

Структурные изменения полимерных материалов при упругих и пластических деформациях

Structural changes of polymer materials under elastic and plastic deformations

*М.П. ДАНИЛАЕВ¹, Т.Р. ДЕБЕРДЕЕВ², С.А. КАРАНДАШОВ¹,
М.А. КЛАБУКОВ¹, В.А. КУКЛИН^{1,3}, И.В. ЛУНЕВ³, К.В. ФАЙЗУЛЛИН¹, А.М. ЯМАЕВ³*
*M.P. DANILAEV¹, T.R. DEBERDEEV², S.A. KARANDASHOV¹, M.A. KLABUKOV¹,
V.A. KUKLIN^{1,3}, I.V. LOUNEV³, K.V. FAIZULLIN¹, A.M. JUMAEV³*

¹ Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ, Казань, Россия

² Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, Россия

³ Казанский федеральный университет, Казань, Россия

¹ Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI, Kazan, Russia

² Baltic Federal University named after Immanuel Kant, Kalinigrad, Russia

³ Kazan Federal University, Kazan, Russia

danilaev@mail.com

В работе приводится экспериментальное обоснование связи структурных изменений полимерных материалов с упругим и пластическим характером их деформирования. Показано, что упругая деформация полимерных материалов обусловлена конформационными изменениями макромолекул, включая ориентацию сегментов и их деформацию. Пластическая деформация обусловлена поступательным смещением макромолекул друг относительно друга. Показана перспектива использования метода диэлектрической спектроскопии для диагностики изменений конформационной структуры макромолекул.

Ключевые слова: структура полимера, диэлектрическая спектроскопия, механические свойства полимера

The paper provides an experimental validation for the relationship between structural changes in polymeric materials and elastic and plastic nature of their deformation. It is shown that elastic deformation of polymeric materials is caused by conformational changes of macromolecules, including orientation of segments and their deformation. Plastic deformation is caused by the sliding displacement of macromolecules relative to each other. The prospect of using the method of dielectric spectroscopy for diagnostics of changes in the conformational structure of macromolecules is shown.

Keywords: polymer structure, dielectric spectroscopy, mechanical properties of the polymer

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-7-11

Введение

Деформирование полимерных материалов сопровождается последовательной сменой микроструктурных состояний, связанных со смещением отдельных звеньев, с сегментарными и кооперативными (групповыми) перемещениями макромолекул или изменениями в надмолекулярной структуре [1–3]. В ряде работ, например, [4–8], рассматривали различные модели изменений в структуре полимера при его деформировании. Исследования в этом направлении позволили предложить обобщенную гипотезу о структурных изменениях в полимерах при их упругой и пластической деформациях [9, 10]. В этих работах природу упругой деформации объясняют как ориентационными изменениями структурных элементов макромолекул, так и их сегментарной деформацией. Природу пластических деформаций объясняют поступательным смещением макромолекул друг относительно друга. Данный подход, по аналогии с концепцией физической мезомеханики твердого тела [11, 12], рассматривает деформирование полимерных материалов как многостадийный процесс изменений в их структуре на различных масштабных уровнях: микро-, мезо- и макро-. При этом макромолекула рассматривается как трехмерный структурный элемент (аналогично зернам и доменам в твердом теле) [11], а изменение ее структуры на микромасштабном уровне определяется гибкостью полимерной цепи. Изменение конформации макромолекулы при внешнем механическом воздействии, вследствие ее гибкости, сопровождается ориентационными и деформационными перемещениями боковых групп и сегментов макромолекулы. Следует отметить, что все заключения о механизме деформирования носят характер гипотез, которые подтверждаются только косвенно.

