаев затребованы методики, позволяющие проводить термомеханический анализ материала в определенных, физически активных жидких и газовых средах.

Эти практические тенденции развития необходимо рассматривать в совокупности с различными подходами для обработки и интерпретации полученных результатов, например, при привлечении принципа температурно-временной суперпозиции, кинетической теории химических реакций и физических процессов, релаксационной теории и т.д. Существенное продвижение по этому пути связано с унификацией термомеханического поведения широкого круга полимерных, керамических и металлических материалов в соответствии с методологией, развитой для описания деформационных, релаксационных и физических свойств твердых тел и жидкостей и газов¹.

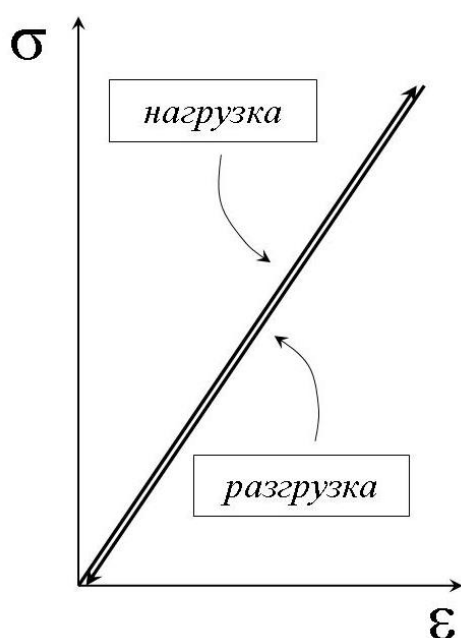
¹ см., например: Аржаков М.С., Анахов М.В., Жирнов А.Е., Луковкин Г.М., Аржаков С.А., Введение в унифицированный анализ физических свойств веществ и материалов, Montreal: Accent Graphics Communications, 2017; Arzhakov M., Relaxation in Physical and Mechanical Behavior of Polymers, Boca Raton, London, New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2019.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Молекулярно-кинетические основы деформационных процессов

Макроскопически деформация физического тела под действием внешней нагрузки выражается в изменении его размеров и формы. Эти макроскопические процессы обусловлены взаимными перемещениями микроскопических кинетических единиц молекулярного и надмолекулярного масштаба. Очевидно, что подобные перегруппировки развиваются за счет температурно-силовой активации колебательных и поступательных степеней свободы той или иной кинетической единицы. На основании приведенного тезиса в данном Приложении рассмотрены закономерности основных типов деформационных процессов веществ и материалов.

1. Упругость



Для понимания природы упругости рассмотрим результаты циклического испытания идеально упругого тела в режиме «нагрузка – разгрузка» (рис. 1).

В соответствии с законом Гука

$$\sigma = E\varepsilon,$$

где E – модуль упругости материала

как при нагрузке, так и при разгрузке образца, зависимость напряжения σ от деформации ε линейна, причем в условиях эксперимента данные зависимости совпадают.

Рис. 1.

Типичная диаграмма в режиме «нагрузка – разгрузка» для идеально упругого тела

Модуль упругости, т.е. коэффициент пропорциональности в законе Гука (выражение (1)), является одним из наиболее важных механических параметров материала и количественно описывает упругое сопротивление тела внешним нагрузкам. В зависимости от режима деформирования различают следующие типы этой характеристики.

Модуль Юнга E определяет упругий отклик физического тела в условиях одноосного растяжения или одноосного сжатия. В этих случаях упругая деформация ε вдоль оси растяжения (сжатия) сопровождается обратной упругой деформацией сжатия (растяжения) в нормальной направлении ε_{\perp} . Для учета этого фактора используют **коэффициент**

Пуассона μ
$$\mu = \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon}.$$

Величина μ зависит только от природы данного материала, и ее теоретические значения лежат в пределах от 0 (идеально хрупкое тело) до 0.5 (абсолютно несжимаемое тело). Для большинства реальных образцов металлов, керамики и полимеров характерны величины коэффициента Пуассона в интервале от 0.25 до 0.35.

Модуль сдвига G описывает упругий отклик при сдвиговых деформациях. Для изотропного тела характерно следующее соотношение между модулем сдвига, модулем Юнга и коэффициентом Пуассона:

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)}.$$

Модуль объемной упругости (объемного сжатия) K , величина которого является характеристикой упругости материала в условиях гидростатического или объемного сжатия. Для изотропных тел выполняются следующие соотношения:

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\mu)}$$

и

$$K = \frac{EG}{3(3G - E)}.$$

Отметим, что понятие «модуль упругости» при испытаниях в условиях динамического механического анализа имеет другой физический смысл и определяет часть затраченной механической работы, упруго возвращенную системой при ее разгрузке (см. раздел 2.3).

Механическое поведение, представленное на рис. 1, позволяет заключить, что упругая деформация характеризуется

1. **геометрической обратимостью** – после разгрузки происходит полная релаксация деформации, и деформированный образец полностью восстанавливает свои первоначальные размеры и форму;
2. **термодинамической обратимостью** – прямой и обратный процессы проходят через те же самые промежуточные состояния, что свидетельствует о равновесном характере деформации.

С физической точки зрения площадь под линией нагрузки представляет собой затраченную работу деформации (см. раздел 2.3), а площадь под линией разгрузки – работу, которую система обратимо возвращает в обратном процессе. Отмеченное выше совпадение указанных линейных зависимостей означает отсутствие гистерезиса, т.е. равенство затраченной и возвращенной работы. Это, в свою очередь, свидетельствует о том, что для упругой деформации не происходит диссипации механической энергии в виде тепла.

**Взаимосвязанные и
взаимодополняющие критерии
идеальной упругости**

- *геометрическая и термодинамическая обратимость деформации;*
- *полный возврат затраченной работы при разгрузке образца;*
- *отсутствие диссипации механической энергии.*

С молекулярно-кинетической точки зрения природа упругости может быть представлена следующим образом.

Макроскопическая деформация физических тел, проявляющаяся в изменении их формы и размеров, обусловлена взаимными перемещениями микроскопических кинетических единиц, которые обладают колебательными или поступательными степенями свободы. Для простейшего случая

низкомолекулярного аморфного тела подобной элементарной структурной единицей является молекула.

В твердом состоянии при данной температуре T , когда тепловая энергия kT много меньше высоты потенциального барьера E_a , динамика молекул ограничена их колебаниями около положения равновесия. Усредненное расстояние l_0 между молекулами в соседних потенциальных ямах (рис. 2) определяется балансом сил притяжения и отталкивания между ними.

Если к такой системе приложено внешнее механическое воздействие, данная пара кинетических единиц находится под действием двух полей – термического kT и механического $\gamma\sigma$. В случае, когда сумма тепловой и механической энергии меньше величины потенциального барьера ($kT + \gamma\sigma < E_a$), происходят только незначительные взаимные смещения молекул друг относительно друга в пределах соответствующих потенциальных ям. Это, однако, сопровождается увеличением расстояния

между частицами до значения l , что определяет деформацию системы

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (\text{рис. 2}).$$

Очевидно, что при снятии нагрузки данные молекулы возвращаются в исходное состояние, обуславливая тем самым обратимый характер деформации.

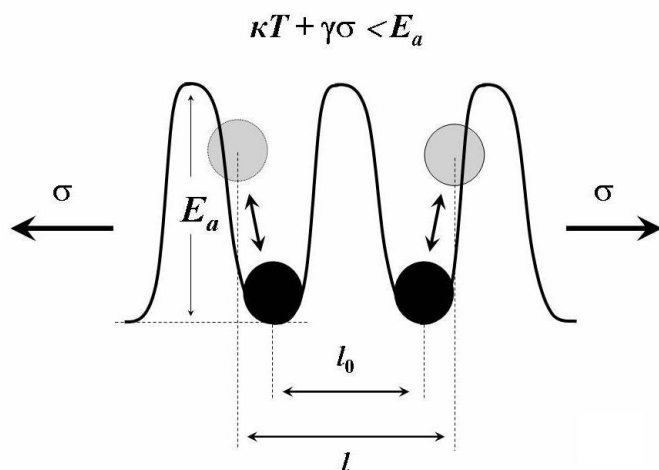


Рис. 2.
Молекулярный механизм упругой деформации

Следовательно, упругая реакция твердого тела в условиях механического воздействия имеет энергетическую природу, т.е. определяется энергией взаимодействия между кинетическими единицами. При разгрузке движущая сила обратимости упругой деформации связана с возвратом «возмущенных» кинетических единиц в исходное состояние, характеризующееся минимумом потенциальной энергии.

Безусловно, смещение кинетических единиц из положения равновесия, отвечающее за развитие упругой деформации, (рис. 2) сопровождается также изменением энтропии, однако, вклад энтропийной составляющей пренебрежимо мал по сравнению с изменением внутренней энергии системы.

Энергетическая природа упругости четко появляется в обратной пропорциональности модуля упругости материала и температуры испытания –

$E \sim 1/T$. При увеличении температуры интенсивность и амплитуда колебаний кинетических единиц около положения равновесия увеличивается, энергия их взаимодействий уменьшается, что приводит к экспериментально фиксируемому снижению E .

2. Вязкое течение и пластичность

Как отмечено в предыдущем разделе, при температурах, когда $kT < E_a$, кинетические единицы (молекулы), составляющие низкомолекулярное аморфное тело, обладают только колебательными степенями свободы. Очевидно, что при повышении температуры амплитуда колебаний и, соответственно, величина kT увеличиваются. При достижении определенной температуры выполняется условие $kT \geq E_a$, что обеспечивает переход кинетической единицы в соседнюю потенциальную яму с преодолением активационного барьера (рис. 3). Эти микроскопические процессы обуславливают течение жидкости под действием собственного веса, который в данном случае играет роль внешнего силового воздействия.

Для низкомолекулярных тел критическую температуру развития вязкого течения связывают с температурой текучести T_T (температура перехода из твердого агрегатного состояния в жидкое) или с температурой стеклования T_c (температура перехода из стеклообразного физического состояния в вязкотекучее), которые для данного класса соединений совпадают ($T_T = T_c$). Экспериментально указанный переход хорошо разрешается с использованием метода статического термомеханического анализа (рис. 3.2а, раздел 3.1).

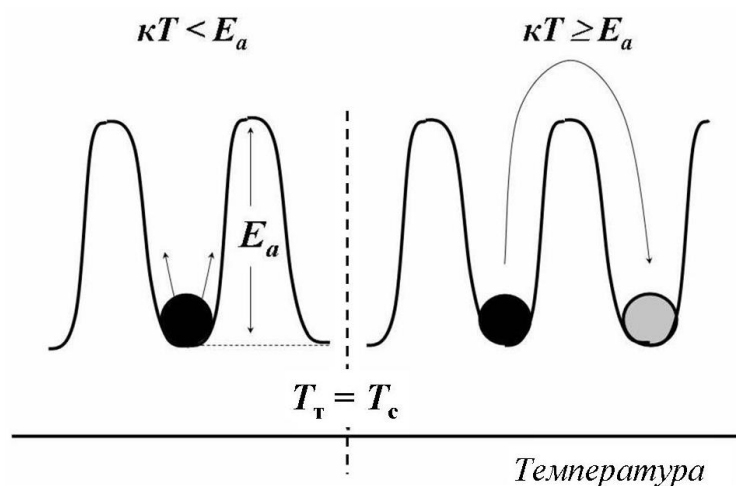


Рис. 3.
Молекулярный механизм
вязкого течения

Взаимные перемещения молекул, ответственные за вязкое течение, происходят не мгновенно, а требуют определенного времени, которое обусловлено временем перехода кинетической единицы из одного состояния в другое или временем ее релаксации τ . В связи с этим, проявление текучести имеет ярко выраженный релаксационный, зависящий от времени характер.

Макроскопическое течение с сохранением объема, но не формы наблюдается, когда время воздействия собственного веса или время наблюдения t превышает τ ($t > \tau$). В противном случае ($t < \tau$) молекулы не успевают переместиться относительно друг друга, и мы воспринимаем данный образец как твердое тело, сохраняющее и объем, и форму. Величина τ определяется температурой и зависящей от нее вязкостью данного вещества.

Следовательно, вязкое течение низкомолекулярного аморфного тела под действием собственного веса представляет собой последовательность переходов молекул из одной потенциальной ямы в другую.

В рамках схемы «напряжение – температура – время» это поведение реализуется при выполнении следующих условий: $kT \geq E_a$ и $t > \tau$.

* * *

Рассмотрим поведение низкомолекулярного аморфного тела при температурах $T < T_g = T_c$. В данном температурном интервале $kT < E_a$, и кинетические единицы способны совершать только колебательные движения около положения равновесия (рис. 3).

При приложении внешнего, например, растягивающего напряжения σ взаимные перемещения кинетических единиц с преодолением потенциального барьера проявляются при условии $kT + \gamma\sigma > E_a$ (рис. 4). По своему молекулярному механизму подобные пластические деформации в твердом теле аналогичны вязкому течению, но реализуются при низких температурах за счет дополнительной механической активации переходов кинетических единиц из одной потенциальной ямы в другую.

Точно так же, как и в случае течения под действием собственного веса, взаимные перемещения молекул, определяющие развитие пластичности, требуют времени τ . Пластическая деформация протекает, когда $t > \tau$, где t – время приложения внешнего напряжения σ . Если $t < \tau$, молекулы не успевают

преодолеть потенциальный барьер, и для материала характерен упругий отклик (рис. 2).

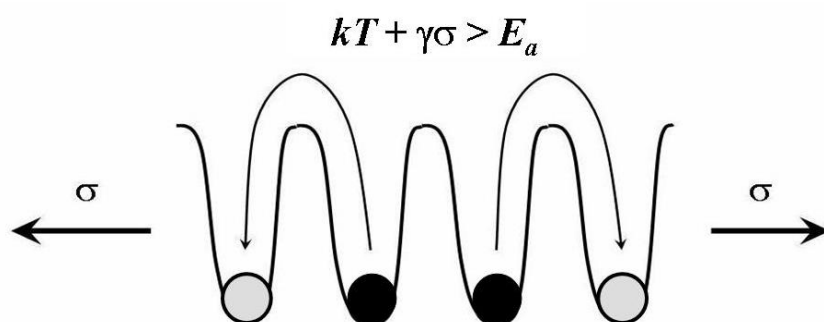


Рис. 4.
Молекулярный механизм пластической деформации

В идеальном варианте, как вязкое течение жидкости, так и пластическая деформация аморфного твердого тела являются необратимыми процессам.

Для твердых аморфных образцов это легко продемонстрировать, подвергнув их циклическому испытанию, результаты которого приведены на рис. 5. Разгрузка тела, деформированного до заданной величины ϵ , показывает полное отсутствие обратимости деформационного процесса, и образец в свободном состоянии сохраняет необратимую деформацию $\epsilon_{\text{необр}}$, равную приложенной, ($\epsilon = \epsilon_{\text{необр}}$) в течение неограниченного времени.

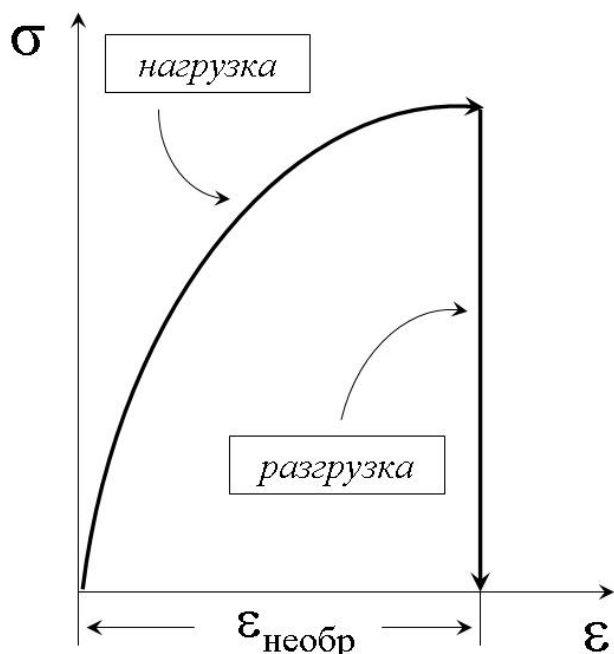


Рис. 5.
Типичная диаграмма в режиме «нагрузка – разгрузка» для низкомолекулярного аморфного тела

Иными словами, по сравнению с идеально упругим поведением (рис. 1) для пластической деформации не характерна ни геометрическая, ни термодинамическая обратимость (рис. 5).

Отсутствие при разгрузке возврата затраченной работы означает ее полную «потерю» в единичном цикле «нагрузка – разгрузка». Причина наблюдаемых «механических» потерь связана со следующими молекулярно-кинетическими аспектами процесса.

***Взаимосвязанные и
взаимодополняющие критерии
идеального вязкого течения и
идеальной пластичности***

- *отсутствие как геометрической, так и термодинамической обратимости деформации;*
- *полная диссипации механической энергии в виде тепла.*

Как отмечено выше, вязкое течение и пластичность обусловлены взаимными перемещениями молекул. В конденсированном состоянии подобные поступательные движения протекают в вязкой среде, что сопровождается появлением внутреннего трения. Именно этот фактор приводит к диссипации механической энергии в виде тепла.

3. Вязкоупругость

В предыдущих разделах рассмотрена идеализированная картина двух базовых типов деформации – упругости и вязкого течения (пластичности). Отметим, что на практике в «чистом» виде эти виды деформационных процессов наблюдаются крайне редко и только для узкого круга веществ и материалов. Для реальных объектов, в первую очередь, для полимеров характерно сочетание упругости и пластичности. Такое поведение обозначают как «вязкоупругость», а соответствующие тела называют «вязкоупругими».

Суперпозиция деформационного поведения идеально упругого (рис. 1) и идеально пластичного тела (рис. 5) позволяет предположить два варианта вязкоупругого отклика материала в режиме циклического испытания (рис. 6). Подчеркнем, что приведенные на рис. 6 результаты не являются гипотетическими, а характерны для широкого круга реальных материалов, в частности, для линейного (рис. 6а) и вулканизированного каучука (рис. 6б).

Анализ данных, показанных на рис. 6, позволяет сформулировать следующие критерии вязкоупругости:

- сосуществование обратимой $\epsilon_{обр}$ и необратимой $\epsilon_{необр}$ компонент деформации ϵ , причем заданная деформация является суммой указанных составляющих ($\epsilon = \epsilon_{обр} + \epsilon_{необр}$);
- сосуществование двух компонент затраченной работы A , которая количественно оценивается как площадь под кривой нагрузки,

$$A = A_{упр} + A_{п},$$

где $A_{упр}$ – часть механической работы упруго (обратно) возвращающейся при разгрузке образца (количественно оценивается как площадь под кривой разгрузки), $A_{п}$ – часть механической работы, необратимо потерянной в цикле вследствие возникновения внутреннего трения и диссипации механической энергии в виде тепла (количественно оценивается как площадь петли гистерезиса).

