

ЭВОЛЮЦИЯ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР В ПРОЦЕССЕ ТЕКУЧЕСТИ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

УДК 539.3:541.64

Г. В. Козлов, В. А. Белошенко, В. Н. Варюхин

Донецкий физико-технический институт НАН Украины,
340114 Донецк

Поведение деформируемого твердого тела, испытывающего механическое воздействие, определяется процессами образования и эволюции диссипативных структур (ДС), обеспечивающих оптимальный режим диссипации энергии, поступающей извне [1, 2]. В случае металлов этот подход общепризнан, хотя и нет единства во взгляде на механизмы структурной перестройки [3]. Для полимеров данный вопрос практически не изучен, несмотря на то что наличие в них ДС уже обсуждалось [4]. В то же время его решение позволит подойти к деформированию полимеров с точки зрения фундаментальных физических принципов неравновесной термодинамики [5]. Применение этих принципов возможно при наличии количественной структурной модели. Для сетчатых полимеров ею может служить кластерная модель структуры аморфного состояния [6, 7], количественно идентифицирующая локальный порядок, областями которого являются ДС. В настоящей работе рассмотрена эволюция ДС (кластерной структуры) в процессе текучести на примере типичного представителя этого класса материалов — эпоксидных полимеров.

Исследованы две серии образцов, полученных отверждением эпоксидианового олигомера ЭД-22 изометилтетрагидрофталевым ангидридом с варьируемым соотношением отвердитель : олигомер $K_{ст}$ в молях (эквивалентах). Образцы первой серии (ЭП-1) испытывали непосредственно после приготовления, второй (ЭП-2) — после естественного старения в атмосферных условиях в течение 3 лет. Условия получения образцов и методы испытаний описаны в [8]. Расчет структурных параметров выполняли согласно [6, 7].

Модель [6, 7] предполагает, что структура аморфных полимеров представляет собой области локального порядка (кластеры), окруженные рыхлоупакованной матрицей. Каждый кластер состоит из нескольких коллинеарных сегментов разных макромолекул, длина которых принимается равной длине статистического сегмента l_c . Таким образом, кластер является аналогом кристаллита с вытянутыми цепями (КВЦ). Одновременно каждый кластер рассматривается как многофункциональный узел флуктуационной сетки макромолекулярных зацеплений с плотностью V_3 . При такой трактовке величина V_3 имеет еще один физический смысл — число сегментов в кластерах, приходящееся на единицу объема полимера, т. е. она может служить показателем степени локального порядка.

На рис. 1 приведены зависимости плотности кластерной сетки в недеформированном состоянии V_3 (точки 1, 2) и после текучести V_3^T (точки 3, 4) от соотношения отвердитель : олигомер $K_{ст}$ для композиций ЭП-1 (точки 1, 3) и ЭП-2 (точки 2, 4). На рис. 1–4 линиями аппроксимированы зависимости, полученные в виде набора соответствующих точек. Из данных рис. 1 следует, что старение приводит к увеличению V_3 . Это хорошо согласуется с представлением процесса старения как перехода к более равновесному состоянию, обладающему более плотной молекулярной упаковкой [9]. Максимальный прирост V_3 наблюдается у композиций с составом, наиболее удаленным от стехиометрии, что позволяет рассматривать их структуру как самую неравновесную.