Обобщение результатов исследований по природе упругой и пластической деформаций полимеров позволяет предложить более адекватные методы экспериментального подтверждения формализованной гипотезы. Так, микромасштабные изменения конформации макромолекул, обусловленные ее гибкостью, возможно контролировать методами диэлектрической спектроскопии (ДЭС) [13–15]. Поступательное перемещение макромолекул как элемента мезомасштабного уровня полимерного образца друг относительно друга возможно только при преодолении сил взаимодействия между ними. В общем случае, неизвестны какие-либо методы прямого измерения поступательного перемещения (подвижности) макромолекул в полимерном материале при внешнем воздействии. Тем не менее, возможно ограничить подвижность макромолекул, например, за счет их взаимодействия с субмикронными частицами наполнителя [16–18]. Соответствующее изменение механических свойств композиционных материалов с малой объемной долей наполнителя можно использовать как метод диагностики поступательного перемещения макромолекул.

Целью данной работы является экспериментальное обоснование связи структурных изменений полимерных материалов с упругим и пластическим характером их деформирования.

Экспериментальные методы и материалы

Экспериментальные исследования проводили для двух групп образцов полимерных материалов. Первая группа образцов, предназначенная для проведения исследования диэлектрических свойств полимеров при их деформации, состояла из четырех полимеров с различными структурными особенностями и механическими характеристиками:

- полиметилметакрилат (ПММА СП-1, ТУ 2216-055-55856863-2009, АО «ЭКСТРУДЕР») – стеклообразный полимер с разветвленной структурой макромолекул [1], предельная деформация составляет $\Delta_{pr} \sim 5,5\%$;
- поливинилиденфторид (ПВДФ марки Ф-2М, ТУ 2213-012-13693708-2004, ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк») – частично кристаллический полимер с линейной структурой макромолекул [19], $\Delta_{pr} \sim 100\div300\%$;
- тройной сополимер акрилонитрилбутадиенстирол (АБС 3432, ТУ 2214-159-05766801-2011, ПАО СИБУР) – сополимер с более сложной, чем у ПММА, структурой макромолекулы [1], $\Delta_{pr} \sim 10\text{--}20\%$;
- поливинилхлоридный пластикат (ПВХ ИТ-105/90, ГОСТ 5960-72 с изм. №1–9, ООО «БАШПЛАСТ») – эластомер со слаборазветвленной структурой макромолекул [1], $\Delta_{pr} \sim 20\text{--}40\%$.

Образцы изготавливали методом литья под давлением. Для исследований методом ДЭС образцы изготавливали в виде пластин $3\times20\times120$ мм. Боковые поверхности 20×120 мм металлизировали либо путем напыления медной пленки, либо путем приклейки медной фольги. Для механических испытаний образцы изготавливали в соответствии с ГОСТ 11262–2017 в виде лопатки тип 1.

Исследование диэлектрических свойств образцов проводили с одновременным одноосным механическим нагружением по схеме, представленной на рис. 1. Деформацию образцов полимеров осуществляли микрометрическим винтом, а ее величину измеряли индикаторными часами (ИЧ) с разрешающей способностью 10 мкм.

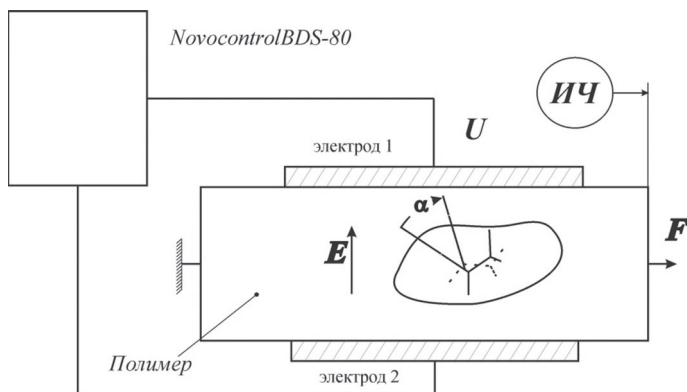


Рис. 1. Схема нагружения образцов при исследованиях методом ДЭС.