Иными словами, вязкоупругость проявляется в виде геометрической необратимости и/или термодинамической необратимости деформации.

Для низкомолекулярных тел обратимая составляющая обусловлена упругостью материала, а необратимая – вязким течением. Для полимеров природа вязкоупругости представляется более сложной вследствие цепного строения данного класса соединений.

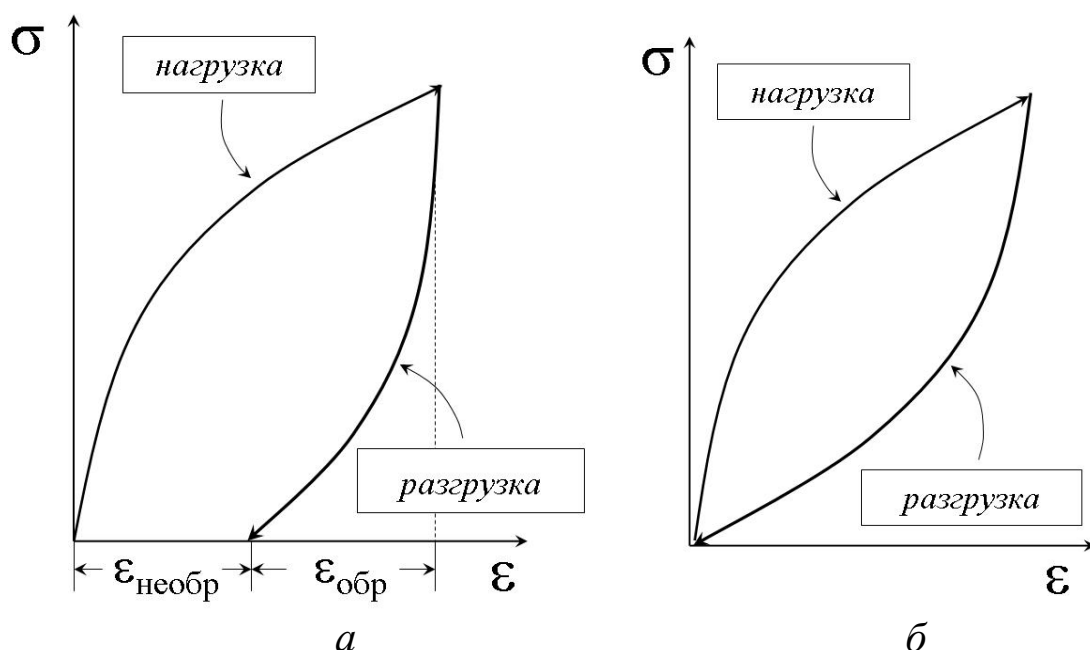
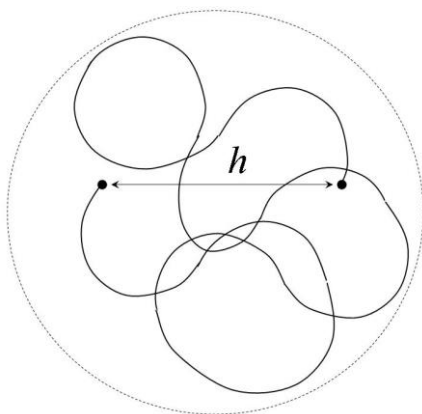


Рис. 6. Типичные результаты циклического испытания вязкоупругого тела в режиме «нагрузка – разгрузка». Пояснения в тексте

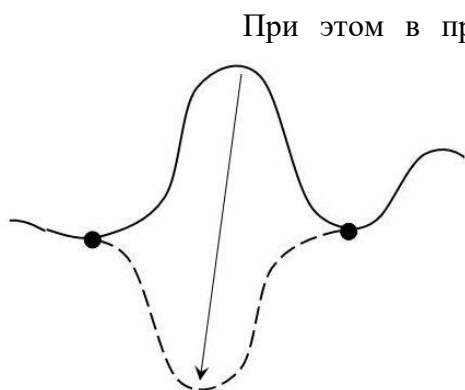
4. Особенности деформационного поведения полимеров

В рамках молекулярно-кинетического анализа физико-механического поведения веществ и материалов первоочередной задачей исследования является поиск элементарной кинетической единицы, определяющей протекание деформационного процесса. Напомним, что в низкомолекулярных аморфных телах роль такой кинетической единицы играет молекула.



Основой полимеров служит макромолекула или макромолекулярная цепь с огромным (несколько порядков) отношением длины к диаметру. В свободном состоянии макромолекула принимает конформацию макромолекулярного клубка [122, 123], который может быть описан эффективной сферой. Размер макромолекулярного клубка оценивают по расстоянию между концами цепи h (рис. 7).

Рис. 7. Схематическое изображение конформации макромолекулярного клубка с размером h



При этом в пределах данного макромолекулярного клубка можно выделить фрагмент цепи (кинетический сегмент), способный к квазинезависимым поступательным движениям (рис. 8). С этой точки зрения, сегмент является кинетической единицей, специфичной для полимерного состояния вещества.

Рис. 8. Схематическое представление поступательного перемещения кинетического сегмента в пределах данной макромолекулярной цепи

Таким образом, в отличие от низкомолекулярных аморфных тел для аморфных полимеров существует два типа кинетических единиц – сегмент и макромолекулярный клубок.

4.1. Деформационное поведение изолированного макромолекулярного клубка

В идеальном случае, когда исключены любые внешние воздействия (макромолекула в вакууме), клубок принимает макросостояние, которое количественно описывается «невозмущенным» размером h_0 (рис. 9а). На практике данное макросостояние достигается для разбавленных растворов полимеров в Θ -условиях.

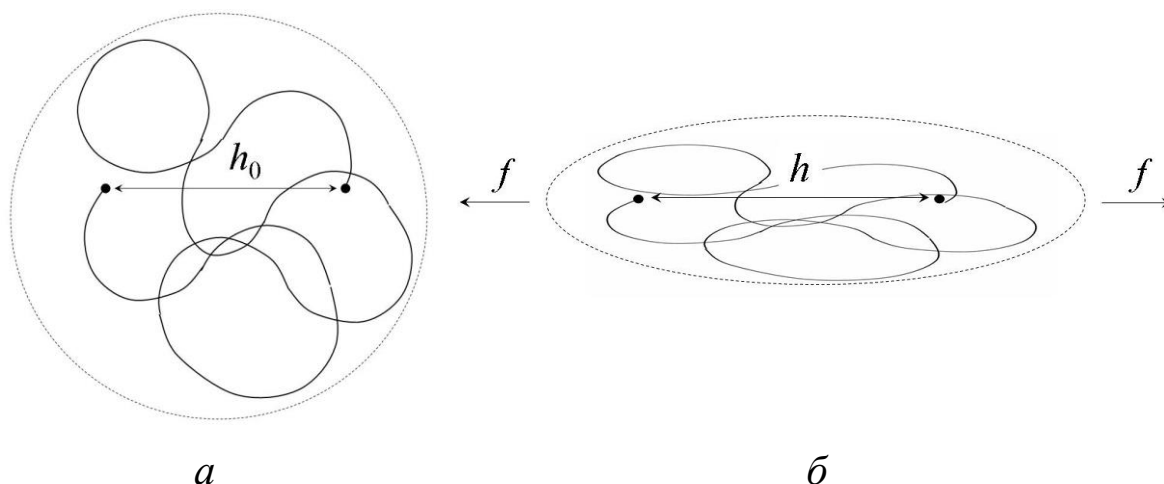


Рис. 9. Схематическое представление макромолекулярного клубка с «невозмущенными» размерами h_0 (а) и его деформации в условиях одноосного растяжения под действием силы f (б)

Вследствие теплового движения сегментов данное макросостояние может быть реализовано практически бесчисленным количеством микросостояний, связанных с различными вариантами размещения макромолекулярного клубка в пределах эффективной, описывающей его сферы.

В условиях одноосного растяжения при приложении внешней силы f деформация, т.е. разворачивание макромолекулярного клубка (рис. 9б) также развивается за счет подвижности сегментов. Формальное применение закона Гука позволяет записать:

$$f = E\varepsilon = E \frac{h-h_0}{h_0}. \quad (2)$$

В этом случае, коэффициент пропорциональности E в выражении (2) является мерой сопротивления клубка внешнему механическому воздействию. Очевидно, что силой, препятствующей растяжению, является термически активированная сегментальная подвижность. Чем выше температура, тем выше интенсивность теплового движения сегментов, а, следовательно, тем выше сопротивление клубка и больше величина E . Это диктует прямую пропорциональность $E \sim T$. Напомним, что для идеально упругих твердых тел наблюдается обратная пропорциональность указанных параметров.

Отметим, что термомеханическое поведение макромолекулярного клубка аналогично поведению газа. Нагрев газа в замкнутом объеме приводит к повышению интенсивности теплового движения молекул и росту давления на стенки сосуда.

С точки зрения термодинамики, интенсивность сегментальной подвижности связана с термодинамической вероятностью W макромолекулярного клубка, т.е. количеством микросостояний, которые достигаются путем перестановок сегментов. Зависимость термодинамической вероятности от размера клубка

описывается функцией распределения Гаусса, типичный вид которой показан на рис. 10.

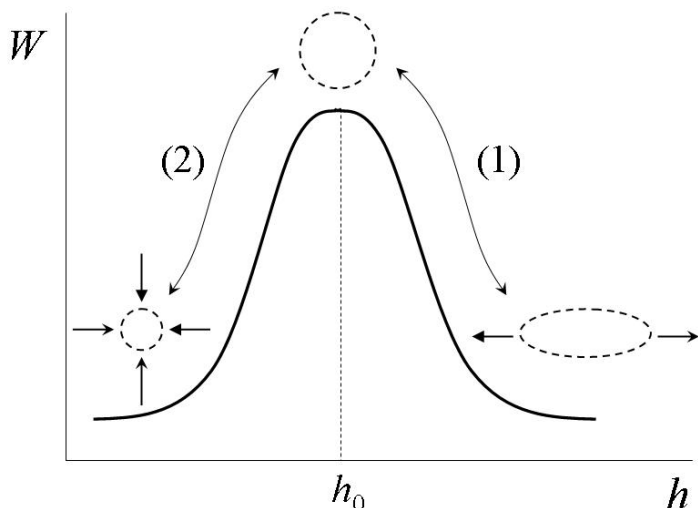


Рис. 10.
Зависимость термодинамической вероятности W от расстояния между концами макромолекулярного клубка h

Взаимосвязь микроскопической термодинамической вероятности W с макроскопической термодинамической функцией — энтропией S — задана законом Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (3)$$

где k — константа Больцмана.

При данных условиях макромолекулярный клубок, представленный на рис. 10 в виде сферической частицы, принимает квазиравновесные размеры h_0 , которые обеспечивают максимальную свободу для перегруппировок сегментов и, следовательно, максимальное количество микросостояний и максимальные величины термодинамической вероятности и энтропии.

При одноосном растяжении за счет квазинезависимых перемещений сегментов сферические клубки принимают эллипсоидальную форму с увеличением расстояния между концами цепи h (путь (1), рис. 10). Это сопровождается снижением как термодинамической вероятности системы, так и ее энтропии. В условиях деформации снижение энтропии компенсируется приложенной механической энергией. При разгрузке макромолекулярный клубок возвращается в исходное состояние, характеризующееся размером h_0 и максимумом энтропии. Аналогичное поведение наблюдается и в случае объемного сжатия клубка с уменьшением расстояния между концами цепи (путь (2), рис. 10).

Деформация макромолекулярного клубка сопровождается некоторым изменением внутренней энергии. Однако по сравнению с изменением энтропии энергетический вклад в термодинамический баланс пренебрежимо мал, и природу термомеханического поведения указанных объектов практически нацело связывают с энтропийным фактором.

Следовательно, деформация макромолекулярного клубка, обусловленная сегментальной подвижностью, представляет собой обратимый процесс, причем движущей силой обратимости является стремление системы вернуться в состояние, наиболее выгодное с энтропийной точки зрения.

Иными словами, в отличие от энергетической упругости (рис. 2) геометрическая обратимость деформации клубков имеет энтропийную природу.

4.2. Деформационное поведение модели, включающей два изолированных макромолекулярных клубка

Для более глубокого анализа молекулярно-кинетической картины деформационного поведения полимеров рассмотрим одноосное растяжение модельной системы, включающей два макромолекулярных клубка (обозначены затемненными окружностями на рис. 11).

Кинетическими единицами, поступательные перемещения которых определяют деформацию подобной системы, являются собственно клубки и составляющие их сегменты. Прежде всего, определим временные рамки деформационного процесса.

При данной температуре переход сегмента из одного состояния в другое требует определенного времени, которое обозначим как время релаксации сегмента $\tau_{\text{сегм}}$. Для макромолекулярного клубка аналогичный параметр обозначим как $\tau_{\text{мк}}$. Очевидно, что $\tau_{\text{сегм}} \ll \tau_{\text{мк}}$.

В исходном состоянии «1» определим размер системы как l_1 .

При одноосном растяжении в течение времени $\tau_{\text{сегм}} < t < \tau_{\text{мк}}$ сегменты успевают перегруппироваться, что определяет деформацию системы за счет разворачивания клубков. Взаимного перемещения клубков, т.е. смещение их центров масс, при этом не происходит. В результате реализуется деформированное состояние системы «2», размер которого определяем как l_2 .

При разгрузке деформация $\varepsilon_2 = \frac{l_2 - l_1}{l_1}$

обратимо релаксирует по энтропийному механизму, рассмотренному в предыдущем разделе, что обуславливает полный возврат деформированного состояния «2» в исходное состояние «1».

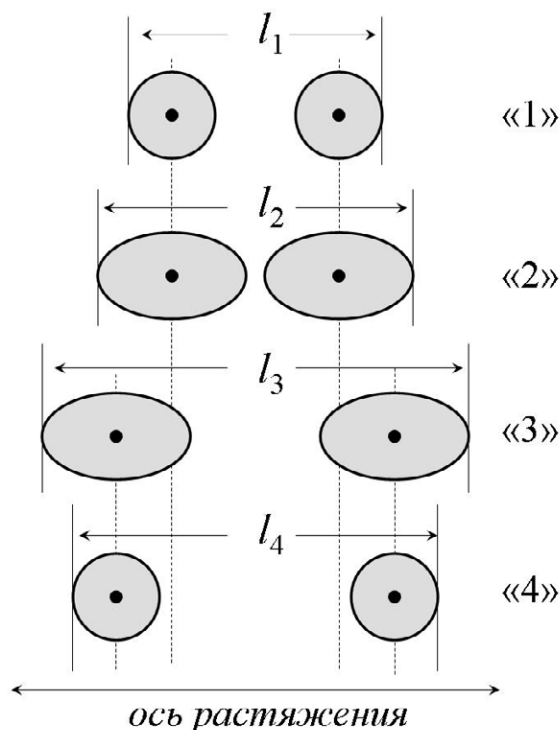


Рис. 11. Схематическое представление деформации одноосного растяжения для системы, состоящей из двух макромолекулярных клубков

При увеличении времени воздействия до $t > \tau_{\text{МК}} > \tau_{\text{сегм}}$ деформация развивается как за счет сегментальной подвижности, так и за счет взаимного перемещения макромолекулярных клубков. В этом случае мы приходим к деформированному состоянию «3», для которого величина деформации равна

$$\varepsilon_3 = \frac{l_3 - l_1}{l_1}. \text{ При разгрузке (переход в состояние «4») обратимая составляющая}$$

$$\text{деформации } \varepsilon_{\text{обр}} = \frac{l_3 - l_4}{l_1} \text{ обусловлена релаксацией деформированных}$$

$$\text{макромолекулярных клубков, а необратимая } \varepsilon_{\text{необр}} = \frac{l_4 - l_1}{l_1} \text{ – смещением}$$

их центров масс.

Таким образом, модельная система, включающая два макромолекулярных клубка, демонстрирует ярко выраженную вязкоупругость, что выражается в сосуществовании обратимой и необратимой компонент деформации.

В отличие от низкомолекулярных модельных систем в данном случае природа обратимости части заданной деформации имеет не энергетический, а энтропийный характер.

4.3. Вязкоупругое поведение аморфных полимеров

В первом приближении, структуру аморфного полимера можно представить в виде взаимопроникающих клубков¹. Более того, в ряде исследований [39, 124] отмечают экспериментально показанную идентичность размеров полимерных клубков в растворе и в блочном аморфном полимере, а также тот факт, что поведение клубков в блоке подчиняется закономерностям поведения изолированных клубков (рис. 10). Иными словами, в аморфном полимере переплетенные макромолекулярные клубки, связанные физическими взаимодействиями, сохраняют свою индивидуальность и в условиях температурно-силового воздействия подвержены квазинезависимым микродеформационным процессам, аналогичным для изолированного клубка. На основании этих заключений применим к аморфным полимерам приведенные выше подходы.

Влияние температуры на термомеханическое поведение аморфных полимеров рассмотрено в разделе 3.1. Напомним, что для этих материалов характерны два температурных перехода – из стеклообразного в высокоэластическое состояние и из высокоэластического в вязкотекучее, которые проявляются при температурах стеклования T_g и текучести T_f соответственно.

При температуре стеклования в образце происходит термическая активация сегментальной подвижности, а при температуре текучести – подвижности макромолекулярных клубков. При произвольно выбранной температуре активация данных кинетических единиц может потребовать внешнего механического напряжения.

Рассмотрим случай, когда сумма термической и механической энергии $kT + \gamma\sigma$, обеспечивает поступательные перемещения как сегментов, так и макромолекулярных клубков, причем время воздействия t превышает

¹ Более подробно структуру аморфных полимеров обсуждают в Главе 3.

усредненное время релаксации сегмента $\bar{\tau}_{\text{сегм}}$ и макромолекулярного клубка $\bar{\tau}_{\text{мк}}$ ($t > \bar{\tau}_{\text{мк}} > \bar{\tau}_{\text{сегм}}$). Как показано в предыдущих разделах, именно эти критерии определяют участие обеих кинетических единиц в деформационном процессе.

При выполнении данных условий в режиме циклических испытаний вязкоупругое поведение аморфного полимера удовлетворяет ситуации, показанной на рис. 6а, – деформация характеризуется как геометрической, так и термодинамической необратимостью.