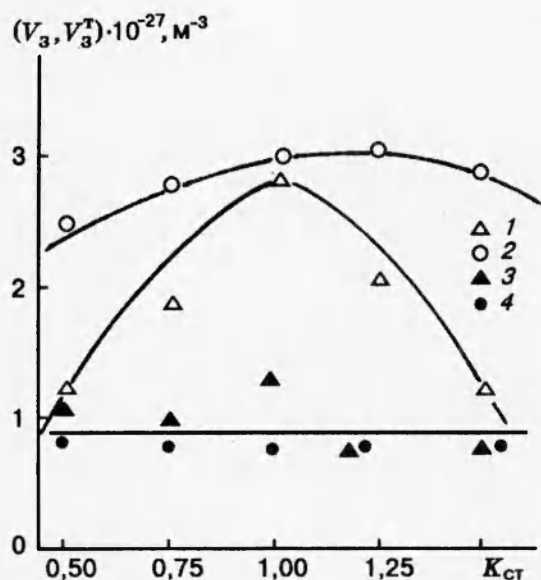


Рис. 1

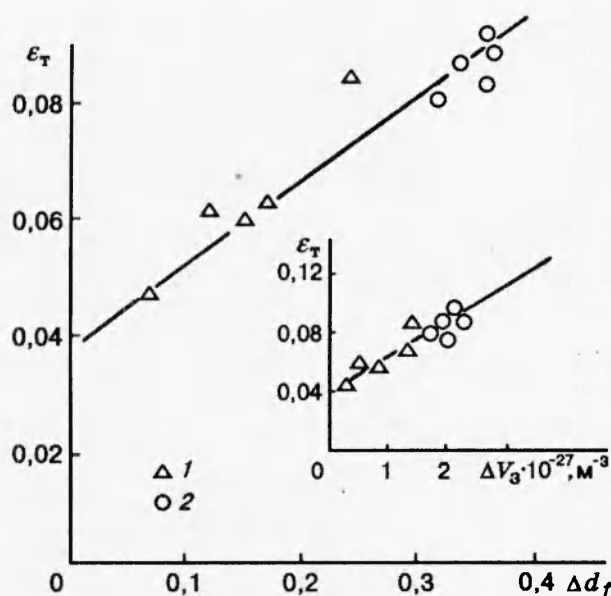


Рис. 2

Ранее было показано [10], что процесс текучести в аморфных линейных полимерах реализуется при эффективном коэффициенте Пуассона $\mu_T \approx 0,41$. Полагая этот вывод корректным для исследуемых полимеров и используя соотношение между μ и V_3 , полученное в [11], мы рассчитали значения V_3^T , имеющие место при достижении предела текучести σ_T . Они также приведены на рис. 1. Значения V_3^T не зависят от $K_{ст}$ и практически совпадают для ЭП-1 и ЭП-2, что определяется исходным выбором μ_T . В то же время они заметно ниже, чем V_3 . Это означает, что для реализации процесса текучести сетчатых полимеров требуется распад определенного количества кластеров (ДС). Такая ситуация диаметрально противоположна процессам деформирования металлов, в ходе которых, наоборот, наблюдается формирование ДС дислокационных субструктур [2, 5]. Указанное различие носит принципиальный характер и обусловлено различием в представлениях об идеальных (бездефектных) структурах сравниваемых типов материалов [12].

Следует ожидать, что отмеченные структурные изменения будут определять параметры, характеризующие процесс текучести сетчатых полимеров. Рассмотрим это на примере деформации текучести ε_T . Естественно предположить, что чем большее количество ДС подвергается распаду в процессе текучести, тем больше должна быть величина ε_T . Указанное количество ДС можно определить как разность плотностей кластерной сетки до V_3 и после V_3^T текучести $\Delta V_3 = V_3 - V_3^T$, которую легко найти из графиков рис. 1. На вставке рис. 2 приведена корреляция $\varepsilon_T(\Delta V_3)$, подтверждающая сделанное предположение.

Структуру полимеров можно представить как фрактал, характеризуемый размерностью d_f [2, 10]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \mu). \quad (1)$$

Здесь d — размерность евклидова пространства, в которое погружен фрактал (для рассматриваемого случая, очевидно, $d = 3$); μ — коэффициент Пуассона, который находится