Диэлектрическую проницаемость определяли с использованием измерительного комплекса Novocontrol BDS-80 (рис. 1). Измерения проводили при постоянной температуре 24°C , точность поддержания температуры составила $\pm 0,5^\circ\text{C}$ (использовали криостат QuatroCryosystem). Относительная погрешность измерения диэлектрической проницаемости – 1%. Диэлектрические спектры образцов снимали в полосе частот $10^3\text{--}10000$ Гц. Проводили по пять измерений в каждой точке по частоте (при различных фиксированных деформациях и напряжениях зондирующего гармонического сигнала) с вычислением среднего значения и СКО.

Вторая группа образцов, предназначенная для диагностики поступательного перемещения макромолекул, состояла из двух полимеров, ПММА и ПВДФ, наполненных субмикронными частицами. В качестве наполнителей для ПММА использовали субмикронные частицы оксида алюминия, капсулированные полистиролом [16]. Капсулирование этих частиц осуществляли парофазным методом, описанным в работах [16, 20].

Толщина оболочки полистирола в экспериментах не превышала ~ 10 нм. Это исключало ее влияние на механические характеристики композиции, но обеспечивало повышение взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей [18, 21]. Массовая концентрация частиц составляла $1,1\pm 0,1\%$. В связи со сложностью обеспечения однородности диспергирования в лабораторных условиях для изготовления образцов с высокой концентрацией наполнителя использовали готовый промышленный композиционный материал с фторопластовой полимерной матрицей FTT CN20 (20 масс.% кристаллической сажи).

Измерение механических характеристик при растяжении выполняли по ГОСТ 11262–2017 на универсальной настольной испытательной машине для физико-механических испытаний различных

материалов Shimadzu AG-X 50 kN (Shimadzu, Япония). Испытания образцов на растяжение осуществляли при скорости деформации 0,1 мм/мин. Погрешность при задании скорости деформации образцов не превышала 10%.

Результаты и их обсуждение

Дипольные моменты макромолекул всех используемых полимеров обусловлены наличием боковых групп. Вектор дипольного момента боковой группы перпендикулярен оси макромолекул [13, 14]. В процессе деформирования полимерная цепь ориентируется вдоль направления приложенной силы. При этом боковые группы поворачиваются на угол α , величина которого определяется величиной относительной деформации Δ (рис. 1) и силами взаимодействия между сегментами макромолекул. Проекция усредненного дипольного момента макромолекул полимера на направление внешнего электромагнитного поля увеличивается при деформировании образца, что приводит к увеличению значения реальной части диэлектрической проницаемости (ϵ') [13]. Результаты измерений реальной составляющей диэлектрической проницаемости при деформации и кривые «деформация–напряжение» соответствующих образцов полимерных материалов приведены на рис. 2. Значения ϵ' приведены на частоте 10^3 Гц, при которой успевают ориентироваться все дипольные группы в макромолекулах полимера с различными релаксационными временами [22]. Напряжение зондирующего гармонического колебания, при котором снимались диэлектрические спектры, было выбрано величиной в 300 В. Критерием выбора было наименьшее СКО измерений диэлектрической проницаемости ϵ' .

Для всех типов полимерных материалов наблюдается изменение реальной части диэлектрической проницаемости ϵ' образцов при их нагружении в упругой и неупругой областях деформаций. Это связано с ориентацией диполей боковых групп полимерной цепи в направлении внешнего электромагнитного поля [13]. В упругой области вся энергия внешнего механического воздействия расходуется на деформацию гибкой полимерной цепи и ориентационные процессы сопровождаются большей скоростью изменения ϵ' , чем в неупругой области (рис. 2). При дальнейшем увеличении деформации силы межмолекулярного взаимодействия не удерживают макромолекулы в равновесном положении, и часть энергии расходуется на их поступательное перемещение. Поэтому интенсивность ориентационных процессов уменьшается, и переход в зону с пластической деформацией сопровождается замедлением роста ϵ' .