Молекулярно-кинетическая интерпретация этой картины полностью основана на модельных представлениях, рассмотренных в предыдущем разделе.

Безусловно, накопление в каждом цикле необратимой составляющей деформация означает потерю эксплуатационной стабильности материала. В практической деятельности этот нежелательный фактор исключают за счет вулканизации, т.е. редкой сшивки макромолекулярных цепей. Данная химическая модификация полимера препятствует взаимному перемещению макромолекулярных клубков, не влияя на характер сегментальной подвижности. В результате, получают материал, поведение которого в условиях циклической нагрузки характеризуется полной геометрической обратимостью (рис. 6б) за счет деформации клубков, имеющей энтропийную природу.

4.4. Высокоэластичность

Вулканизация лежит в основе производства эластомеров (каучуков) – трехмерных полимерных сеток, для которых фрагмент структуры схематически представлен на рис. 12. Выше температуры стеклования, т.е. в условиях, когда термически активирована сегментальная подвижность, трехмерные сетки демонстрируют специфичный для полимеров вид деформации – **высокоэластичность**.

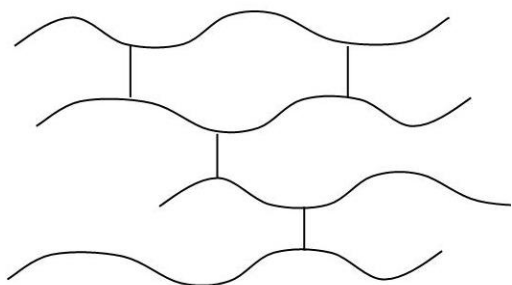


Рис. 12.

Схематическое представление структуры трехмерной полимерной сетки

Уникальной чертой высокоэластичности является способность в чрезвычайно большом (несколько сот процентов) обратимым деформациям. Отметим, что обратимые упругие деформации для низкомолекулярных тел развиваются в пределах $\varepsilon \leq 1\%$.

Природа высокоэластических деформаций заключается в том, что в пределах трехмерной сетки (рис. 12) макромолекулярные клубки сохраняют свою индивидуальность, и их деформационное поведение описывается механизмом, рассмотренным в разделе 4.1 данного Приложения. Иными словами, деформационное поведение эластомера при растяжении определяется разворачиванием макромолекулярных клубков с обеднением набора микросостояний и уменьшением энтропии системы, а при разгрузке – обратимым восстановлением исходных размеров и формы за счет возврата деформированных клубков в исходное состояние с максимумом энтропии /4 – 6, 122/.

Очевидно, что в отличие от идеального поведения изолированного макромолекулярного клубка деформация реального эластомера сопровождается не только изменением его энтропии, но также и внутренней энергии. Однако исследования высокоэластической деформации каучуков показали доминирующий (до 80 – 85 %) вклад энтропийного фактора в термодинамический баланс процесса.

При больших (сотни процентов) высокоэластических деформациях эластомера структурно-механическая картина процесса более сложна, чем простое разворачивание макромолекулярных клубков.

На рис. 13 приведены типичные динамометрические кривые эластомера, деформированного с

постоянной скоростью $d\varepsilon/dt$ в режиме «растяжение – сокращение». На кривой растяжения можно выделить три характерные области, различающиеся по величине текущего модуля $d\sigma/d\varepsilon$, который количественно характеризует сопротивление материала внешнему механическому воздействию.

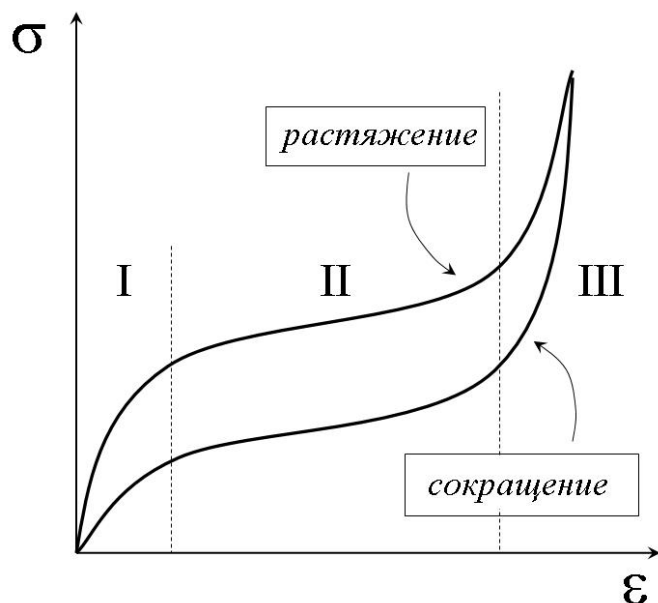


Рис. 13.
Типичные динамометрические кривые растяжения и сокращения эластомера с постоянной скоростью деформации $d\varepsilon/dt$

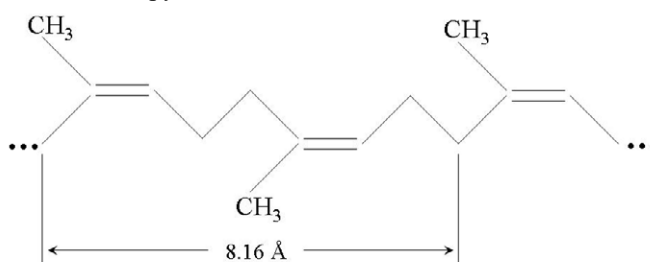
Для пояснения наблюдаемого поведения обратимся к структурной модели аморфного полимера (см. Главу 3, рис. 3.1). Помимо химической трехмерной сетки (рис. 12) эта модель принимает во внимание наличие флуктуационной физической сетки, узлами которой являются плотноупакованные кластеры или λ -структуры.

На участке I кривой растяжения (рис. 13) макроскопический отклик эластомера на деформацию $d\sigma/d\varepsilon$ обусловлен сопротивлением указанной физической структуры. При переходе от участка I к участку II происходит механически активированное разрушение λ -структур и, следовательно, физической сетки. Вследствие этого в пределах участка II деформация развивается в «бесструктурной» среде за счет разворачивания макромолекулярных клубков. Сопротивление материала в этом случае обусловлено лишь слабыми межмолекулярными взаимодействиями, в результате чего наблюдается значительное понижение величин $d\sigma/d\varepsilon$. В области III клубки максимально развернуты и ориентированы вдоль оси вытяжки. В результате, механическая нагрузка ложится на ковалентные, внутримолекулярные высокоэнергетические связи. При этом происходит закономерный рост параметра $d\sigma/d\varepsilon$.

Доказательством практически предельного разворачивания клубков на участке III кривой растяжения служит количественное соответствие периода идентичности, экспериментально определенного рентгеноструктурными методами для вытянутого эластомера, и теоретического значения периода идентичности, рассчитанного для полностью распрямленной цепи.

Период идентичности – повторяющийся фрагмент макромолекулярной цепи с одинаковой пространственной структурой.

Так, для макромолекулы 1,4 – *цис* – полиизопрена период идентичности оценивают по расположению метиленовых групп относительно двойной связи:



Высокоэластическая деформация характеризуется отсутствием термодинамической обратимости. При разгрузке деформированного эластомера динамометрические кривые прямого и обратного процессов не совпадают. Наблюдаемый при этом гистерезис обусловлен диссипацией части механической энергии в виде тепла вследствие внутреннего трения, вызванного поступательным движением сегментов друг относительно друга.

***Взаимосвязанные и
взаимодополняющие критерии
высокоэластичности***

- *геометрическая, но не термодинамическая обратимость деформации;*
- *потеря части механической работы вследствие диссипации энергии в виде тепла.*

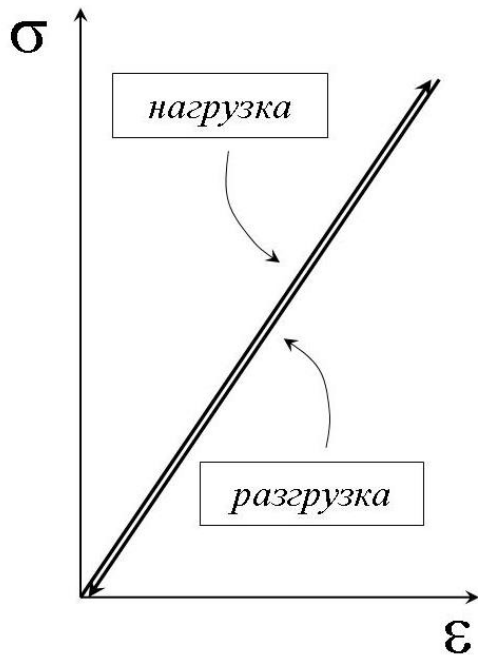
* * *

Суммируем приведенный выше материал.

К базовым механизмам деформации относятся упругость и вязкое течение. Первый из них связан с взаимными смещениями кинетических единиц в пределах соответствующих потенциальных ям, тогда как второй включает взаимные перемещения кинетических единиц из одной потенциальной ямы в соседнюю.

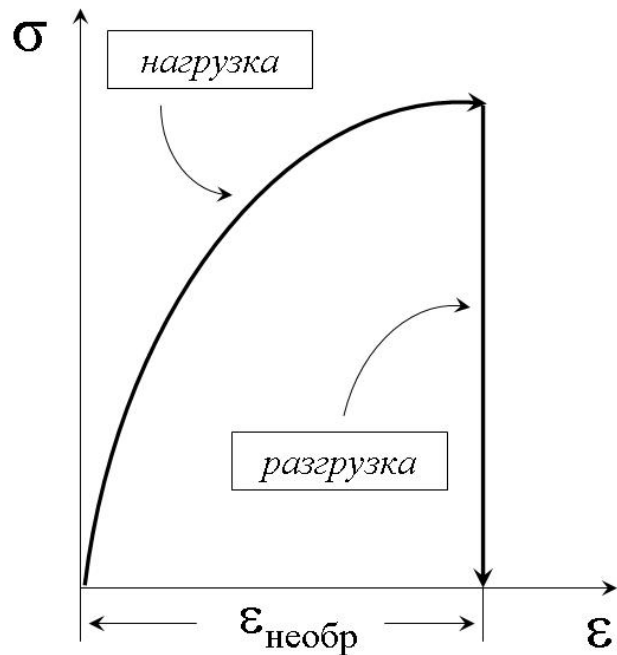
Вязкоупругость, как универсальный механизм деформации конденсированных тел, представляет собой комбинацию упругости и вязкого течения. Подобная суперпозиция выражается как сосуществование обратимой и необратимой составляющих деформации и/или сосуществование двух составляющих затраченной механической работы, одна из которых упруго накапливается в образце и обратимо возвращается при разгрузке, а вторая необратимо рассеивается в виде тепла. Для низкомолекулярных тел обратимая компонента как деформации, так и работы связана с энергетической упругой деформацией, а для полимеров – с высокоэластической энтропийной деформацией.

Упругость



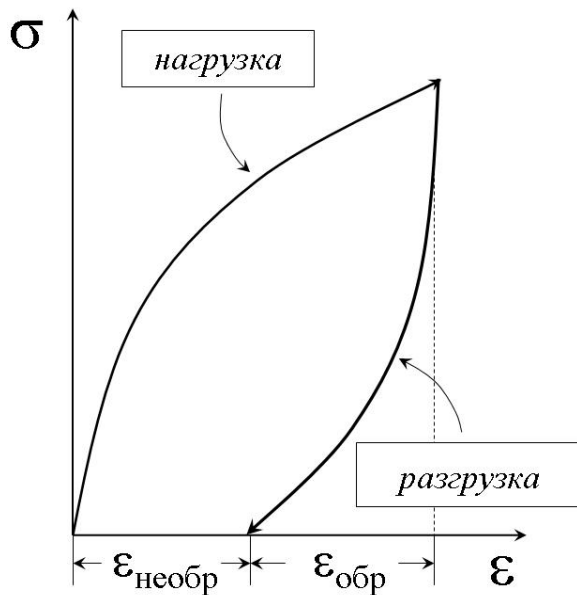
- геометрическая и термодинамическая обратимость;
- полный возврат затраченной механической работы при разгрузке.

Вязкое течение

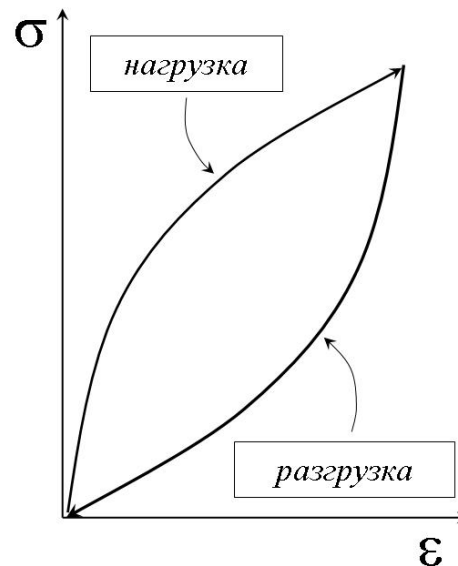


- отсутствие как геометрической, так и термодинамической обратимости;
- полная потеря затраченной механической работы.

Вязкоупругость



- отсутствие как геометрической, так и термодинамической обратимости;
- частичный возврат затраченной механической работы при разгрузке.



- геометрическая, но не термодинамическая обратимость;
- частичный возврат затраченной механической работы при разгрузке.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Принцип температурно-временной суперпозиции

Основой принципа служит эквивалентность влияния на механический отклик материала двух временных параметров:

1. времени t , частоты $\omega \sim \frac{1}{t}$ или скорости механического воздействия $V \sim \frac{1}{t}$;
2. времени релаксации или реакции материала, обратно пропорционального температуре:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}},$$

где E_a – энергия активации, τ_0 – предэкспонента.

Для простых активационных процессов деформации, не сопровождающихся изменением структурного состояния образца, время релаксации материала отождествляют с временем элементарного акта деформации τ . По физическому смыслу эта величина представляет собой время перехода кинетической единицы, ответственной за развитие деформации, из одного состояния в другое или время релаксации данной кинетической единицы (см. Приложение 1).

Указанную « $t - \tau$ » эквивалентность выражают следующим тезисом.

Одного и того же механического отклика материала можно добиться

- либо изменением времени воздействия при постоянной температуре, т.е. при постоянном времени релаксации;
- либо изменением времени релаксации за счет изменения температуры при постоянном времени воздействия.

Иными словами, уменьшение температуры деформации эквивалентно повышению скорости или частоты механического воздействия и наоборот.

Данное заключение лежит в основе следующей процедуры обработки экспериментальных данных.

Рассмотрим зависимости модуля упругости или модуля накопления E' материала от частоты нагружения ω в интервале $\omega_1 - \omega_2$ при температурах $T_1 > T_2 > T_3$ (рис. 1). Произвольно выберем температуру приведения $T_{пр}$, например T_2 . На частотной зависимости, полученной при данной температуре выберем определенную частоту воздействия (частоту приведения $\omega_{пр}$), например ω_2 . При выбранной паре температурно-частотных параметров испытания « $T_2 - \omega_2$ » механический отклик материала характеризуется строго определенной величиной модуля упругости $(E')_1$. Для более низкой температуры испытания T_3 то же самое значение модуля упругости достигается при частоте ω . Учитывая приведенный выше принцип эквивалентности уменьшения температуры и повышения частоты, осуществляем параллельный сдвиг частотной зависимости при T_3 вправо, т.е. в область более высоких частот на величину $\omega_2 - \omega$. Аналогичным образом

обрабатываем кривую при T_1 , используя в качестве частоты приведения величину ω_1 .

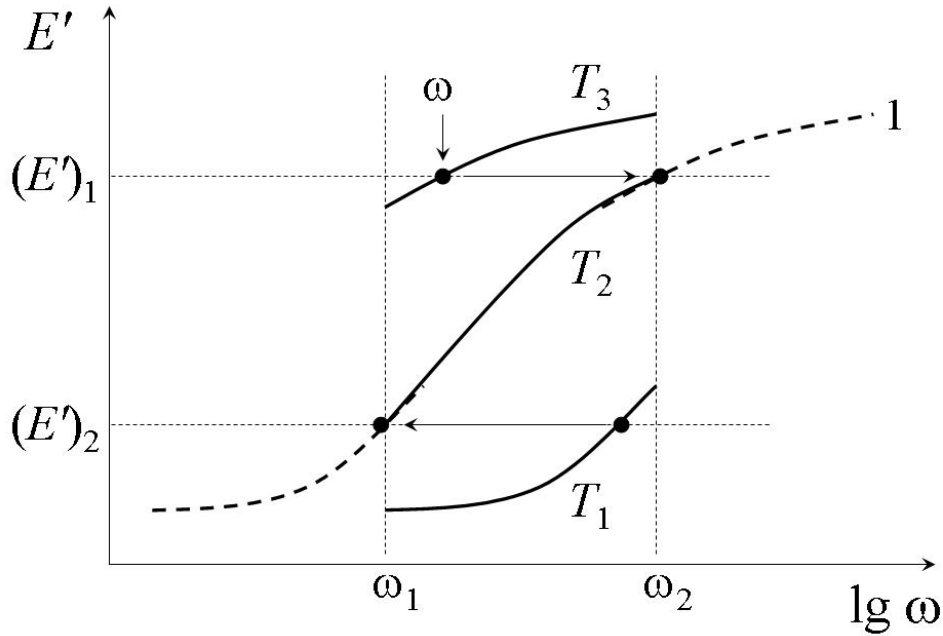


Рис. 1. Экспериментальные частотные зависимости модуля упругости E' в интервале частот $\omega_1 - \omega_2$ при температурах $T_1 > T_2 > T_3$ и обобщенная частотная зависимость (кривая 1)

Такое наложение или суперпозиция частотных зависимостей дополняет реперную кривую при $T_{\text{пр}} = T_2$ в областях более высоких и более низких частот механического воздействия и позволяет построить обобщенную частотную зависимость (рис. 1, кривая 1).

Величина параллельного переноса определяется фактором сдвига a_T :

$$\lg a_T = \lg \omega_{\text{пр}} - \lg \omega = \lg \left(\frac{\omega_{\text{пр}}}{\omega} \right),$$

который, в общем случае, зависит от выбора температуры приведения.

Для описания данной зависимости используют полуэмпирическое уравнение Вильямса-Лэндела-Ферри (ВЛФ) [2]:

$$\lg a_T = \lg \left(\frac{\tau}{\tau_{\text{пр}}} \right) = \lg \left(\frac{\eta}{\eta_{\text{пр}}} \right) = \frac{-C_1(T - T_{\text{пр}})}{C_2 + (T - T_{\text{пр}})} = -C_1 \frac{T - T_{\text{пр}}}{T - T_0}, \quad (1a)$$

где C_1 – константа, τ и η – время релаксации и вязкость при текущей температуре T , $\tau_{\text{пр}}$ и $\eta_{\text{пр}}$ – время релаксации и вязкость при $T_{\text{пр}}$, $C_2 = T_{\text{пр}} - T_0$.

