

## ВЗАИМОСВЯЗЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ С РАЗРУШЕНИЕМ И МЕХАНОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

С.Н. Каримов, М.Х. Эгамов

*Худжандский филиал АН Республики Таджикистан  
735714, г. Худжанд, ул. Сырдарьинская - 26  
e-mail: muchtor@khj.tajik.net*

Изучена связь между параметрами уравнения долговечности и релаксационных процессов ПММА ниже и выше температуры хрупкости. Выявлен ряд релаксационных переходов и их природа при нагружении с различными скоростями; найдена их корреляция с литературными данными. Установлено адекватное поведение температурой зависимости прочности и механических потерь ПММА.

Полимеры характеризуются большим числом физических и химических процессов релаксации, из которых первые представляют собой различные формы молекулярного движения, связанные с преодолением межмолекулярных и внутримолекулярных сил связи, а вторые – распад химических связей под действием теплового движения. Процессы разрушения полимера связаны с разрывом как физических, так и химических связей. В твердых полимерах ведущим процессом разрушения является распад химических связей, однако физические процессы релаксации могут влиять на структуру и свойства.

В связи с этим в настоящей работе рассматривается взаимосвязь процессов физической релаксации с разрушением и механическими свойствами полиметилметакрилата (ПММА) как представителя твердых классов полимеров. В работе [1] показано, что ведущим процессом разрушения в твердых полимерах является разрыв химических связей, а именно С–С связи в ПММА. При этом энергия активации процесса разрушения  $U_0$  совпадает с энергией термодеструкции. Процесс химической релаксации, аналогично процессу разрушения, связан с энергией активации  $U_i$  [2]. Следовательно, между процессом разрушения твердых полимеров и процессом химической релаксации имеется связь, о чем свидетельствует совпадение энергии активации обоих процессов.

Вследствие влияния физических процессов релаксации на структуру твердых полимеров (ПММА) в микрообластях перенапряжений при температурах релаксационных переходов возможно проявление следующих эффектов: возрастание механических и диэлектрических потерь; переход от одного механизма разрушения к другому; изменение коэффициента концентрации напряжения; изменение величины механической и электрической прочности; изменение интенсивности ИК-полос поглощения.

В механике разрушения первые четыре эффекта приводят к изменению коэффициентов уравнения долговечности [1], а именно,  $U_0$  и  $\gamma = V_A \cdot \beta$ . Из этого уравнения для постоянного режима нагружения ( $\sigma = \text{const}$ )

$$\tau = A \cdot \exp \frac{U_0 - V_A \beta \sigma}{kT} \quad (1)$$

(где:  $\tau$  – долговечность;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $U_0$  – энергия активации процесса разрушения;  $V_A$  – флуктуационный объем;  $\beta$  – коэффициент перенапряжения в вершине дефекта;  $\sigma$  – приложенное напряжение) следует, что эквивалентное уравнение для разрывного напряжения  $\sigma_p$  при испытании на разрывной машине со скоростью нагружения ( $W \neq \text{const}$ ) имеет вид:

$$\sigma = \frac{1}{V_A \beta} (U_0 - 2,3 kT \lg \frac{WkT}{V_A \beta A}). \quad (2)$$

Так как здесь приводятся данные температурной зависимости  $\sigma_0$ , то для анализа результатов будет использовано именно уравнение (2). Полученная зависимость  $\sigma_p = f(T)$  аналогична результатам [3], но не так детально, как это получено нашими данными. Измерения ими проведены при скоростях  $W = 0,002$  мм сек<sup>-1</sup> и  $0,2$  мм сек<sup>-1</sup>. В обоих случаях на зависимостях  $\sigma_p = f(T)$  наблюдается скачок прочности: при малой скорости при  $T = 223$ К, а при большой – при  $T = 253$ К.

В работе [2] показано, что температура хрупкости ( $T_{xp}$ ) ПММА равна  $344$ К при  $\tau = 10^2$  сек. По нашим данным резкое снижение прочности наблюдается при  $T_{xp} = 253$ К, что совпадает с данным [3], если учесть, что скорость  $0,2$  мм сек<sup>-1</sup> соответствует скорости нагружения  $W = 3$  МПа · сек<sup>-1</sup>. Наши данные по долговечности подтверждают эти результаты:  $T_{xp} = 243$ К при  $\tau = 3 \cdot 10^2$  сек. Время до разрыва с учетом  $\sigma_p = 150$  МПа,  $T_{xp} = 243$  К и скорости нагружения  $W = 2,9$  МПа сек<sup>-1</sup> составляло примерно  $50$  сек.