Для ПММА монотонный рост ϵ' продолжается вплоть до разрушения образца, что обусловлено нахождением полимера в стеклообразном состоянии и низкой сегментальной подвижностью, связанной с высокой разветвленностью макромолекул и взаимодействием между ними. Результаты исследований образцов ПВДФ показали, что область упругости соответствует только малым значениям деформации. «Зуб текучести» для образцов ПВДФ отсутствовал при выбранной скорости растяжения 0,1 мм/мин. В упругой области наблюдается резкое увеличение ϵ' с незначительным монотонным ее ростом при дальнейшем увеличении деформации образца, возможно, за счет деформации аморфной части полимера и ориентации кристаллитов вдоль направления действия внешней силы F (рис. 1). Существенно меньшее изменение ϵ' для АБС-пластика по сравнению с другими полимерами, по всей видимости, обусловлено меньшим значением энергии межмолекулярного взаимодействия, обусловленного их конформацией в виде клубков. При исследовании образцов ПВХ резких изменений диэлектрической проницаемости не наблюдается: при проведении экспериментов не выходили за пределы упругой деформации. Предел текучести («зуб текучести») для этих образцов составил $6,9 \pm 0,7$ МПа (при относительной деформации 0,353). Результаты изменения ϵ' от деформации показывают, что конформационные (деформационные) изменения макромолекул при деформации полимера наблюдаются как в упругой, так и в пластической областях.

Для уточнения областей упругой и неупругой деформаций образцов полимеров проводились дополнительные экспериментальные исследования. Образцы нагружались их растяжением циклически с полной их разгрузкой после каждого цикла нагру-

жения. Проводили два цикла нагружения образцов. В первом цикле максимальная сила $F = F_{1\max}$ нагружения соответствовала предполагаемой упругой области: ниже «зуба текучести» [23, 24] (рис. 2), во втором цикле – максимальная сила $F = F_{2\max}$ соответствовала предполагаемой неупругой области (выше «зуба текучести»). Результаты испытаний представлены на рис. 3 для образца ПММА. Последовательность повторений нагружения образцов обозначена цифрами на графиках.