При выборе температуры стеклования T_c в качестве температуры приведения уравнение ВЛФ записывают в виде:

$$\lg a_T = \lg\left(\frac{\tau}{\tau_c}\right) = \lg\left(\frac{\eta}{\eta_c}\right) = \frac{-C_1(T - T_c)}{C_2^c + (T - T_c)} = -C_1 \frac{T - T_c}{T - T_0}, \quad (1б)$$

где $C_2^c = T_c - T_0$.

Физический смысл температуры T_0 в выражениях (1) рассмотрен в Приложении 6. Здесь же отметим лишь тот факт, что графически уравнение Вильямса-Лэндела-Ферри в записи (1б) выражают в виде зависимости $\lg a_T$ от разности текущей температуры и температуры стеклования материала $T - T_c$.

В качестве примера на рис. 2 подобные зависимости показаны для широкого круга полимерных систем и низкомолекулярных аморфных веществ и материалов.

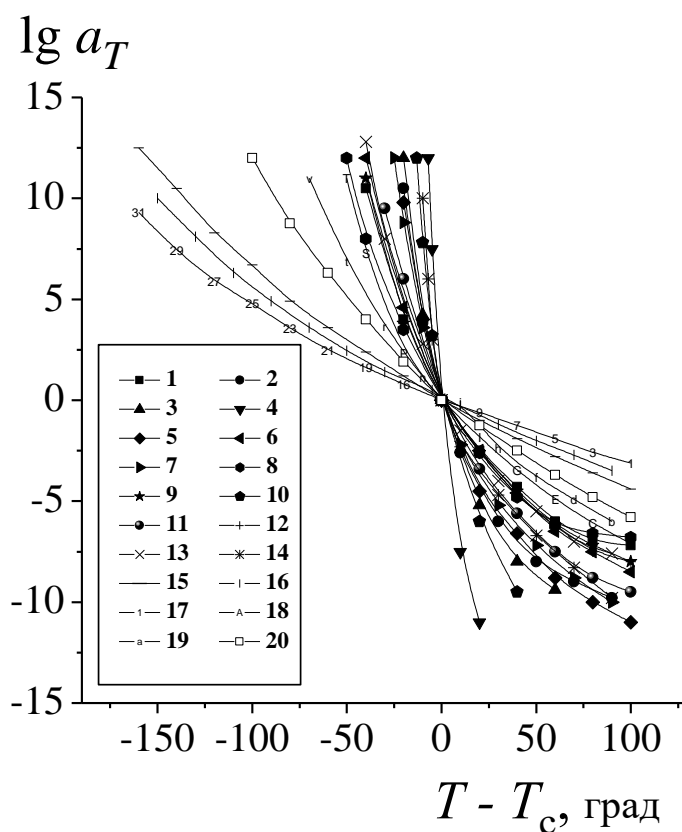


Рис. 2. Зависимости функции a_T от разности текущей температуры и температуры стеклования $T - T_c$ для ряда аморфных материалов. полиизобутилен (1), поливинилацетат (2), полиметилакрилат (3), полигексен-1 (4), натуральный каучук (5), полибутилметакрилат (6), полиэтилметакрилат (7), полигексилметакрилат (8), полиоктилметакрилат (9), полиуретан (10), полибутилметакрилат (50%) в диэтилфталате (11), полибутилметакрилат (60%) в диэтилфталате (12), глицерин (13), селен (14), Na_2O (36.2 мол. %) – SiO_2 (15), Na_2O (19.0 мол. %) – SiO_2 (16), Na-Ca-Si (17), K_2O (8.5 об. %) – B_2O_3 (18), K_2O (8.5 об. %) – B_2O_3 (19), Na_2O (5 мол. %) – GeO_2 (20)

Очевидно, что в выбранных координатах все кривые пересекаются при температуре стеклования ($T - T_c = 0$), расходясь веером при температурах выше и ниже T_c .

* * *

В работе /125/ предпринята попытка унификации экспериментальных данных, приведенных на рис. 2. Предложенная процедура включала обработку зависимостей $\lg a_T = f(T - T_c)$ в приведенных безразмерных координатах

$$\lg a_T = f\left(\frac{(T - T_c)}{C_2^c}\right) \text{ (Рис. 3).}$$

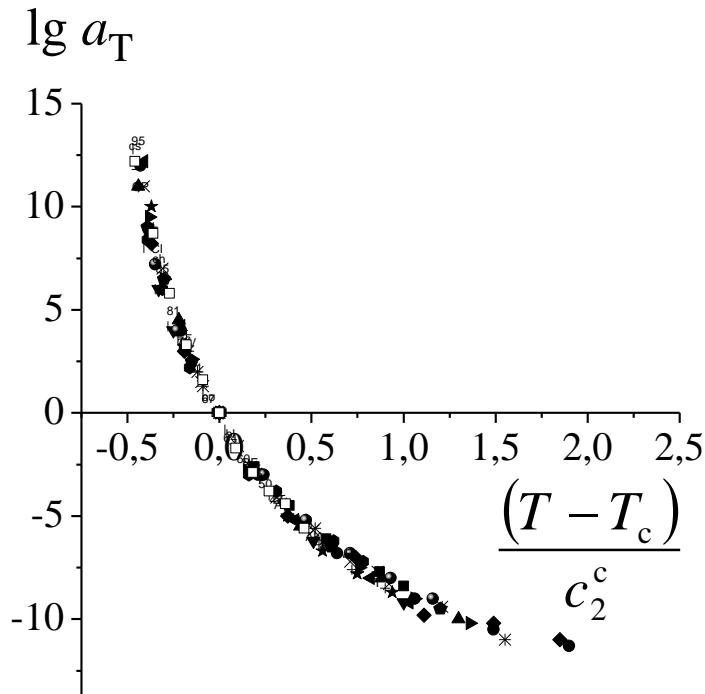


Рис. 3. Унифицированная температурная зависимость функции a_T для аморфных материалов. Обозначения те же, что и на рис. 2

Полученная обобщенная кривая однозначно указывает на общность поведения аморфных стеклующихся тел, а также природы и механизма стеклования данных веществ и материалов независимо от их химического строения, что является свидетельством универсального характера уравнения Вильямса-Лэндела-Ферри и значительно расширяет его предсказательный характер.

О соответствии понятий «релаксационный α -переход» и «стеклование»

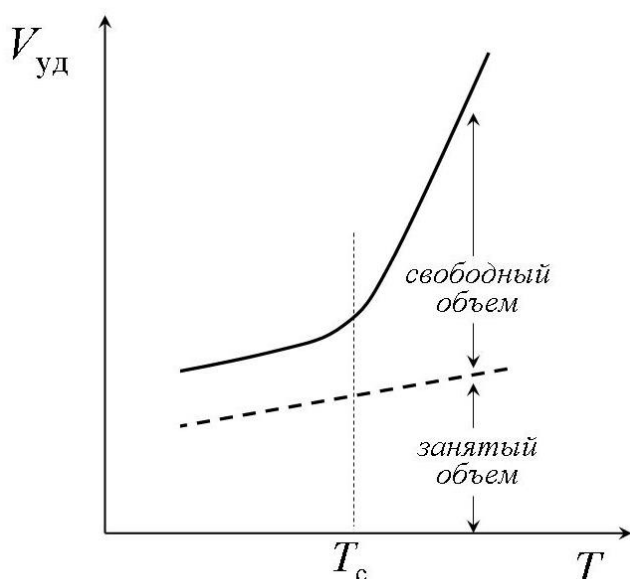
Релаксационный α -переход обычно отождествляют со стеклованием аморфного тела. На самом деле, стеклование представляет собой более сложное явление.

В общем случае, природу релаксационных переходов трактуют с молекулярно-кинетических позиций и связывают только с термической активацией («размораживание» – «замораживание») той или иной формы молекулярной подвижности без апелляции к изменению структурного состояния образца. Стеклование же включает как молекулярно-кинетический, так и структурный аспект. Для пояснения этого тезиса привлечем результаты дилатометрического исследования аморфного полимера.

На рис. 1 приведена типичная дилатометрическая кривая аморфного полимера, представляющая собой температурную зависимость удельного объема $V_{уд}$. Эта кривая характеризуется четко выраженным изломом при температуре стеклования T_c , т.е. при температуре перехода аморфного полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. При этом резко (в 3 – 4 раза) возрастает коэффициент объемного термического расширения dV/dt . Для объяснения наблюдаемого поведения привлечем концепцию свободного объема.

В простейшем варианте этого подхода свободный объем $V_{св}$ вводят как разность макроскопического объема V и занятого объема V_z , т.е. суммарного объема молекул, составляющих данное тело:

$$V_{св} = V - V_z.$$



Занятый объем линейно растет по мере увеличения температуры (штриховая линия на рис. 1). При $T < T_c$ для аморфных гибкоцепных полимеров доля свободного объема постоянна и составляет 0.025 – 0.03 от общего объема образца. При $T > T_c$ в полимере наблюдается заметный рост доли свободного объема по мере повышения температуры.

Рис. 1. Типичная температурная зависимость удельного объема $V_{уд}$ для аморфного полимера

Такая интерпретация позволяет заключить, что стеклование аморфного полимера по мере его охлаждения наступает тогда, когда доля свободного объема достигает критической величины $0.025 - 0.03$. При T_c это структурное состояние «замораживается» и остается неизменным при температурах ниже температуры стеклования, т.е. в температурной области существования полимерного стекла. И наоборот, при нагревании стеклообразного полимера его «расстекловывание», т.е. переход в высокоэластическое состояние имеет место, когда доля свободного объема превышает указанное выше критическое значение.

Таким образом, стеклование отличается дуалистической природой.

При охлаждении данный переход реализуется в результате одновременного протекания двух процессов:

1. «замораживание» кооперативного движения сегментов (молекулярно-кинетический аспект, описываемый в терминах α -релаксации);
2. «замораживание» строго определенной ($0.025 - 0.03$) доли свободного объема (структурный аспект).

При «расстекловывании» в результате нагрева полимера требуется одновременное

1. термическая активация кооперативной сегментальной подвижности;
2. появление в полимере адекватной доли свободного объема $V_{св} > 0.025 - 0.03$.

Взаимосвязь этих двух событий очевидна – термически активированное перемещение кинетической единицы, ответственной за стеклование, возможно только при наличии по соседству сопоставимой по размеру полости свободного объема.

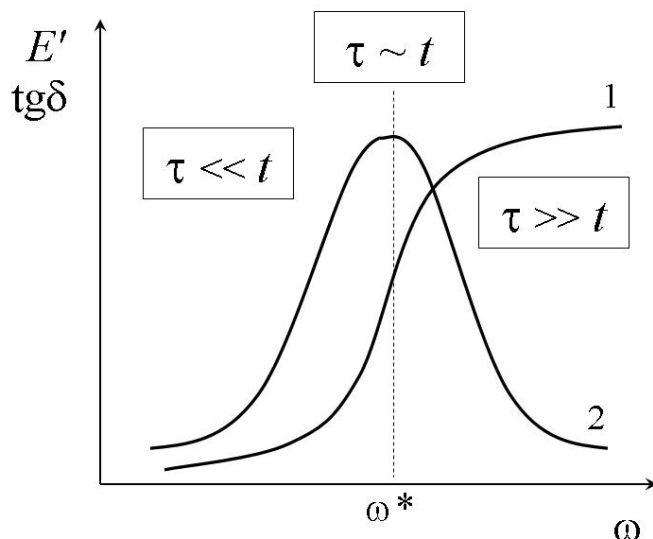
* * *

Вообще-то, понятие «стеклование» имеет чрезвычайно широкий смысл, зачастую специфичный при описании тех или иных физических, физико-химических или химических процессов.

Например, в условиях динамического механического анализа каучука при температурах, намного превышающих температуру стеклования, ($T > T_c$) увеличение частоты механического воздействия ω сопровождается так называемым «механическим» стеклованием аморфного тела (рис. 2). Молекулярно-кинетическая интерпретация наблюдаемого поведения сводится к следующему.

Постоянство температуры испытания означает постоянство времени релаксации τ кинетической единицы, подвижность которой определяет проявление данного перехода. Для аморфных полимеров такой единицей является сегмент макромолекулы. Переменным параметром в этом случае является время механического воздействия t , обратно пропорциональное частоте ω : $t \sim 1/\omega$.

При малых частотах значение t велико и значительно превышает τ : $\tau \ll t$. При этом кинетические единицы успевают перегруппироваться, и аморфное тело демонстрирует жидкоподобный (или в случае полимеров высокоэластический) отклик на приложенное механическое воздействие.



По мере увеличения частоты величина t уменьшается, и при высоких частотах реализуется соотношение $\tau \gg t$, что определяет твердотельный отклик, характерный для стекол. В результате модуль динамический упругости E' возрастает на 2 – 3 порядка (кривая 1, рис. 2).

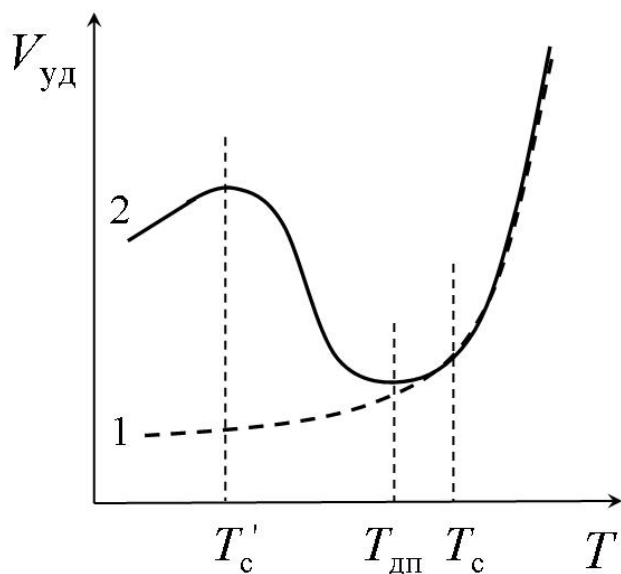
Рис. 2. Типичные частотные зависимости модуля упругости E' (1) и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ (2) аморфного полимера

Граничным условием такого изотермического, механически стимулированного стеклования служит соотношение $\tau \sim t$, характерное для граничной, критической частоты ω^* .

Стеклование также является неотъемлемой чертой синтеза полимера из жидкого мономера. Рассмотрим простейший вариант блочной, гомофазной радикальной полимеризации, когда мономер хорошо совместим с полимером и выполняет роль растворителя.

При фиксированной температуре полимеризации рост макромолекул обуславливает увеличение вязкости жидкой полимеризационной системы и закономерное увеличение температуры стеклования полимеризата. При достижении определенной конверсии c температура стеклования полимеризата достигает температуры полимеризации, и полимеризационная система стеклует. Стеклование системы означает кинетический запрет на протекание полимеризации вследствие того, что в стекле трансляционная подвижность молекул мономера «заморожена». Для обеспечения дальнейшей полимеризации требуется подъем температуры.

Эти процессы экспериментально четко разрешаются при использовании, например, метода дилатометрии.

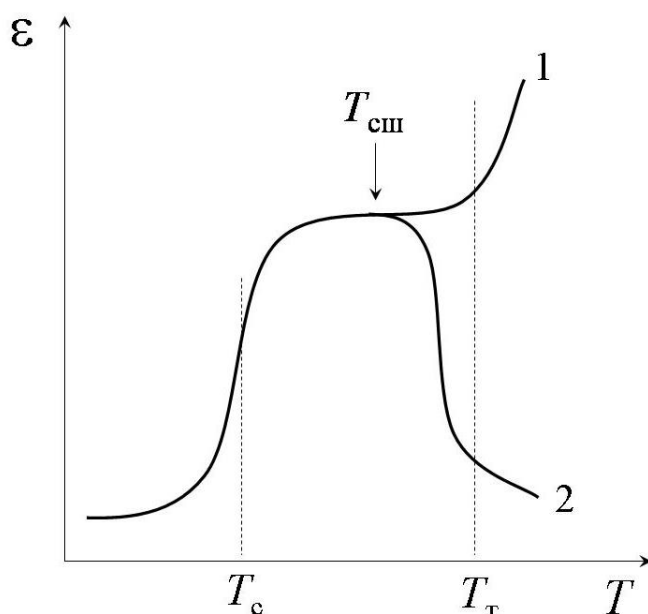


На рис. 3 представлена дилатометрическая кривая аморфного полимера с конверсией c , равной 100%, (пунктирная кривая 1). Как указано выше (рис. 1), перегиб этой кривой соответствует температуре стеклования T_c данного полимера.

Рис. 3. Типичные дилатометрические кривые для аморфного полимера с конверсией, равной 100%, (1) и полимеризата с конверсией $c < 100\%$ (2)

При испытании полимеризата с конверсией, меньшей 100% ($c < 100\%$), характеризующегося температурой стеклования $T'_c < T_c$, достижение T'_c кинетически «разрешает» дальнейшую дополимеризацию, что макроскопически выражается в снижении удельного объема $V_{уд}$ (кривая 2, рис. 3). Этот процесс заканчивается при условной температуре дополимеризации $T_{дп}$, после которой ход кривых 1 и 2 совпадает.

Аналогичная ситуация наблюдается при сшивании линейных полимеров. Например, вулканизацию 1,4-*цис*-полиизопрена (каучук с температурой стеклования $T_c = -72^\circ\text{C}$) используют для получения эбонита (стеклообразная смола с $T_c = 80^\circ\text{C}$). Очевидно, что данный процесс сопровождается стеклованием продукта вследствие формирования сложной топологической структуры, а именно трехмерной химической сетки. Для изучения подобных реакций широко используют метод статического термомеханического анализа, типичные результаты которого приведены на рис. 4.



Термомеханическая кривая линейного аморфного полимера (кривая 1, рис. 4) характеризуется двумя четко выраженными перегибами при температурах стеклования и текучести — T_c и T_t соответственно, которые разделяют три физических состояния полимерного вещества — стеклообразное при $T < T_c$, высокоэластическое при $T_c < T < T_t$ и вязкотекучее при $T > T_t$.

Рис. 4. Типичные термомеханические кривые аморфного полимера (1) и аморфного полимера, содержащего сшивающий агент (2)

Для полимера, содержащего сшивающий агент, реакция образования трехмерной сетки хорошо фиксируется по снижению деформации ε после достижения температуры сшивания $T_{сш}$, обеспечивающей протекание химической реакции между макромолекулами и сшивателем.