По данным [2] для ПММА  $V_A = 4,8 \cdot 10^{-20}$  мм<sup>3</sup>, а  $\beta = 10$ . В наших опытах  $\sigma = 150$  МПа и  $T = T_{xp} = 253$ К, тогда долговечность, эквивалентная измерению на разрывной машине при постоянной скорости нагружения и рассчитанной формулой

$$\tau = t_p \frac{V_A \beta \sigma}{kT} \quad (3)$$

составляло  $\sim 2,5$  сек. С уменьшением скорости нагружения  $T_{xp}$  должна сдвигаться к низким температурам, чем объясняется сдвиг  $T_{xp}$  на  $10$ К. Таким образом, ниже  $T_{xp} = 253$ К, если учесть, что разрывная деформация здесь стабильно составляет  $3-5\%$ , мы имеем дело с хрупким разрушением.

Энергия активации процесса разрушения ПММА в области хрупкого разрушения составляла  $U_0 = 756$  кДж/моль. Из уравнения (2) также следует, что  $\sigma_p$  при каждом переходе должно несколько увеличиваться из-за уменьшения коэффициента  $\beta$  при релаксационных переходах.

При переходе ПММА из хрупкого состояния в нехрупкое энергия активации изменяется от  $756$  до  $134$  кДж/моль. Температура хрупкости связана с проявлением сегментальной подвижности ( $\alpha$ -релаксацией) в микрообластях в вершинах микротрещин. Такая подвижность в этом случае является вынужденной под действием высоких локальных перенапряжений, поэтому при  $T_{xp}$  и выше в вершинах микротрещин ПММА находится в особом состоянии, обеспечивающем развитие высокоэластической деформации, и следовательно, снижение величины  $\sigma_p$  по сравнению с хрупким состоянием.

Согласно уравнения (2), снижение  $\beta$  должно приводить к увеличению величины  $\sigma_p$ , а в нашем случае имеет место обратная зависимость. Снижение  $\sigma_p$  при переходе через  $T_{xp}$  объясняется более сильным влиянием энергии активации, которая уменьшается в  $6$  раз, что в (2) объясняется переходом от группового разрыва связей в хрупком состоянии к индивидуальному, когда полимерные цепи в микрообластях, в вершинах микротрещин, под действием стимулирующего перенапряжения приобретают возможность квазинезависимых движений.

Переход от группового к индивидуальному разрыву цепей будет сопровождаться некоторым уменьшением флуктуационного объема  $V_A$ , что приводит к повышению  $\sigma_p$ . В итоге для ПММА при переходе через  $T_{xp}$  эффект снижения  $U_0$  превалирует и прочность уменьшается.

Ход температурной зависимости механических потерь совпадает с данными  $\sigma_p = f(T)$ . Однако в этом случае положение температур переходов из-за различия частоты незначительно смещено в сторону более высоких  $T$ . Это приводит к аналогичным выводам о влиянии релаксационных переходов на структуру и свойства ПММА.

С дальнейшим повышением температуры, начиная с температуры квазихрупкости  $T_{кхр} = 333\text{К}$ , отождествляемой с температурой  $\beta$ -релаксации, постепенно размораживается сегментальная подвижность в объеме полимера и последний подвергается вытяжке. При этом, вследствие молекулярной ползучести и ориентации вдоль оси вытяжки, происходит упрочнение материала. Одновременно в этой области наблюдается  $\alpha$ -процесс релаксации, который сопровождается возникновением максимума механических потерь.

Эти эффекты приводят к сильному увеличению разрывного напряжения, т.е.  $\alpha$ -переходу. При температуре  $T_\alpha = 363\text{К}$  разрывная деформация достигает необычно больших значений. Выше  $T_\alpha$  полимер переходит в высокоэластическое состояние с достаточно большой деформацией ( $\sim 25\%$ ), но все же на порядок меньшей, чем при температуре  $T_\alpha$ . Механическая прочность выше  $T_\alpha$  сохраняется стабильной до  $T = 493\text{К}$ , а затем снижается до нуля при температуре текучести  $T_T = 543\text{К}$ .

Природа изломов или скачков на температурой зависимости механических потерь и прочности является следствием влияния процессов физической релаксации на структуру ПММА в микрообластях перенапряжений, т.е. в вершинах дефектов. Следовательно, можно заключить, что между механическими свойствами и релаксационными переходами имеется глубокая связь, обусловленная дефектностью исследуемого полимера.

### Список литературы

1. Регель В.Р., Слуцкер А.И. Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.-560 с.
2. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.-280с.
3. Бартенев Г.М., Разумовская И.В. Временная зависимость прочности хрупких тел в поверхностно-активных средах.// Доклады АН СССР, 1963, Т. 150, С. 784-787.