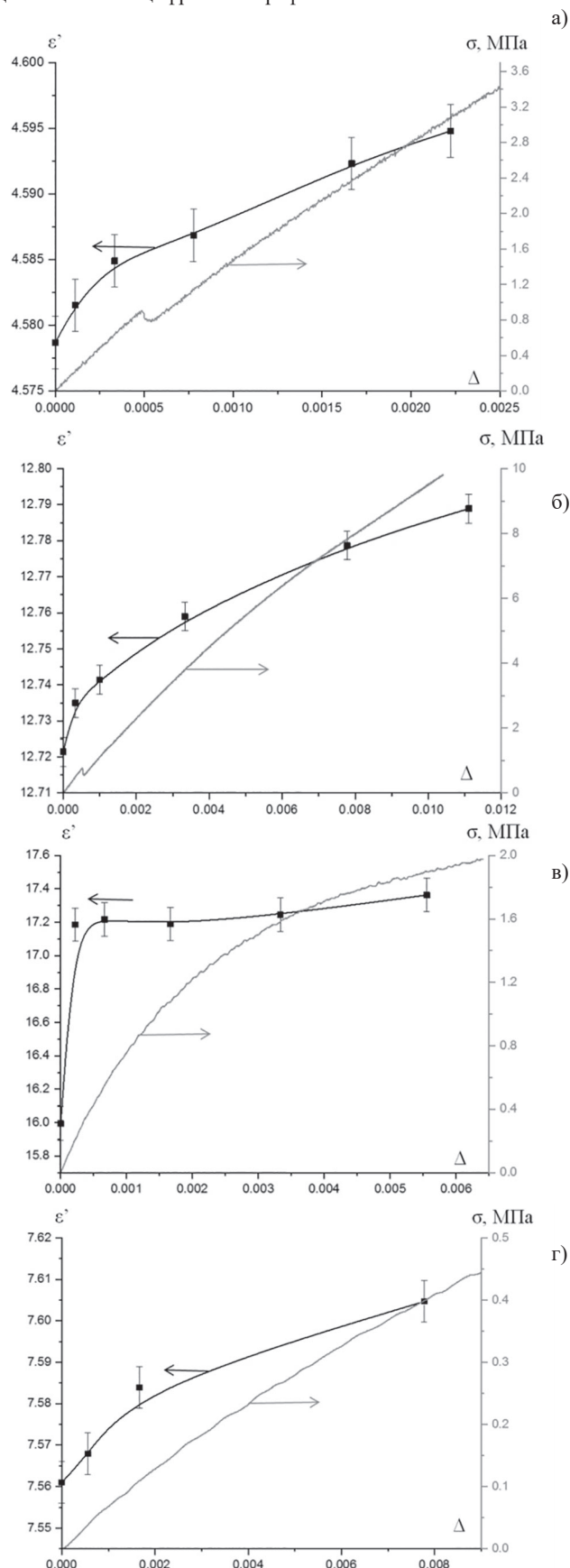


Рис. 2. Зависимости реальной части диэлектрической проницаемости и механического напряжения от деформации: а – ПММА; б – АБС-пластик; в – ПВДФ; г – ПВХ.

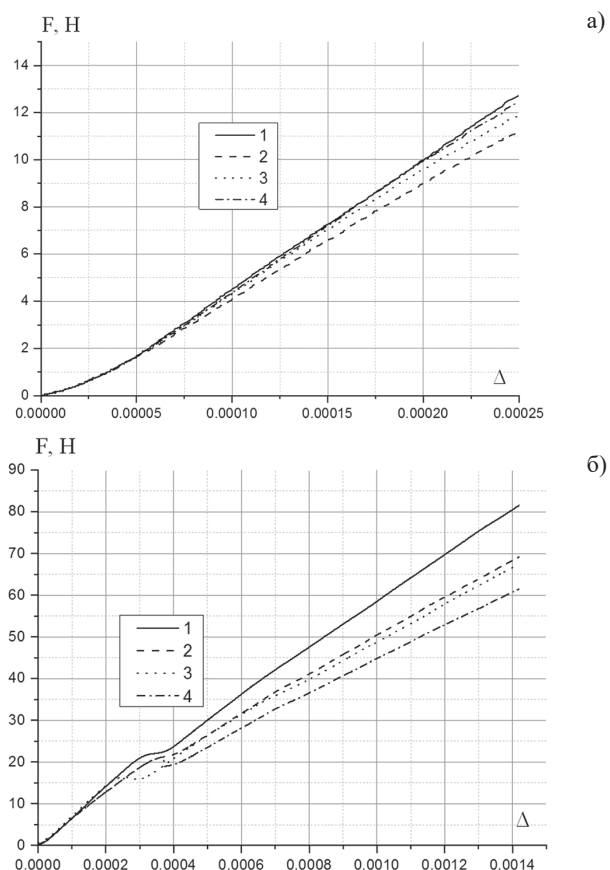


Рис. 3. Кривые «нагружение–деформация» для образцов ПММА: а – сила нагружения $F_{1\max} = 18\text{ Н}$; б – сила нагружения $F_{2\max} = 80\text{ Н}$.

Кривые нагружения, полученные в первом цикле испытаний, фактически совпадают с учетом погрешности измерений (рис. 3а), во втором цикле испытаний – различаются (рис. 3б). Следует обратить внимание, что на рис. 3а отсутствует закономерность в изменении угла наклона кривых нагружения от номера повторения испытаний, а значения силы укладываются в погрешность $\sim 10\%$. Таким образом, разброс угла наклона кривых на рис. 3а, по всей видимости, связан с погрешностью измерений. Угол наклона кривых в неупругой области снижается с каждым последующим нагружением второго цикла. Полученные результаты качественно соответствуют теории упругости и пластичности полимеров [24].