Таким образом, приведенные примеры свидетельствуют, что синтез и модификация полимеров представляют собой варианты изотермического стеклования, обусловленного химическими реакциями между компонентами системы.

* * *

Рассмотренная структурно-релаксационная картина стеклования полимеров неизбежно ставит вопрос о температуре, определяющей протекание этого процесса, т.е. о температуре стеклования T_c . Очевидна практическая значимость этой проблемы, так как температура стеклования является верхней температурой эксплуатации полимерных стекол и нижней температурой эксплуатации каучуков. Для полукристаллических полимеров стеклование или

расстекловывание аморфной фазы зачастую коренным образом меняет весь комплекс свойств материала.

В связи с этим, в полимерном материаловедении важное значение имеет интерпретация и методология экспериментального определения температуры стеклования T_c полимера, а также способы модификации материала с целью направленного варьирования данного параметра. Последнее требует четкого понимания факторов, определяющих величину T_c . В первую очередь, к ним относится химическая или молекулярная структура полимера.

Дуалистическая природа перехода, связанного со стеклованием полимера, обуславливает сложный характер влияния химической структуры полимера на его температуру стеклования.

С молекулярно-кинетической точки зрения температура стеклования полимера определяется гибкостью макромолекулы – чем выше гибкость, тем ниже температура стеклования. Природа данной корреляции связана с тем, что гибкость макроцепи контролируется потенциалами внутреннего вращения химических групп вокруг химических связей, а значит энергией внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Низкие значения T_c для полиэтилена, полибутадиена и полиэтиленоксида (табл. 1) связаны с высокой гибкостью макромолекул вследствие незатрудненного вращения вокруг одинарных $-C-C-$ и $-C-O-$ связей. Введение химических групп, тормозящих вращение, (например, бензольных колец) ведет к уменьшению гибкости и росту T_c как это наблюдается для поли-*пара*-ксилилена и полиэтилентерефталата.

Таблица 1
Температуры стеклования T_c различных полимеров

Полимер	T_c , К	Полимер	T_c , К
Полиэтилен	150–200	Полипропилен	250
Полибутадиен	200	Полистирол	373
Полиэтиленоксид	206	Поливинилхлорид	354
Поли- <i>пара</i> -ксилилен	353	Поливиниловый спирт	358
Полиэтилентерефталат	350	Полиакрилонитрил	370
Полиамид-3	383	Полиметилметакрилат	378
Полиамид-6	343	Полиэтилметакрилат	338
Полиамид-11	315	Полибутилметакрилат	298

Одновременное влияние как внутри-, так и межмолекулярных эффектов на T_c прослеживается на примере алифатических полиамидов. В основной цепи этих полимеров имеется два типа химических связей: $-C-C-$ связи, вокруг которых вращение не затруднено, и $-C-N-$ связи амидных групп, вращение вокруг которых не происходит вследствие сопряжения – связь $-C-N-$ основной цепи является частично кратной.

Таким образом, гибкость полиамидных макромолекул определяется соотношением «гибких» и «жестких» участков цепи, и с увеличением содержания амидных групп гибкость макромолекулы понижается. Увеличение содержания амидных групп в макромолекуле полиамида сопровождается также резким увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия, т.к. эти группы образуют межмолекулярные водородные связи. В связи с этим T_c

полимера заметно растет при переходе от полиамида-11 к полиамиду-3 (табл. 1).

Влияние химической природы боковых групп на T_c определяется их объемом и полярностью. Увеличение объема боковых групп затрудняет вращение вокруг химических связей и сопровождается заметным ростом T_c как это наблюдается в случае перехода от полиэтилена к полистиролу. Для поливинилхлорида, поливинилового спирта и полиакрилонитрила наличие полярных боковых групп увеличивает энергию межмолекулярных взаимодействий, уменьшает гибкость и, как результат, приводит к росту T_c (табл. 1).

Однако при переходе от полиметилметакрилата к полиэтилметакрилату и к полибутилметакрилату увеличение объема боковых групп приводит к противоположному эффекту. Наблюдаемое в этом случае понижение T_c связано с тем, что увеличение объема боковых групп приводит к уменьшению плотности упаковки макромолекул и, как результат, к увеличению доли свободного объема (табл. 1).

Температура стеклования сополимеров зависит от характера распределения мономерных звеньев. Блок-сополимеры обладают несколькими T_c , соответствующими T_c каждого блока. Статистические сополимеры имеют одну температуру стеклования, промежуточную между температурами стеклования соответствующих гомополимеров.

Ярко выраженный релаксационный характер стеклования полимеров определяет тот факт, что для одного и того же образца экспериментальное значение T_c зависит от методов и режимов ее определения. Например, данные, полученные с использованием дилатометрии, термомеханического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, могут сильно различаться между собой. В рамках какого-либо одного метода экспериментальная температура стеклования зависит от условий проведения теста, в первую очередь, от скорости нагрева. В связи с этим табличные величины температур стеклования полимеров определяют, используя строго стандартизированные процедуры.

* * *

Для направленного контроля температуры стеклования полимера используют его пластификацию за счет введения низкомолекулярных жидкостей – пластификаторов /73, 126 – 128/.

В случае внутримолекулярной или молекулярной пластификации применяют пластификаторы, термодинамически совместимые с полимером. Хорошее сродство между компонентами пластифицированного материала обеспечивает распределение молекул пластификатора по всему объему образца, что приводит к ослаблению межцепного взаимодействия. Вследствие этого повышается гибкость макромолекул и увеличивается свободный объем, /129 – 131/.

Для иллюстрации макроскопического эффекта пластификации рассмотрим результаты статического термомеханического анализа линейного и вулканизированного полимеров (рис.5). Пластификация линейного полимера (рис. 5а) сопровождается параллельным снижением температур стеклования и текучести до величин $T_c^{пл}$ и $T_T^{пл}$, соответственно, не изменяя при этом ширину температурного интервала высокоэластичности $T_c - T_T$.

Наиболее эффективна пластификация вулканизированных, редкосшитых аморфных полимеров. Сшивание макромолекул приводит к

вырождению вязкотекучего физического состояния материала, и высокоэластичность наблюдается в пределах температур от T_c до температуры термического разложения полимера $T_{тр}$ (рис. 5). В этом случае снижение температуры стеклования за счет пластификации сопровождается заметным расширением области высокоэластических деформаций, что чрезвычайно важно при производстве низкотемпературных и морозостойких каучуков.

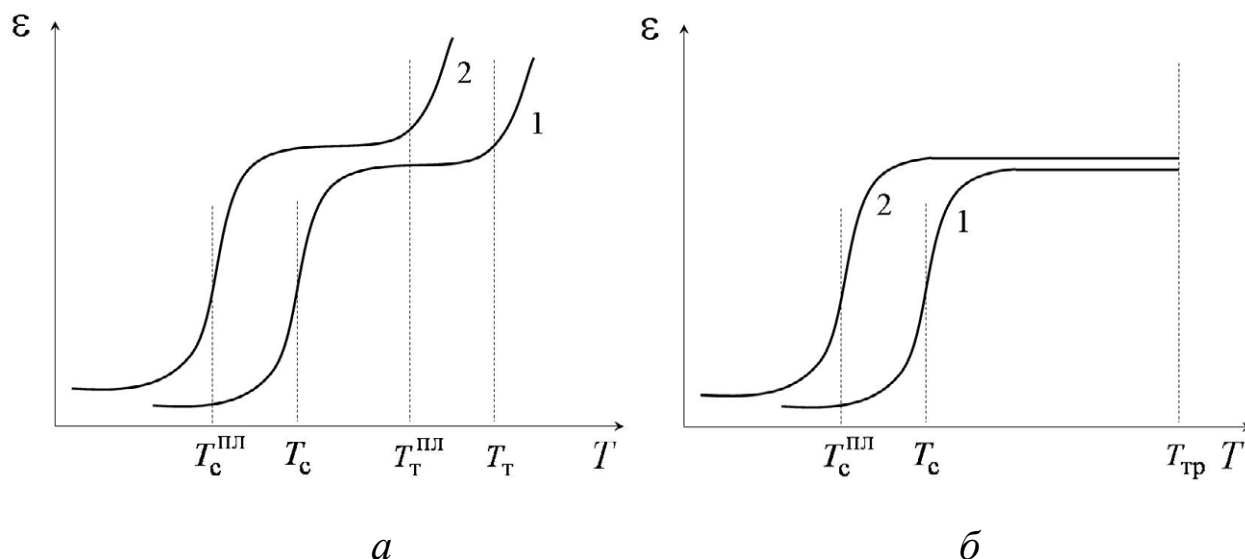


Рис. 5. Типичные термомеханические кривые исходного (1) и пластифицированного (2) линейного (а) и вулканизированного полимера (б)

Внутримолекулярная пластификация характерна для двух типов систем: «полярный полимер – полярный пластификатор» и «неполярный полимер – неполярный пластификатор».

Сильные межмолекулярные взаимодействия, свойственные полярным полимерам, определяют заметные ограничения подвижности цепей и эффективное повышение их жесткости. Это закономерно обуславливает сравнительно высокие температуры стеклования данных материалов. Молекулы полярного пластификатора, совместимого с полимером, проникают в межцепное пространство, сольватируют полярные группы макромолекул, снижая тем самым энергию межмолекулярных взаимодействий и увеличивая гибкость и подвижность макроцепей. В результате наблюдается понижение T_c материала. Иными словами, пластифицирующее действие полярного пластификатора на полярный полимер имеет энергетическую природу.

Количественно эффективность пластификации оценивают по величине параметра ΔT_c , который представляет собой разность температур стеклования исходного и пластифицированного полимера.

Для систем «полярный полимер – полярный пластификатор» применимо правило Журкова или правило мольных долей [132]:

$$\Delta T_c = kn,$$

где n – мольная доля пластификатора, k – коэффициент, специфичный для данной пары «полимер – пластификатор».

При пластификации неполярного полимера неполярным пластификатором основную роль играют не энергетические, а энтропийные

факторы – чем больше объем, заполненный молекулами пластификатора, тем больше подвижность цепей и, следовательно, тем ниже температура стеклования пластифицированного образца.

Для систем «неполярный полимер – неполярный пластификатор» Каргиным и Малинским предложено правило объемных долей /133/:

$$\Delta T_c = k' \varphi,$$

где φ – объемная доля пластификатора, k' – коэффициент, характерный для данной пары «полимер – пластификатор».

Ширина интервала концентраций, в котором выполняются правила мольных и объемных долей, определяется совместимостью полимера и пластификатора. Для систем «полимер – пластификатор», характеризующихся неограниченной совместимостью компонентов, температура стеклования пластифицированного материала практически линейно понижается до температуры стеклования пластификатора. В случае ограниченной совместимости по мере повышения концентрации пластификатора температура стеклования полимера достигает своего стационарного значения, и не меняется при дальнейшем увеличении содержания пластификатора.

Отметим, что с практической точки зрения для увеличения срока эксплуатации пластифицированных материалов выбирают пластификаторы с низкой летучестью и малыми коэффициентами диффузии в полимерной матрице. Эти два фактора предотвращают «выпотевание» пластификатора из изделия, увеличивая стабильность его эксплуатационных свойств. Типичными пластификаторами для промышленных полимеров являются дибутилфталат, диоктилфталат, трикрезилфосфат и т.п., а также гидрированные мономеры. Для гидрофильных полимеров эффективным пластификатором служит вода.

Влияние молекулярной пластификации на физико-механическое поведение полимеров намного сложнее, чем упомянутое выше снижение температур переходов, в первую очередь, температуры стеклования. На самом деле, данный метод физико-химической модификации полимеров коренным образом меняет релаксационный спектр материала. Количественные параметры подобных изменений разнятся для конкретных пар «полимер – пластификатор» и отражены в оригинальных статьях. Здесь же выделим основные черты этих явлений /41/.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, во-первых, что в случае внутримолекулярной пластификации скачок теплоемкости при температуре стеклования пластификатора не наблюдается, что означает отсутствие микрофазового разделения в пластифицированных системах.

Во-вторых, влияние пластификатора на релаксационное поведение полимера сводится к следующим тенденциям:

1. смещение T_α в область более низких температур, уширение интервала α -перехода и уменьшение скачка теплоемкости при данном переходе;
2. слияние β - и α -переходов – $T_\alpha \rightarrow T_\beta$, $E_\alpha \rightarrow E_\beta$, где E_α – энергии активации соответствующих переходов;
3. появление промежуточных релаксационных переходов в интервале температур между T_β и T_α .

Наблюдаемые эффекты, связанные с изменением молекулярной динамики, оказывают заметное влияние на механические свойства полимеров. Пластификация приводит к снижению модуля упругости и предела

вынужденной эластичности материала, а также увеличению его эластичности и разрывного удлинения. Такое же действие на механическое поведение исходного, непластифицированного полимера оказывает повышение температуры.

Аналогию влияния пластификации и температуры на механические параметры полимера легко показать следующим образом [13, 17].

Итак, при данной температуре деформации $T_{\text{деф}}$ увеличение концентрации пластификатора сопровождается близким к линейному снижению какой-либо механической характеристики полимера, например, предела вынужденной эластичности $\sigma_{\text{в.э.}}$ за счет уменьшения температуры стеклования и, следовательно, размягчения материала. Для данного непластифицированного полимера с определенной температурой стеклования линейное снижение $\sigma_{\text{в.э.}}$ достигается путем увеличения $T_{\text{деф}}$.

Введем относительную температуру деформации $\Delta T = T_{\text{с}} - T_{\text{деф}}$. Очевидно, что эту температуру можно понижать двояко: либо уменьшением $T_{\text{с}}$ при фиксированной $T_{\text{деф}}$ (пластифицированные образцы), либо увеличением $T_{\text{деф}}$ для исходного полимера с фиксированной $T_{\text{с}}$. Оба случая удовлетворяют универсальной зависимости в координатах $\sigma_{\text{в.э.}} = f(\Delta T)$ (рис. 6). Подобные универсальные корреляции получены также и для других механических характеристик – модуля упругости и деформации, соответствующей пределу вынужденной эластичности, $\epsilon_{\text{в.э.}}$.

Данный результат однозначно свидетельствует о температурно-концентрационной аналогии, означающей, что одного и того же механического отклика полимера можно достичь либо пластификацией, либо изменением температуры.

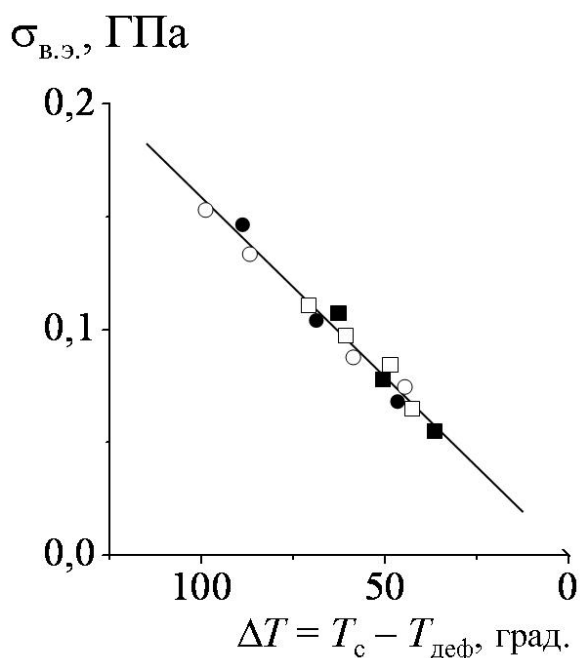


Рис. 6. Зависимость предела вынужденной эластичности $\sigma_{\text{в.э.}}$ от относительной температуры деформирования ΔT для полиметилметакрилата (светлые кружки), полиметилметакрилата, пластифицированного дибутилфталатом, (темные кружки), поливинилхлорида (светлые квадраты) и поливинилхлорида, пластифицированного диоктилфталатом (темные квадраты)

Температурно-концентрационная аналогия для пластифицированных систем является следствием температурно-временной суперпозиции. Согласно этому принципу деформационное поведение полимера, а значит, и механические параметры материала определяются соотношением времени

воздействия t , которое задается скоростью деформирования, и временем релаксации кинетической единицы, отвечающей за деформацию, τ . Результаты, представленные на рис. 6, получены при фиксированной скорости деформирования, что означает постоянство t . При увеличении температуры деформации время релаксации кинетической единицы, в нашем случае, сегмента уменьшается ($\tau \rightarrow t$), что и обуславливает снижение механической характеристики. Отмеченные выше изменения в релаксационном поведении пластифицированных полимеров сводятся, вообще-то, также к уменьшению величины τ . Разница только в том, что при пластификации тенденция $\tau \rightarrow t$ реализуется при постоянной температуре за счет снижения энергии межмолекулярных взаимодействий, увеличения подвижности цепей, роста свободного объема и т.п.

В заключении заметим, что отмеченное выше снижение механических свойств полимера по мере увеличения содержания пластификатора наблюдается при концентрациях, превышающих 3 – 5 %. При меньших концентрациях для некоторых пластифицированных полимерных систем фиксируют повышение модуля упругости, предела вынужденной эластичности и прочности на фоне монотонного понижения температуры стеклования. Это явление носит название «антипластификация».

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

О температуре плавления полукристаллических полимеров

Внимание к количественным оценкам температуры плавления полукристаллических полимеров обусловлено тем, что данный параметр относится к наиболее важным инженерным характеристикам, так как определяет верхнюю температуру эксплуатации данного класса материалов. На практике температуру плавления определяют с использованием ряда термомеханических и теплофизических методов исследования, например, дифференциальной сканирующей калориметрии, дилатометрии и т.д.

Специфика плавления полукристаллических полимеров связана, во-первых, с тем, что данный фазовый переход первого рода наблюдается в достаточно широком (до полутора – двух десятков градусов) интервале температур. Экспериментальную температуру плавления обычно оценивают как температуру, соответствующую середине указанного температурного интервала.

Во-вторых, плавление полимеров, как и их кристаллизация, имеют ярко выраженный релаксационный характер. Для одного и того же образца экспериментальное значение температуры плавления зависит от методов и режимов ее определения. Например, данные дифференциальной сканирующей калориметрии и дилатометрии могут довольно сильно различаться. При использовании какого-либо одного метода экспериментальная температура плавления зависит от условий проведения теста, в первую очередь, от скорости нагрева – при ее увеличении наблюдается рост $T_{пл}$.

Следовательно, для полимеров экспериментально измеренная температура плавления не является строгой характеристикой, как для низкомолекулярных кристаллических тел. В связи с этим табулированные величины температур плавления полимеров (табл. 1) определяют, используя строго стандартизированные процедуры.