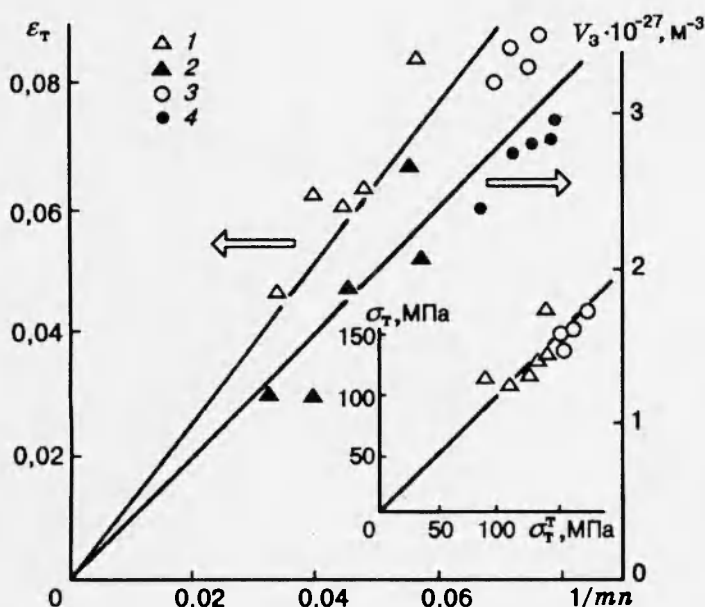


Рис. 3

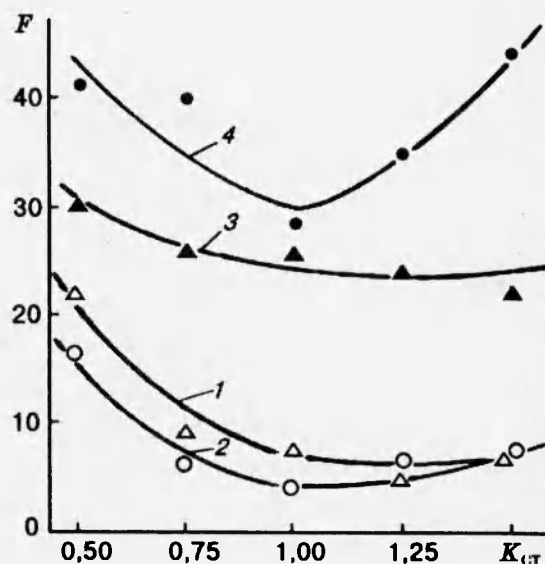


Рис. 4

по результатам механических испытаний из соотношения [13]

$$\sigma_T/E = (1 - 2\mu)/6(1 + \mu), \quad (2)$$

где σ_T — предел текучести; E — модуль упругости.

На рис. 2 показана зависимость ε_T от разности фрактальных размерностей Δd_f для ЭП-1 и ЭП-2 (точки 1 и 2) до и после текучести, найденной по формулам (1), (2). Наблюдаемая линейная корреляция $\varepsilon_T(\Delta d_f)$ вновь свидетельствует о том, что величина ε_T определяется эволюцией ДС в процессе текучести.

Устойчивость твердого тела по отношению к сдвиговой деформации является фундаментальным свойством и может быть выражена через показатели m и n известного уравнения Ми как $1/mn$ [2]. В свою очередь [13],

$$1/mn = (1 - 2\mu)/6(1 + \mu). \quad (3)$$

Зависимость между ε_T и рассчитанным по уравнению (3) параметром $1/mn$ для ЭП-1 и ЭП-2 (точки 1 и 3) линейна и экстраполируется к началу координат (рис. 3), откуда следует, что процесс текучести представляет собой потерю устойчивости полимера как системы [2].

Кластерная модель [6, 7] предполагает, что структура аморфного полимера содержит два типа кластеров (ДС): стабильные, состоящие из относительно большого числа сегментов, и нестабильные, включающие малое количество сегментов и удерживающие рыхлоупакованную матрицу в стеклообразном состоянии. Охарактеризовать число сегментов в кластере можно с помощью его функциональности F , равной числу цепей, выходящих из кластеров. Поскольку последний представляет собой аналог КВЦ [6], то очевидно, что число сегментов в одном кластере равно $F/2$.

Характерной особенностью ДС является существование иерархии пространственных масштабов [3]. Их отношение для соседних структурных уровней можно описать выраже-

нием [3]

$$L_{i+1}/L_i = \Lambda_i = 2(1 - \mu)/(1 - 2\mu). \quad (4)$$

Здесь L_i и L_{i+1} — линейные масштабы ДС i -го и $(i+1)$ -го уровней; Λ_i — коэффициент автомодельности. В качестве L_i можно взять l_c , а L_{i+1} — расстояние между кластерами [14]

$$R_k = 1,8 \cdot 10^{-9} (2V_3/F)^{-1/3}, \text{ м.} \quad (5)$$

В этом случае

$$\Lambda_i = R_k/l_c. \quad (6)$$

Уравнения (4)–(6) позволяют определить значения F до и после текучести. На рис. 4 приведены зависимости $F(K_{ст})$, соответствующие недеформированному состоянию (точки 1, 2) и после текучести (точки 3, 4), для ЭП-1 (точки 1, 3), ЭП-2 (точки 2, 4). Наиболее характерное отличие сравниваемых зависимостей — значительное повышение F при достижении предела текучести. Одновременное снижение V_3 и увеличение F при деформировании полимеров до предела текучести (рис. 1, 4) означает распад нестабильных кластеров, имеющих небольшое значение F , в результате чего при σ_T остаются только стабильные кластеры с большим значением F . Распад нестабильных кластеров вызывает механическое расстекловывание рыхлоупакованной матрицы, что и объясняет каучукоподобное поведение полимера на плато вынужденной высокоэластичности (холодного течения) [15].