Таблица 1

Температуры плавления $T_{пл}$ различных полимеров

Полимер	$T_{пл}$, К
Полиэтилен низкой плотности	390
Полиэтилен высокой плотности	400
Полиэтиленоксид	355
Полипропилен	445
Поливинилхлорид (изотактический)	485
Полиэтилентерефталат	540
Полибутилентерефталат	515
Поливинилиденфторид	440
Полиамид-6	500
Полиамид-66	540
1,4-транс-полиизопрен	340
Поли-пара-ксилилен	475

Ниже рассмотрены основные факторы, оказывающие влияние на величины экспериментальной температуры плавления полимеров.

Влияние **химической (молекулярной) структуры** на температуру плавления полимеров обусловлено следующими характеристиками макромолекулярных цепей.

1. **Гибкость**, с понижением которой наблюдается рост температуры плавления.
2. **Наличие объемных боковых групп или разветвлений**, которые определяют понижение $T_{\text{пл}}$ вследствие разрыхления кристаллической структуры. Так, для полиэтилена высокой плотности степень разветвленности составляет 1 – 5 боковых цепей на 1000 атомов углерода основной цепи, и его температура плавления достигает 405 К. Для полиэтилена низкой плотности характерна более высокая степень разветвленности (15 – 30 боковых цепей на 1000 атомов углерода основной цепи), и, как результат, его температура плавления не превышает 390 К.
3. **Наличие полярных групп** в основной цепи приводит к увеличению энергии межмолекулярного взаимодействия и повышению температуры плавления. Например, в ряду полиамидов ПА-3 – ПА-4 – ПА-6 уменьшение содержания амидных групп сопровождается понижением температуры плавления материала.
4. **Конфигурационная изомерия** – *транс*-изомеры обладают более высокой температурой плавления, чем *цис*-изомеры.

Приведенные выше корреляции относятся к гомополимерам, построенным из одного типа мономерных звеньев. Сополимеризация двух или более типов мономеров оказывает существенное влияние как на характер кристаллизации материала, так и на его температуру плавления. В привитых и блок-сополимерах соответствующие блоки кристаллизуются отдельно, и каждый блок характеризуется собственной температурой плавления. Иными словами, подобные полимерные материалы обладают несколькими температурами плавления, число которых соответствует количеству блоков различной химической природы.

Статистическая сополимеризация нарушает регулярность строения полимерных цепей и полностью подавляет кристаллизацию. Например, полиэтилен и стереорегулярный полипропилен легко кристаллизуются, в то время как статистический сополимер этилена и пропилена не кристаллизуется ни при каких условиях.

Влияние **дефектности** на $T_{\text{пл}}$ полимерного кристалла описывается как

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^{\infty}} = \frac{R}{\Delta H_{\text{пл}}} n, \quad (1)$$

где $T_{\text{пл}}^{\infty}$ – равновесная температура плавления; $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления на моль повторяющегося звена; n – мольная доля дефектов; R – универсальная газовая постоянная.

Очевидно, что при уменьшении дефектности кристаллической фазы ($n \rightarrow 0$) экспериментальная $T_{\text{пл}}$ повышается и стремится к равновесной температуре плавления $T_{\text{пл}}^{\infty}$.

Влияние **молекулярно-массовых характеристик полимера** на его температуру плавления объясняют следующим образом.

В формировании кристаллов со складчатыми цепями, например, ламелей принимает участие множество макромолекул. В этом случае естественными дефектами кристаллической структуры являются «стыки» концов цепей (рис. 1).

Принимая во внимание тот факт, что каждая макромолекула имеет два концевых звена, молярная доля дефектов, обусловленных «стыками» макромолекул, составляет $\frac{2}{\overline{P}_n}$, где \overline{P}_n – степень полимеризации.

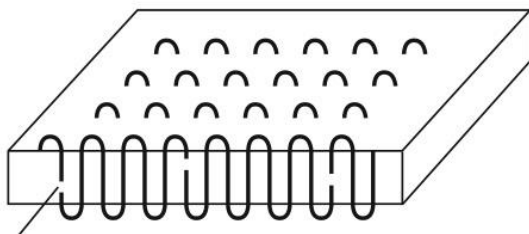
Таким образом, выражение (1) может быть записано как

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^{\infty}} = \frac{R}{\Delta H_{\text{пл}}} \frac{2}{\overline{P}_n}. \quad (2)$$

Следовательно, экспериментальная $T_{\text{пл}}$ стремится к $T_{\text{пл}}^{\infty}$, когда $\overline{P}_n \rightarrow \infty$.

Специфической чертой синтетических полимеров является их полидисперсность – данные высокомолекулярные соединения представляют собой смесь фракций с различной молекулярной массой. Широкое молекулярно-массовое распределение затрудняет кристаллизацию полимера и увеличивает дефектность кристаллитов.

Сужение этой характеристики способствует образованию более совершенных кристаллитов и росту их размеров, что, в конечном итоге, ведет к росту $T_{\text{пл}}$ полимера.



«Стык» макромолекул
в ламелярном кристалле

Рис. 1. Схематическое изображение
строения ламелярного кристалла

Влияние **условий кристаллизации** на температуру плавления полимера сводится к следующему.

Изменение температурно-временных условий кристаллизации из расплава позволяет в достаточно широком интервале варьировать параметры кристаллической структуры и, как результат, температуру плавления конечного материала.

Так, при изотермической кристаллизации уменьшение степени переохлаждения (разность между температурами кристаллизации и плавления) и увеличение времени кристаллизации приводит к росту степени кристалличности полимера, размера кристаллитов, уменьшению дефектности кристаллической структуры и, как следствие, к росту температуры плавления. Для режима кристаллизации с постоянной скоростью охлаждения аналогичного результата достигают путем понижения $\frac{dT}{dt}$.

Для ряда полимеров, в первую очередь, для полиэтилена длительная (десять часов) кристаллизация вблизи температуры плавления под давлением приводит к образованию кристаллитов с выпрямленными цепями, толщина которых соизмерима с длиной макромолекулы. По своему состоянию кристаллы с выпрямленными цепями приближаются к термодинамически равновесным. Формирование такой структуры сопровождается заметным повышением температуры плавления конечного материала, а также ростом механических характеристик. Например, для лучших образцов полиэтилена, построенных из кристаллитов со складчатыми цепями, температура плавления не превышает ~ 400 К, тогда как для полиэтилена, структура которого характеризуется кристаллитами с выпрямленными цепями, температура

плавления достигает 420 – 430 К. Прочность и модуль упругости материала при этом увеличиваются практически на порядок величины.

Кроме температуры и времени важным параметром при кристаллизации из раствора является его концентрация. Так, кристаллизация полиэтилена из разбавленного раствора, например, из 0,01%-ного раствора в ксилоле при 80°C позволяет получить полимерные монокристаллы, т.е. наиболее совершенный морфологический тип кристаллической структуры.

Совершенствованию кристаллической структуры полимера способствует и его последующий отжиг при температурах, близких к температуре плавления. В этих условиях происходит «частичное плавление» полимера, т.е. плавление кристаллитов, характеризующихся наибольшими значениями избыточной поверхностной энергии, наименьшими размерами и, следовательно, невысокими локальными температурами плавления. Одновременно с «частичным плавлением» происходит рекристаллизация с образованием более крупных и совершенных кристаллитов, в результате чего температура плавления и механические параметры конечного отожженного полимера увеличиваются.

Влияние **условий испытания** на $T_{пл}$ диктуется, как было упомянуто выше, релаксационной природой плавления – уменьшение времени температурного воздействия за счет увеличения скорости нагрева приводит к росту данной характеристики.

* * *

Фундаментальным, характеристическим параметром, количественно определяющим процесс плавления, является равновесная температура $T_{пл}^{\infty}$ (см. выражения (1) и (2)), которая определяется только энергией когезии и, следовательно, химической природой полимера, не зависит от других приведенных выше факторов и, по сути дела, представляет собой температуру плавления бездефектного, бесконечно большого кристалла.

Для пластинчатых кристаллитов конечной толщины l плавление наблюдается при $T_{пл}^* < T_{пл}^{\infty}$. Взаимосвязь этих двух температур задана уравнением Томсона-Гиббса:

$$T_{пл}^* = T_{пл}^{\infty} \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_{пл}^{\infty} \rho l} \right), \quad (3)$$

где σ – свободная поверхностная энергия торцевых граней, ρ – плотность кристалла, $\Delta H_{пл}^{\infty}$ – изменение энтальпии при плавлении идеального кристалла.

Температура $T_{пл}^*$ не зависит от скорости нагрева образца, что делает возможной ее экспериментальную оценку с использованием следующей процедуры.

Строят зависимость экспериментальной температуры плавления $T_{пл}$, величины которой определены тем или иным методом, от скорости нагрева dT/dt (рис. 2). В области II, обычно соответствующей скоростям нагрева 5 –

50 град/мин, функция $T_{пл} = f\left(\sqrt{dT/dt}\right)$ линейна. С точки зрения молекулярно-кинетических представлений рост $T_{пл}$ при повышении скорости

нагрева объясняют тем, что сегменты, т.е. кинетические единицы, ответственные за плавление полимера, не успевают перейти из кристаллической фазы в расплав и, как результат, плавление материала «запаздывает» или «отстает» от подъема температуры. Чем выше скорость нагрева, тем сильнее это «запаздывание», и плавление полимера экспериментально фиксируется при все более и более высокой температуре.

Для низкомолекулярных кристаллов времена элементарных актов плавления на порядки меньше, чем для полимеров, поэтому изменение скорости нагрева не влияет на величину температуры плавления.

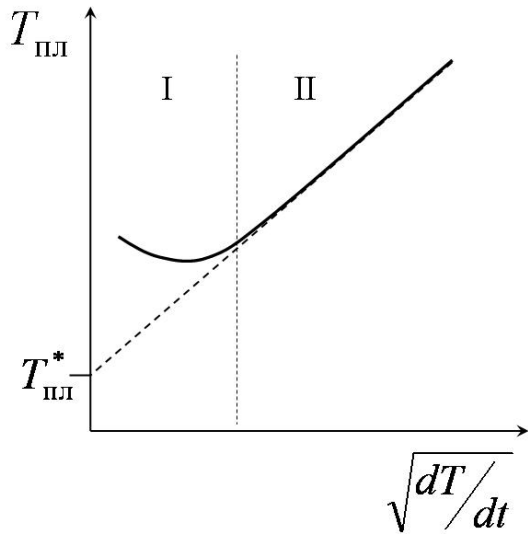


Рис. 2. Типичная зависимость экспериментальной температуры плавления полукристаллического полимера от скорости нагрева /41/

Наличие линейного участка на зависимости $T_{пл} = f\left(\sqrt{dT/dt}\right)$

(область II, рис. 2) позволяет оценить $T_{пл}^*$ данной кристаллической структуры экстраполяцией экспериментальных величин к $\sqrt{dT/dt} = 0$, исключив тем самым влияние скорости нагрева на указанную характеристику. Отметим, что изменение молекулярной массы полимера в пределах от 10^4 до 10^6 не оказывает заметного влияния на величину $T_{пл}^*$, которая определяется только термической предысторией образцов и условиями кристаллизации.

В области I (рис. 2) при малых скоростях нагрева, т.е. при больших временах теплового воздействия в образце успевает пройти структурная релаксация, связанная с совершенствованием метастабильных кристаллических образований, рекристаллизацией, увеличением размера кристаллитов, снижением их дефектности и т.п. (см. раздел 4.4). Эти процессы приводят к увеличению температуры плавления кристаллитов, и экспериментально фиксируемая $T_{пл}$ является характеристикой уже не исходного, а видоизмененного в ходе испытания образца.

Для серии кристаллических полимеров с различными значениями l , определенными независимыми рентгеноструктурными методами, выражение (3) позволяет оценить величины $T_{пл}^\infty$ путем линейной экстраполяции зависимости $T_{пл}^* = f\left(\frac{1}{l}\right)$ к $\frac{1}{l} = 0$.

Таким образом, при анализе и обсуждении плавления полукристаллических полимеров рассматривают следующий набор температурных характеристик.

экспериментальная температура плавления $T_{пл}$, полученная тем или иным методом при заданном температурно-временном режиме испытания и зависящая от следующих факторов:

- химическая структура полимера;

- молекулярно-массовые характеристики полимера;
- предыстория конкретного образца;
- условия измерения.

истинная (физическая) температура плавления $T_{\text{пл}}^*$, полученная экстраполяцией линейной зависимости $T_{\text{пл}}$ от скорости нагрева dT/dt на нулевое значение dT/dt . При этом изменение молекулярной массы полимера не оказывает заметного влияния на величину $T_{\text{пл}}^*$.

С учетом изложенного заключаем, что данный температурный параметр зависит лишь от двух факторов, к которым относятся:

- химическая структура полимера;
- предыстория конкретного образца, которая, в конечном итоге, определяет размер кристаллитов l .

равновесная температура плавления $T_{\text{пл}}^{\infty}$, соответствующая гипотетической температуре плавления идеального (бездефектного) кристалла бесконечно большого размера и определяемая экстраполяцией линейной зависимости $T_{\text{пл}}^*$ от величины, обратной размеру кристаллита $1/l$, на нулевое значение $1/l$.

Очевидно, что равновесная температура плавления зависит только от химической структуры полимера, которая определяет энергию когезии вещества. Следовательно, для данного кристаллизующегося полимера эту температуру следует рассматривать как характеристический параметр.

Структурные аспекты взаимодействия полимеров с низкомолекулярными соединениями

В разделе 4.5 изложена фактология модификации алифатических полиамидов гидроксиароматическими соединениями (ГАС), отражающая роль аморфной фазы в формировании комплекса свойств полукристаллических полимеров.

Основные результаты проведенных исследований сводятся к следующим.

Во-первых, влияние ГАС на физико-механические характеристики полимера обусловлено образованием стабилизированных водородными связями комплексов между макромолекулярными цепями и молекулами модификатора.

Критерием формирования стабильных комплексов может служить образование нерастворимого продукта при взаимодействии компонентов в растворах. В работах /134, 135/ показано, что при сливании растворов алифатических полиамидов и ГАС в муравьиной кислоте или этаноле в осадок выпадает комплекс, нерастворимый ни в чистом растворителе, ни в кипящей воде.

Во-вторых, в аморфной фазе полиамида-6 гидроксиароматическое соединение находится в двух формах – обратимо (ОС) и необратимо связанных (НС) с полимерной матрицей. В отличие от НС-формы обратимо связанная форма может быть легко удалена из полимера путем обработки пленок полиамид-6/ГАС в кипящей воде.

В-третьих, физико-механические свойства модифицированного полиамида (модуль упругости, температура стеклования и влагопоглощение) зависят не только от общего содержания модификатора в полимере, но и соотношением ОС- и НС-форм.

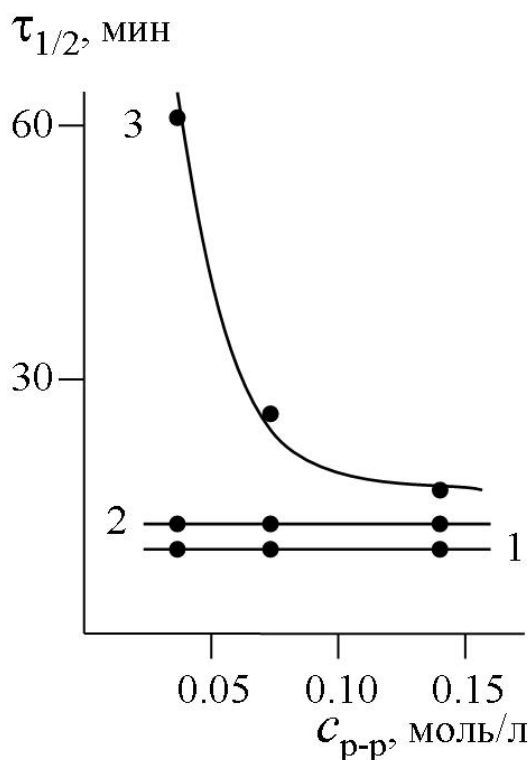
В данном приложении рассмотрен механизм распределения ГАС в полиамидах между указанными формами.

Отметим, что аналогичное распределение низкомолекулярного соединения в полимерной матрице между обратимо и необратимо связанными формами отмечали при изучении транспорта диоксида в сополимерах N-винилпироллидона и метилметакрилата /136/ и сорбции брома волокнами полиакрилонитрила из водных растворов /137/. В последнем случае механизм распределения обсуждали с позиций структурной неоднородности аморфной составляющей полиакрилонитрила – наличия по крайней мере двух некристаллических фаз, различающихся плотностью упаковки.

На первой стадии сорбции полимер набухает в водном растворе брома. В этом случае Br₂ растворяется в слабоупакованных областях аморфной фазы полимера. На второй (медленной) стадии сорбции «растворенный» Br₂ диффундирует в более плотно упакованные кластеры, в пределах которых прочно связывается с нитрильными группами полимера посредством образования комплекса с переносом заряда. Именно эта иммобилизованная часть Br₂ образует необратимо связанную форму низкомолекулярного агента, которая не может быть удалена из полимера при выдерживании волокон полиакрилонитрил/Br₂ в чистом растворителе – воде. Попробуем с этой точки зрения проанализировать распределение ГАС между обратимо и необратимо связанными формами в аморфной фазе полиамида-6.

Прежде всего, отметим, что структурную неоднородность аморфных областей полиамида-6, пластифицированного водой, а именно существование плотно упакованных кластеров или доменов обсуждали в работе /138/ на основе результатов акустических исследований.

На рис. 1 приведены зависимости полупериодов сорбции ГАС $\tau_{1/2}$, а также его обратимо и необратимо связанных форм от концентрации водных растворов модифицирующего агента. Хорошо видно, что для общей сорбции ГАС (кривая 1) и для сорбции его обратимо связанной формы (кривая 2) величины $\tau_{1/2}$, а, следовательно, и диффузионные параметры близки между



собой и не зависят от концентрации раствора. В интервале концентраций раствора от 0.03 до 0.07 моль/л для необратимо связанной формы ГАС значения $\tau_{1/2}$ (кривая 3) заметно превышают соответствующие величины для обратимо связанной формы (кривая 2). Это указывает на более медленную диффузию необратимо связанного компонента в полимер по сравнению с обратимо связанным. По мере повышения концентрации раствора до 0.13 моль/л скорость диффузии необратимо связанной формы ГАС увеличивается, достигая величин, близких к соответствующим для обратимо связанной формы.

Рис. 1.

Зависимость полупериодов сорбции $\tau_{1/2}$ ГАС (1) и его обратимо (2) и необратимо связанной формы (3) пленками полиамида-6 от концентрации водных растворов ГАС C_{p-p} при 100°C

Полученные результаты позволяют предположить, что сорбция ГАС пленками полиамида-6 и его распределение между двумя формами может быть удовлетворительно описана механизмом, предложенным для систем «полиакрилонитрил – бром» /137/. Сорбция ГАС полиамидом-6 включает диффузию молекул низкомолекулярного соединения в набухшие аморфные области полимера, за которой следует диффузия части ГАС в плотно упакованные кластеры аморфной фазы. В конечном образце обратимо связанная форма ГАС находится в неупорядоченных местах аморфной фазы с пониженной плотностью упаковки, тогда как необратимо связанная форма аккумулирована в плотноупакованных кластерах.

* * *

Распределение модификатора между ОС- и НС-формами может быть представлено как результат протекания двух типов реакций, приводящих к образованию комплексов «гидроксиароматическое соединение – полиамид»

[ГАС...ПА]:



Разница между ними заключается в обратимости реакции (1) и необратимости реакции (2). Обработка комплекса [ГАС...ПА], полученного по реакции (1) в кипящей воде приводит к сдвигу равновесия влево вплоть до полной диссоциации продукта. Реакция (2) приводит к образованию стабильного комплекса, не подверженного в данных условиях диссоциации.

Исходя из общих закономерностей комплексообразования между полимерными цепями и низкомолекулярными соединениями, а также олигомерами в растворах и расплавах [139 – 143], сформулируем условия образование стабильного комплекса:

1. комплементарность – геометрическая структура молекул компонентов не препятствует взаимной плотной упаковке и формированию межмолекулярных физических связей;
2. кооперативность взаимодействия, т.е. образование определенной последовательности межмолекулярных связей в количестве равном или превышающем критическое значение.

Очевидно, что выполнение условия (2) возможно в том случае, если молекула низкомолекулярного соединения содержит набор активных, реакционноспособных групп, число которых обеспечивает кооперативный характер комплексообразования.

В отличие от растворов образование комплекса [ГАС...ПА] в набухших аморфных областях полимера осложняется ограниченной подвижностью макромолекулярных цепей. Этот фактор может препятствовать сближению молекул реагентов на расстояние, необходимое для формирования системы межмолекулярных водородных связей. Возможность формирования комплекса [ГАС...ПА] также определяется плотностью упаковки макромолекул и размером пор свободного объема. В любом случае следует ожидать, что увеличение размеров молекулы ГАС и количества в ней реакционноспособных групп будет способствовать образованию стабильного комплекса и, как результат, увеличению доли необратимо связанной формы модификатора. Для проверки этого тезиса рассмотрим взаимодействие полиамида-6 с модельным рядом ГАС (ГАС I – ГАС III), структурные формулы которых приведены ниже.

Гидроксикароматические соединения вводили в полимер путем обработки пленок полиамида-6 в водных растворах ГАС концентрацией 0.025 моль/л при 100°C. При последующей обработке пленок полиамид-6/ГАС в кипящей воде наблюдали десорбцию ГАС из полимера. Кинетические кривые десорбции в координатах $\frac{M_t}{M} = f(t)$, где M_t и M – текущее и начальное содержание ГАС в полимере, приведены на рис. 2.

Для ГАС I характерно образование только обратимо связанной формы, о чем свидетельствует полная десорбция данного соединения из полиамида-6 (рис.2, кривая 1). Это означает, что взаимодействие ГАС I с полимером описывается обратимой реакцией (1). Иными словами, молекулярный размер этого компонента и количество активных групп в молекуле недостаточны для формирования стабильного комплекса в аморфной фазе полиамида-6.

При переходе к ГАС II увеличение размера молекулы и количества активных, комплексообразующих групп приводит к появлению необратимо связанной формы, которую невозможно удалить из полимера (рис. 2, кривая 2). При этом доля НС-формы постоянна и равна 0.33 ± 0.005 , независимо от

общего содержания ГАС в полиамиде-6 (см. раздел 4.5). Принимая во внимание изложенные выше структурные аспекты комплексообразования, можно заключить, что формирование НС-формы ГАС II имеет место в кластерах аморфной фазы полиамида-6, плотность упаковки которых обеспечивает выполнение условий образования стабильного комплекса по реакции (2).

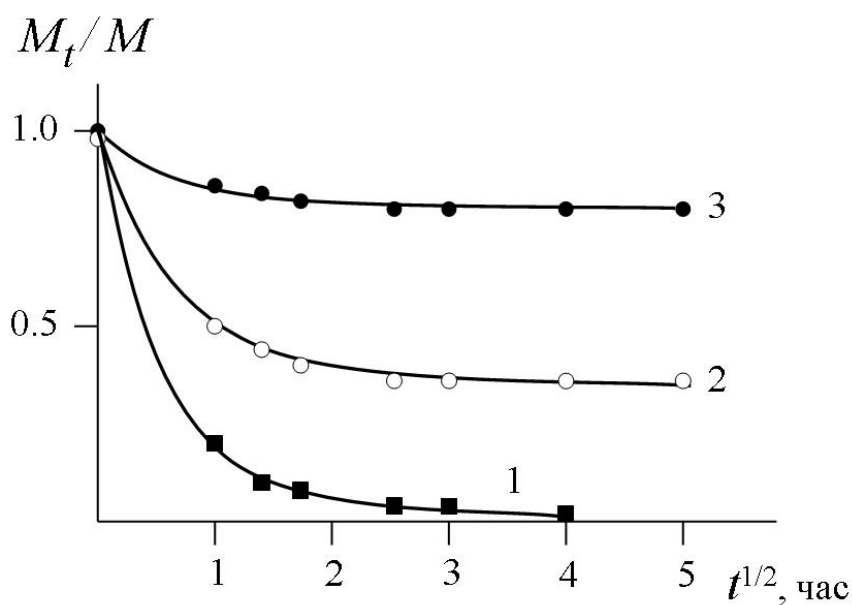
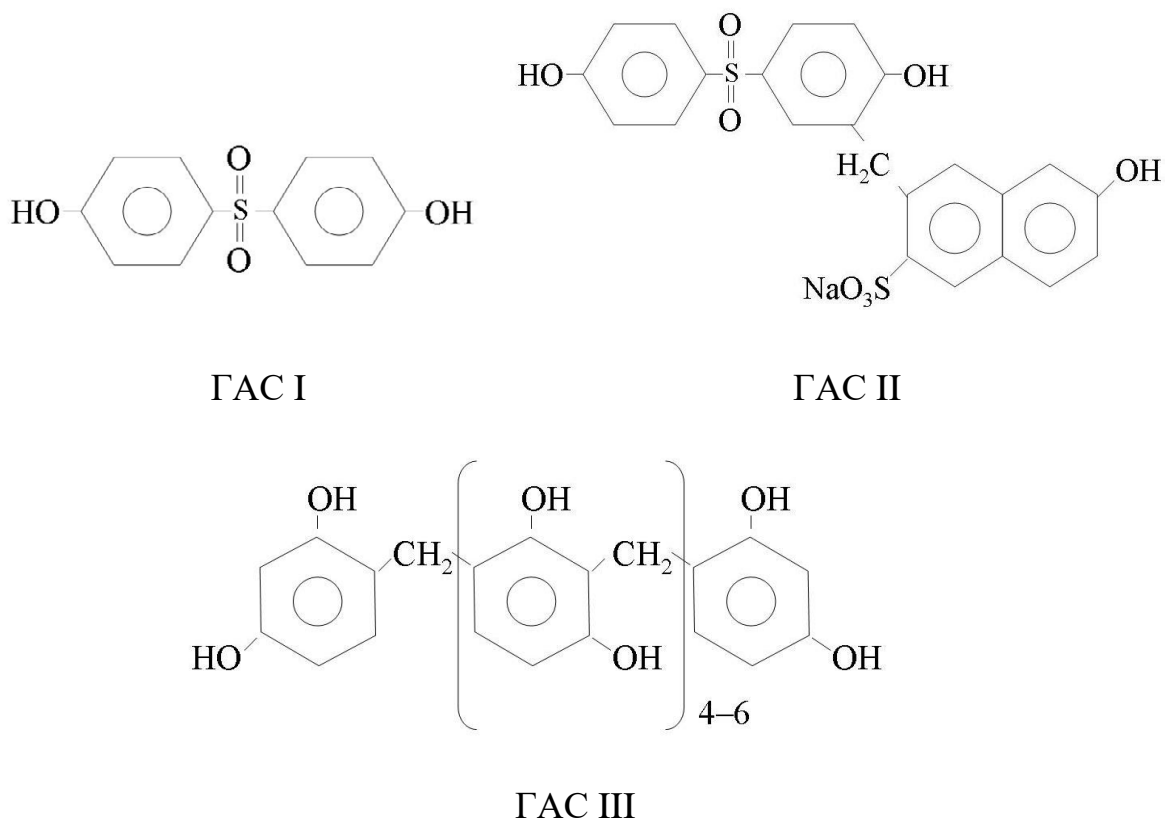


Рис. 2.
Кинетические кривые
десорбции ГАС I (1),
ГАС II (2) и ГАС III (3)
из пленок полиамида-6

Дальнейшее увеличение молекулярного размера и количества активных групп в случае ГАС III обуславливает формирование стабильного комплекса и в межкластерных, рыхло упакованных областях аморфной фазы полимера, в результате чего доля НС-формы модификатора возрастает до 0.8 (рис. 2, кривая 3).

Очевидно, что с позиций направленной модификации материала наибольший интерес представляют системы «полиамид-6 – ГАС II». В этом случае цикл «сорбция – десорбция» ГАС позволяет селективно вводить низкомолекулярный агент в плотноупакованные кластеры аморфной фазы, не затрагивая межкластерные области.

О некоторых характеристических температурах, определяющих термомеханическое поведение полимеров

С эксплуатационных позиций наиболее затребованным свойством пластиков на основе полимерных стекол и полукристаллических полимеров является способность к пластическим деформациям. Пластичность полимеров определяет проявление их уникальных свойств, в первую очередь, высокой ударной прочности. Нижним пределом области пластичности служит температура хрупкости $T_{\text{хр}}$ материала. Хрупкое разрушение пластиков, наблюдающееся при $T < T_{\text{хр}}$, означает для них потерю требуемых эксплуатационных характеристик и, соответственно, потребительского спроса. Однако температура хрупкости не является характеристической температурой полимерного материала, так как зависит от условий и режима теста и имеет ярко выраженный релаксационный характер. Это определяет неоднозначность данной характеристики – в каждом конкретном случае переход «хрупкость – пластичность» реализуется при определенном сочетании температуры и скорости воздействия и является кинетически зависимым процессом. Табулированные величины температуры хрупкости измеряют, используя строго стандартизированные процедуры. В связи с этим, в контексте данного исследования возникает вопрос о существовании характеристических, физически обоснованных температур, ниже которых молекулярная динамика низко- и высокомолекулярных соединений «заморожена», что определяет переход материала к хрупкому разрушению.

В цикле работ, обобщенных в монографии /41/, низкотемпературный «порог» пластичности, начиная с которого проявляется сегментальная подвижность макромолекулярных цепей, связывали с температурой механически активированного β -перехода T_{β} . Структурной основой данной концепции служит кластерная модель стеклообразного полимера, согласно которой β -переход определяется квазинезависимыми перемещениями сегментов в межкластерных областях с пониженной плотностью упаковки и избытком свободного объема.

В пользу данных представлений свидетельствуют корреляции T_{β} с рядом характеристических экспериментально определяемых и расчетных температур.

В работах /63, 144, 145/ для неупорядоченных тел обсуждали существование характеристической температуры T^* , близкой по величине к T_{β} . Использование ряда экспериментальных методик (комбинационное рассеяния света, светорассеяние и малоугловое рентгеновское рассеяние) позволило заключить, что начиная с $T^* \sim T_{\beta}$, в стеклообразных полимерах по мере увеличения температуры проявляются и растут квазинезависимые жидкоподобные движения сегментов цепи, а также наблюдается рост флуктуаций плотности и свободного объема.

Следует отметить соответствие T_β и эмпирической характеристической температуры T_0 в уравнении Вильямса-Лэндела-Ферри:

$$\lg a_T = \lg \left(\frac{\tau}{\tau_{\text{пр}}} \right) = \lg \left(\frac{\eta}{\eta_{\text{пр}}} \right) = \frac{-C_1(T - T_{\text{пр}})}{C_2 + (T - T_{\text{пр}})} = -C_1 \frac{T - T_{\text{пр}}}{T - T_0},$$

где a_T – фактор сдвига, τ_T и τ_{T_c} – времена релаксации при текущей температуре T и температуре стеклования $T_{\text{пр}}$, соответственно, C_1 – коэффициент, $C_2 = T_c - T_0$

и уравнении Фалчера-Фогеля-Таммана:

$$\bar{\tau} = \tau_0 \exp \left(\frac{B}{T - T_0} \right),$$

где $\bar{\tau}$ – среднее время релаксации, B – константа

а также температуры T_2 в термодинамической теории Гиббса-ДиМарцио /66, 67/.

В приведенных эмпирических уравнениях температуре T_0 придают смысл квазиротермодинамического предела, при котором наблюдается полное исчерпание флуктуационного свободного объема, и конформационная энтропия стремится к нулю ($\Delta S_{\text{конф}} \rightarrow 0$). С позиций молекулярной динамики это означает полное замораживание сегментальной подвижности вследствие прекращения конформационных перестроек.

В теории стеклования Гиббса-ДиМарцио характеристическую температуру T_2 связывают с температурой фазового перехода 2-го рода и рассматривают как предельную гипотетическую температуру стеклования, достижимую лишь при бесконечно медленном охлаждении. Физический смысл этого предела аналогичен рассмотренной выше температуре T_0 и связан с обнулением конформационной энтропии.

Значения указанных выше характеристических температур T_β , T^* , T_0 и T_2 близки между собой и лежат в пределах $(0.75 \pm 0.1)T_c$.

* * *

Однако экспериментальные данные, приведенные в работах /29, 146 – 148/, свидетельствуют, что пластическая деформация полимеров развивается и при температурах много ниже $T_\beta \sim T^* \sim T_0 \sim T_2$.

Прежде всего, отметим, что все приведенные выше теории и концепции трактуют переход от хрупкого разрушения (или упругой деформации) к пластичности в рамках релаксационной теории. Для более глубокого понимания природы этого перехода рассмотрим поведение материала в условиях, исключающих влияние очевидных кинетических факторов на протекание данного процесса.

В работах /17, 135, 149/ показано существование характеристической температуры $T_0 = \frac{1}{3}T_c$. Процедура определения этой температуры включала двойную экстраполяцию, приложенную к унифицированной кривой термостимулированной релаксации деформированных полимерных стекол.

Это позволило исключить из рассмотрения следующие факторы:

- химическая структура полимера;
- величина деформации;
- температура и скорость деформирования.

Полученная корреляция характеристической температуры T_0 и температуры стеклования полимера хорошо согласуется с результатами структурных исследований полимерных стекол /150, 151/, в которых изучали температурную зависимость флуктуационного свободного объема с использованием зондов различного размера.

Данные зонды способны к конформационным переходам, фиксируемым в эксперименте, лишь при наличии в образце адекватной доли свободного объема. По мере снижения температуры эксперимента происходит «замораживание» конформационной подвижности зондов со все меньшим и меньшим размером, что количественно отражает уменьшение свободного объема в стеклообразном полимере. При этом получена линейная зависимость между температурой «замораживания» зонда и его размером. Экстраполяция данной зависимости на нулевой размер зонда дает температуру, при которой флуктуационный свободный объем стремится к нулю. Величины указанных температур составляют для ПММА 145 К или $0.37T_c$ и для ПВА 125 К или $0.38T_c$, что с количественно соответствует характеристической температуре T_0 , обнаруженной в упомянутых выше экспериментах.

Полученные результаты позволяют предположить, что температура T_0 связана с исчезновением в полимере флуктуационного свободного объема и прекращением молекулярной подвижности во всем объеме образца. При этом экспериментальные факты, описанные в литературе /146 – 148/, свидетельствуют, что полимерные стекла способны к пластической деформации даже при температурах много ниже указанного предела.

Совокупность изложенных наблюдений диктует принципиально новый взгляд на проблему низкотемпературной границы пластичности. Обнаруженный структурно-механический параметр T_0 представляет собой температуру, ниже которой не может быть реализован диффузионный механизм пластической деформации, обусловленный термической и механической активацией поступательных перемещений каких-либо кинетических единиц. Разумно предположить, что при $T < T_0$ экспериментально наблюдаемая пластическая деформация развивается по законам, характерным для деформационного поведения твердых тел. С этих позиций, температуру T_0 следует рассматривать как температуру перехода от одного механизма пластической деформации к другому. Выяснение природы подобной смены деформационного механизма требует дополнительных и детальных исследований полимерных стекол или, в общем случае, аморфных стеклообразных материалов в области низких температур. Здесь же отметим лишь то, что существование термически стимулированного перехода от одного механизма пластической деформации к другому широко обсуждают в общей теории кристаллических твердых тел /152 – 155/.

Согласно установившимся представлениям один из механизмов – дислокационный реализуется при низких температурах. Другой же механизм – диффузионный, связанный с перемещением вакансий, проявляется при приближении к температуре плавления $T_{пл}$. При этом пороговая температура смены механизмов деформации составляет величину $(0.6 \div 0.7)T_{пл}$.

Для полимерных стекол существование аналогичной пороговой температуры обсуждают в /156/. В монографии /41/ указывают, что для аморфных полимеров таковой температурой является температура β -перехода.

В рамках поликластерной модели металлических стекол /157, 158/ смешанный механизм их пластической деформации, являющийся суперпозицией диффузионно-вязкого течения и продвижения граничных дислокация в тело кластера, отмечают в /159/.