Оценим в рамках предложенной модели энергетические затраты, связанные с распадом кластеров под действием внешней нагрузки. Энергия U_d , необходимая для ассоциации (диссоциации) пары сегментов в кластере, может быть рассчитана с привлечением дислокационных аналогий [16]. Тогда общая энергия, требуемая для достижения деформации текучести, имеет вид

$$U = U_d \Delta V_3, \quad (7)$$

где ΔV_3 — количество диссоциирующих пар сегментов. С другой стороны, величину U можно определить из диаграммы напряжение — деформация, полагая ее приблизительно треугольной до предела текучести:

$$U = (1/2) \varepsilon_T \sigma_T. \quad (8)$$

Приравняв уравнения (7) и (8), найдем теоретическое значение предела текучести σ_T^T и сравним его с экспериментальным σ_T (вставка на рис. 3). Хорошее соответствие σ_T^T и σ_T означает, что предел текучести действительно определяется энергией процесса распада нестабильных кластеров.

В заключение вернемся к устойчивости полимера при сдвиговых деформациях, характеризующейся величиной $1/mn$. На рис. 3 приведена зависимость этого показателя от V_3 , т. е. степени локального порядка [6], для ЭП-1 и ЭП-2 (точки 2 и 4). Наличие однозначного соответствия между $1/mn$ и V_3 позволяет считать V_3 такой же фундаментальной характеристикой аморфного полимера, каковой является $1/mn$ для твердого тела.

Таким образом, процесс текучести сетчатых полимеров описывается в рамках синергетики деформируемого тела, а именно эволюцией диссипативных структур. Количественную персонификацию последних позволяет осуществить кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панин В. Е., Лихачев В. А., Гриняев Ю. В. Структурные уровни деформации твердых тел. М.: Наука, 1985.
2. Баланкин А. С. Синергетика деформируемого тела. Ч. 1. М.: МО СССР, 1991.
3. Баланкин А. С. Самоорганизация и диссипативные структуры в деформируемом твердом теле // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16, № 7. С. 14–20.
4. Перепечко И. И., Максимов А. В. Гистерезисное поведение вязкоупругих свойств эластомеров в области стеклования // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 1989. Т. 31, № 1. С. 54–57.
5. Иванова В. С., Встовский Г. В. Механические свойства металлов и сплавов с позиции синергетики // Итоги науки и техники. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka. Т. 24. М.: ВИНТИ, 1990.
6. Белоусов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К., Липатов Ю. С. Зацепления в стеклообразном состоянии линейных аморфных полимеров // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313, № 3. С. 630–633.
7. Sanditov D. S., Kozlov G. V., Belousov V. N., Lipatov Yu. S. The model of fluctuation free volume and cluster model of amorphous polymers // Ukrain. Polymer J. 1992. V. 1, N 3–4. P. 241–258.
8. Белошенко В. А., Борисенко Г. В., Евтушенко Г. Т., Свиридов Г. И. Исследование свойств эпоксидных полимергомоллов, полученных в условиях всестороннего сжатия // Физика и техника высоких давлений. 1993. Т. 3, № 4. С. 34–41.
9. Petrie S. E. B. The effect of excess thermodynamic properties versus structure formation on the physical properties of glassy polymers // J. Macromol. Sci. Phys. 1976. V. B12, N 2. P. 225–247.
10. Баланкин А. С., Бугримов А. Л., Козлов Г. В. и др. Фрактальная структура и физико-механические свойства аморфных стеклообразных полимеров // Докл. РАН. 1992. Т. 326, № 3. С. 463–466.
11. Сандитов Д. С., Козлов Г. В. О природе корреляции между упругими модулями и температурой стеклования // Физика и химия стекла. 1993. Т. 19, № 4. С. 593–601.
12. Белоусов В. Н., Козлов Г. В., Машуков Н. И., Липатов Ю. С. Применение дислокационных аналогий для описания процесса текучести в кристаллизующихся полимерах // Докл. РАН. 1993. Т. 328, № 6. С. 706–708.
13. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.
14. Lin Y.-H. Number of entanglements strands per cubed tube diameter, a fundamental aspect of topological universality in polymer viscoelasticity // Macromolecules. 1987. V. 20, N 11. P. 3080–3083.
15. Шогенов В. Н., Белоусов В. Н., Потапов В. В. и др. Описание кривых напряжение — деформация стеклообразного полиарилатсульфона в рамках концепции высокоэластичности // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1991. Т. 33, № 1. С. 155–160.
16. Сандитов Д. С., Козлов Г. В., Белоусов В. Н., Липатов Ю. С. Кластерная модель и модель флуктуационного свободного объема полимерных стекол // Физика и химия стекла. 1994. Т. 20, № 1. С. 3–13.

Поступила в редакцию 9/III 1995 г.