Литература

1. Reiner M., Physics Today, January, 1964, 62.
2. Ферри Дж., Вязкоупругие свойства полимеров, Москва: Издательство иностранной литературы, 1963, 535 с.
3. Shaw M.T., MacKnight W.J., Introduction to Polymer Viscoelasticity, Hoboken, New Jersey: John Willey & Sons Ltd., 2005, 316 p.
4. Ward I.V., Sweeney J., An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers, Chichester: John Willey & Sons Ltd., 2004, 382 p.
5. Bower D.I., An Introduction to Polymer Physics, Cambridge: University Press, 2002, 444 p.
6. Высокомолекулярные соединения, под ред. Зезина А.Б., Москва: Юрайт, 2016, 340 с.
7. Кауш Г., Разрушение полимеров, Москва: Мир, 1981, 440 с.
8. Бартенев Г.М., Прочность и механизм разрушения полимеров, Москва: Химия, 1984, 280 с.
9. Аржаков М.С., Высокомолекулярные соединения. Словарь терминов понятий и определений, Montreal: Accent Graphics Communications, 2016, 174 с.
10. Griffith A.A., Philos. Trans. of Roy. Soc. of London, 1920, Ser. A, **221**, 163.
11. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А., Докл. Акад. Наук, 2002, **384**, 4, 501.
12. Луковкин Г.М., Аржаков М.С., Аржаков С.А., Докл. Акад. Наук, 2002, **384**, 5, 642.
13. Аржаков М.С., Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, 2004, Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 48 с.
14. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А., Салько А.Е., Деформация и разрушение материалов, 2005, 7, 2.
15. Луковкин Г.М., Аржаков М.С., Салько А.Е., Аржаков С.А., Деформация и разрушение материалов, 2006, 6, 18.
16. Аржаков М.С., Аржаков С.А., Жирнов А.Е., Луковкин Г.М., Материаловедение, 2010, 7, 53.
17. Аржаков М.С., Анахов М.В., Жирнов А.Е., Луковкин Г.М., Аржаков С.А., Введение в унифицированный анализ физических свойств веществ и материалов, Montreal: Accent Graphics Communications, 2017, 87 с.
18. Аржаков М.С., Релаксационные явления в полимерах, Montreal: Accent Graphics Communication, 2018, 134 с.
19. Arzhakov M., Relaxation in Physical and Mechanical Behavior of Polymers, Boca Raton, London, New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2019, 174 p.
20. Журков С.Н., Вестник АН СССР, 1968, 3, 46.
21. Макаров А.Г., Слуцкер Г.Я., Дроботун Н.В., Журнал технической физики, 2015, **85**, вып. 2, 82.
22. Бугаков И.И., Ползучесть полимерных материалов: Теория и приложения, Москва: Наука, 1973, 287 с.
23. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н., Структура и механические свойства полимеров, Москва: Лабиринт, 1994, 367 с.
24. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А., Химия и физика полимеров, Москва: КолосС, 2014, 368 с.
25. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко Ф.Д., Технические свойства полимерных материалов, СПб.: Профессия, 2005, 248 с.

26. Матвеев В.П., Сметанников О.Ю., Труфанов Н.А., Шардаков И.Н., Термомеханика полимерных материалов в условиях релаксационного перехода, Москва: Физматлит, 2009, 176 с.
27. Тейтельбаум Б.Я., Термомеханический анализ полимеров, Москва: Наука, 1979, 236 с.
28. Практикум по высокомолекулярным соединениям, под ред. Кабанова В.А., Москва: Химия, 1985, 223 с.
29. Аржаков С.А., Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, 1975, Москва: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 277 с.
30. Arzhakov M.S., Polymer Yearbook, 1998, **15**, 179.
31. Structural and Mechanical Behavior of Polymer Glasses, Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Zaikov G.E., Eds., Commack, New York: Nova Science Publishers, 1997, 275 p.
32. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А., Докл. Акад. Наук, 1999, **369**, 5, 629.
33. Луковкин Г.М., Аржаков М.С., Аржаков С.А., Доклады Академии Наук, 2000, **373**, 1, 56.
34. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А., Докл. Акад. Наук, 2000, **371**, 4, 484.
35. Штаркман Б.П., Монич И.М., Аржаков С.А., Авербах Н.Ю., Высокомолек. соед., 1976, **A18**, 5, 1074.
36. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А., Докл. Акад. Наук, 2002, **382**, 1, 62.
37. Аржаков М.С., Жирнов А.Е., Луковкин Г.М., Аржаков С.А., Деформация и разрушение материалов, 2009, 12, 12.
38. Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Gustov V.V., Kevdina I.B., Shantarovich V.P., Intern. J. Polymeric Mater., 2000, **47**, 149.
39. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г., Релаксационные свойства полимеров, Москва: Химия, 1992, 382 с.
40. Бартенев Г.М., Структура и релаксационные свойства эластомеров, Москва: Химия, 1979, 288 с.
41. Берштейн В.А., Егоров В.М., Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров, Ленинград: Химия, 1990, 248с.
42. Иржак В.И., Архитектура полимеров, 2012, Москва: Наука, 368 с.
43. Иржак В.И., Топологическая структура полимеров, 2013, Казань: Изд-во КНИТУ, 520 с.
44. Рамбиди Н.Г., Структура полимеров – от молекул до наноансамблей, 2009, Москва: Интеллект, 264 с.
45. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А., Химия и физика полимеров, 2014, СПб.: Лань, 368 с.
46. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Бойера Р., Москва: Мир, 1968, 384 с.
47. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С., Релаксационные процессы в стеклообразных полимерах, Новосибирск: Наука, 1986, 238 с.
48. Gillham J., Boyer R., J. Macromol. Sci., Phys., 1977, **13**, 3, 497.
49. Enns G., Boyer R., Polym. Preprints, 1977, **18**, 462.
50. Stadnicki S., Gillham J., Boyer R., J. Appl. Polym. Sci., 1976, **20**, 5, 1245.
51. Denny L., Panchella K., Boyer R., J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1984, 71, 39.
52. Берштейн В.А., Петкевич М.З., Разгуляева Л.Г., Степанов В.А., Высокомолек. соед., 1978, **A20**, 12, 2681.
53. Hatakeyama T., J. Macromol. Sci., Phys., 1982, **21**, 2, 299.
54. Johari G., Goldstein M., J. Chem. Phys., 1970, **53**, 6, 2372.

55. Hayler L., Goldstein M., J. Chem. Phys., 1977, **66**, 11, 4736.
56. Johari G., Polymer, 1986, **27**, 6, 866.
57. McCrum N., Read B., Williams G., Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, London: Wiley, 1967, 617 p.
58. Heijboer J., Static and Dynamic Properties of the Polymeric Solid State, London: Reidel Publ. Co., 1982, 197 p.
59. Берштейн В.А., Егоров В.М., Степанов В.А., Докл. Акад. Наук СССР, 1983, **269**, 3, 627.
60. Берштейн В.А., Егоров В.М., Высокомол. Соед., 1985, **A27**, 11, 2440.
61. Bershtein V.A., Egorov V.M., Emelyanov Yu.A., Stepanov V.A., Polymer Bull., 1983, **9**, 2, 98.
62. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций, Москва: Иностранная литература, 1948, 584 с.
63. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Реология полимеров, Москва: Химия, 1977, 438 с.
64. Готлиб Ю.Я., ФТТ, 1964, **6**, 10, 2938.
65. Gotlib Yu.Ya., J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1968, **16**, 3365.
66. Gibbs J., DiMarzio E., J. Chem. Phys., 1958, **28**, 3, 373.
67. Adam J., Gibbs J., J. Chem. Phys., 1965, **43**, 1, 139.
68. Bueche E., J. Chem. Phys., 1956, **24**, 2, 418.
69. Boyer R., J. Macromol. Sci., Phys., 1980, **18**, 5, 461.
70. Boyer R., J. Macromol. Sci., Phys., 1980, **18**, 5, 563.
71. Boyer R., J. Appl. Polym. Sci., 1986, **32**, 3, 4075.
72. Шахпаронов М.И., Введение в современную теорию растворов, Москва: Высшая школа, 1976, 296 с.
73. Тагер А.А., Физико-химия полимеров, Москва: Научный мир, 2007, 576 с.
74. Taraoke I., Polymer Solutions. An Introduction to Physical Properties, New York: City University of New York, 2004, 360 p.
75. Козлов Г.В., Сандитов Д.С., Анггармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров, Новосибирск: Наука, 1994, 260 с.
76. Агафонов Ю.В., Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б., Физика классических неупорядоченных систем, Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000, 212 с.
77. The Physics of Glassy Polymers, Haward R.N., Young R.L., Eds., Springer-Science + Business Media, B.V., 1997, 508 p.
78. Шварц О., Эбелинг Ф.-В., Фурт Б., Переработка пластмасс, Москва: Профессия, 2005, 315 с.
79. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В., Производство изделий из полимерных материалов, Москва: Профессия, 2004, 464 с.
80. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н., Основы технологии переработки пластмасс, Москва: Химия, 2004, 600 с.
81. Шерышев М.А., Технология переработки полимеров, Москва: Юрайт, 2017, 302 с.
82. Штаркман Б.П., Основы разработки термопластических полимерных материалов, Нижний Новгород: Нижегородский гуманитарный центр, 2004, 328 с.
83. Баронин Г.С., Кербер М.Л., Минкин Е.В., Беляев П.С., Переработка полимеров в твердой фазе, Тамбов: Изд-во Тамбовского государственного технического университета, 2005, 61 с.
84. Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Intern. J. Polymeric Mater., 1998, **40**, 1.
85. Марихин В.А., Мясникова Л.П., Надмолекулярная структура полимеров, Ленинград: Химия, 1977, 238 с.

86. Берштейн В.А., Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Высокомолек. соед., 1985, **A27**, 4, 771.
87. Егоров Е.А., Высокомолек. соед., 1983, **A25**, 4, 693.
88. Stamm M., Fischer E., Dettenmaier M., Convert P., Faraday Disc. Chem. Soc., 1979, 68, 263.
89. Guttman C., DiMarzio E., Macromolecules, 1982, **15**, 2, 525.
90. Arzhakov M.S., Volkov A.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F., Intern. J. Polym. Mater., 1993, **25**, 1.
91. Arzhakov M.S., Volkov A.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F., Macromol. Chem., Macromol. Symp., 1991, **44**, 165.
92. Аржаков М.С., Редько Н.В., Волынский А.Л., Волков А.В., Бакеев Н.Ф., Высокомолек. соед., 1994, **A36**, 7, 1125.
93. Arzhakov M.S., Intern. J. Polym. Mater., 1995, **28**, 1-4, 103.
94. Аржаков М.С., Нечаева Е.В., Редько Н.В., Волков А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Высокомолек. соед., 1996, **A38**, 1, 66.
95. Arzhakov M.S., Intern. J. Polym. Mater., 1998, **40**, 177.
96. Arzhakov M.S., Nechaeva E.V., Khairullin I.I., Volkov A.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F., Intern. J. Polym. Mater., 1998, **40**, 289.
97. Arzhakov M.S., Nechaeva E.V., Red'ko N.V., Volkov A.V., Kazarin L.A., Volynskii A.L., Bakeev N.F., Intern. J. Polym. Mater., 1998, **40**, 277.
98. Марк Д.Е., Ведделл У., Греди Б.П., Дата С., Эйрич Ф.Р., Каучук и резина. Наука и технология, Москва: Интеллект, 2011, 768 с.
99. Аверко-Антонович Ю.О., Омельченко Р.Я., Охотина Н.А., Эбич Ю.Р., Технология резиновых изделий, под ред. Кирпичникова П.А., Ленинград: Химия, 1991, 352 с.
100. Башкатов Т.В., Технология синтетических каучуков, Ленинград: Химия, 1987, 360 с.
101. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология, под ред. Берлина А.А., 2009, СПб.: Профессия, 560 с.
102. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е., Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты, 2006, Москва: ООО «Пэйнт Медиа», 197 с.
103. Сокольская М.К., Колосова А.С., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С., Фундаментальные исследования, 2017, 10, 290.
104. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю., Связующие для полимерных композиционных материалов, 2010, Москва: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 69 с.
105. Михайлин Ю.А., Специальные полимерные композиционные материалы, 2009, Москва: Изд-во «Научные основы и технологии», 660 с.
106. Михайлин Ю.А., Конструкционные полимерные композиционные материалы, 2008, Москва: Изд-во «Научные основы и технологии», 822 с.
107. Михайлин Ю.А., Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы, 2006, СПб.: Профессия, 624 с.
108. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г., Полимерные композиционные материалы. Прочность и технологии, 2009, Москва: Интеллект, 352 с.
109. Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Chernavin V.A., New Polymeric Materials, 1996, **5**, 1, 43.
110. Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Chernavin V.A., Intern. J. Polym. Mater., 1998, **40**, 161.
111. Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Chernavin V.A., Russian Polymer News, 1999, **4**, 2, 22.

112. Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Chernavin V.A., Russian Polymer News, 2001, **6**, 3, 41.
113. Аржаков М.С., Аржаков С.А., Дьячков А.И., Дьячков И.А., Скоробогатова А.Е., Стояченко И.Л., Чернавин В.А., Способ получения полимерных продуктов для изготовления органического стекла, 2005, Патент 2243978 (РФ).
114. Аржаков М.С., Аржаков С.А., Дьячков А.И., Скоробогатова А.Е., Стояченко И.Л., Чернавин В.А., Способ получения органического стекла на основе метилметакрилата, 2004, Патент 2228431 (РФ).
115. Аржаков М.С., Аржаков С.А., Дьячков А.И., Скоробогатова А.Е., Стояченко И.Л., Чернавин В.А., Дьячков И.А., Способ переработки форполимера метилметакрилата и удаления из него свободного мономера, 2004, Патент 2225871 (РФ).
116. Аржаков М.С., Аржаков С.А., Дьячков А.И., Скоробогатова А.Е., Стояченко И.Л., Чернавин В.А., Дьячков И.А., Способ изготовления многослойного стекла, 2004, Патент 2228851 (РФ).
117. Аржаков М.С., Аржаков С.А., Дьячков А.И., Скоробогатова А.Е., Стояченко И.Л., Чернавин В.А., Способ получения многослойного стекла на основе метилметакрилата, 2003, Патент 2217319 (РФ).
118. Опарина И.Б., Колмаков А.Г., Луковкин Г.М., Аржаков М.С., Жирнов А.Е., Севостьянов М.А., Баранов Е.Е., Антипов В.И., Виноградов Л.В., Быков П.А., Материаловедение, 2011, **8**, 51.
119. Kolmakov A.G., Oparina I.B., Sevostyanov M.A., Arzhakov M.S., Lukovkin G.M., Eurasian Physical Technical Journal, 2015, **12**, 2, 33.
120. Аржаков М.С., Жирнов А.Е., Аржаков С.А., Луковкин Г.М., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Деформация и разрушение материалов, 2014, **10**, 10.
121. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Колмаков А.Г., Аржаков С.А., Жирнов А.Е., Парфенов А.А., Интеграл, 2015, **1** – **2**, 50.
122. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р., Статистическая физика макромолекул, Москва: Наука, 1989, 344 с.
123. Аскадский А.А., Хохлов А.Р., Введение в физико-химию полимеров, Москва: Научный мир, 2009, 384 с.
124. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров, Москва: Химия, 1984, 181 с.
125. Луковкин Г.М., Аржаков М.С., Аржаков С.А., Докл. Акад. Наук, 2003, **391**, 4, 500.
126. Тутов И.И., Кострыкина Г.И., Химия и физика полимеров, Москва: Химия, 1989, 432 с.
127. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е., Пластификаторы для полимеров, Москва: Химия, 1982, 200 с.
128. Козлов П.В., Папков С.П., Физико-химические основы пластификации полимеров, Москва: Химия, 1982, 224 с.
129. Liu Y., Roy A.K., Jones A.A., Inglefield P.T., Ogden P., Macromolecules, 1990, **23**, 968.
130. Vrentas J.S., Duda J.L., Ling H.-C., Macromolecules, 1988, **21**, 1470.
131. Robeson L.M., Faucher J.A., J. Polym. Sci., Polym. Lett., 1969, **7**, 35.
132. Журков С.Н., Докл. Акад. Наук СССР, 1945, **47**, 7, 393.
133. Каргин В.А., Малинский Ю.М., Докл. Акад. Наук СССР, 1950, **73**, 5, 967.
134. Волков А.В., Аржаков М.С., Бондарев В.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Высокомолек. соедин., 1990, **A32**, 5, 467.

135. Аржаков М.С., Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, 1989, Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 168 с.
136. Полищук А.Я., Зимина Л.Ф., Мадюшкин Н.Н., Заиков Г.Е., Высокомолек. соед., 1993, **A35**, 2, 80.
137. Lewin M., Guttman H., Naor Y., J. Macromol. Sci., Chem., 988, 1367.
138. Перепечко И.И., Яковенко С.С., Высокомолек. соед., 1981, **A23**, 5, 1166.
139. Мясникова Р.М., Самарская В.Д., Оболонкова Е.С., Высокомолек. соед., 1992, **B34**, 1, 43.
140. Myasnikova R.M., Titova E.F., Obolonkova E.S., Polymer, 1980, **21**, 403.
141. Yang T.P., Pearce E.M., Kwei T.K., Yang N.L., Macromolecules, 1989, **22**, 1813.
142. Кабанов В.А., Паписов И.М., Высокомолек. соед., 1979, **A21**, 3, 243.
143. Pliopoulos I., Audebert R., J. Polym. Sci., 1988, **B26**, 2093.
144. Wendorff J., Proc. 4th Intern. Conf. Phys. Non-Cryst. Solids, Aedermannsdorf, 1977, 94.
145. Fischer E., Proc. 4th Intern. Conf. Phys. Non-Cryst. Solids, Aedermannsdorf, 1977, 43.
146. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В., Высокомолек. соед., 1993, **A35**, 11, 1819.
147. Песчанская Н.Н., Синани А.Б., Степанов В.А., Высокомолек. соед., 1985, **A27**, 7, 1513.
148. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А., Полиимиды – класс термостабильных полимеров, Ленинград: Наука, 1983, 328 с.
149. Луковкин Г.М., Аржаков М.С., Аржаков С.А., Докл. Акад. Наук, 2000, **373**, 1, 199.
150. Kamalova D., Proc. European Polymer Congress, Moscow, 2005, о.6.4.3.
151. Камалова Д.И., Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, 2007, Казань: КГУ, 248 с.
152. Фридель Ж., Дислокации, Москва: Мир, 1967, 660 с.
153. Владимиров В.И., Романов А.Е., Дисклинации в кристаллах, Ленинград: Наука, 1986, 222 с.
154. Argon A.S., Phys. Chem. Of Solids, 1962, **43**, 10, 945.
155. Argon A.S., Kuo H.Y., Mater. Sci. Eng., 1979, **39**, 1, 101.
156. Haussy J., Cavrot J.P., Escaig B., Lefebvre J.M., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1980, 18, 311.
157. Бакай А.С., Поликластерные аморфные тела, Москва: Энергоатомиздат, 1987, 193 с.
158. Bakai A.S., Mater. Sci. Forum, 1993, 123-125, 145.
159. Бакай А.С., Бакай С.А., Неклюдов И.М., Савченко В.И., Экерт Ю., Кюн У., Вопросы атомной науки и техники, 2003, 3, 151.