Диагностика поступательного перемещения макромолекул осуществлялась косвенно по изменению механических свойств полимеров, наполненных дисперсными частицами, относительно соответствующих ненаполненных образцов. Результаты механических испытаний представлены на рис. 4.

Результаты показывают, что модуль Юнга не зависит от наличия наполнителя в полимерной матрице при малой (~ 1 масс.%) концентрации наполнителя. При высоких концентрациях наполнителя возможно незначительное изменение значения модуля Юнга (рис. 4б), что обусловлено влиянием наполнителя на свойства всей композиции [25, 26].

Модуль упругости в пластической области определяется не только наличием дисперсных частиц в композиции, но и их взаимодействием с полимерной матрицей [18, 21]. Диэлектрические спектры наполненных образцов ПММА (при малой массовой концентрации наполнителя) не изменяются относительно ненаполненных образцов, что совпадает с результатами работы [15]. Поэтому можно предположить, что наличие наполнителя не изменяет сегментарную подвижность макромолекул, но влияет только на их поступательную подвижность за счет взаимодействия с макромолекулами полимера. Результаты этого эксперимента, совместно с диэлектрическими исследованиями, подтверждают предположение, что упругие свойства полимеров определяются только деформацией макромолекул (конформационными изменениями) при воздействии внешней механической силы. В области неупругой деформации полимера происходит поступательное перемещение макромолекул друг относительно друга одновременно с их конформационными изменениями.

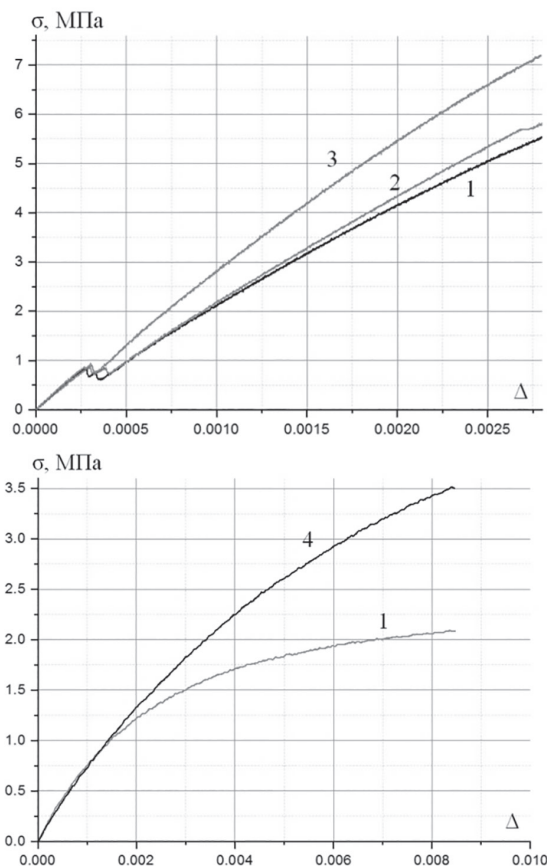


Рис. 4. Зависимость механического напряжения от деформации: а – ПММА; б – ПВДФ. 1 – ненаполненные образцы; 2 – образцы, наполненные субмикронными частицами оксида алюминия; 3 – образцы, наполненные субмикронными частицами оксида алюминия, капсулированными полистиролом; 4 – образцы, наполненные субмикронными частицами кристаллической сажи.

Выводы

Проведенные исследования позволили подтвердить гипотезу, устанавливающую взаимосвязь структурных изменений полимерных материалов с упругим и пластическим характером их деформаций. Результаты исследований подтверждают, что упругая деформация полимерных материалов обусловлена конформационными изменениями макромолекул. Поэтому изменить модуль Юнга композиционных полимерных материалов при низких концентрациях субмикронных частиц наполнителя, по крайней мере, до 1 масс.%, невозможно. Следует отметить, что изменение реальной части диэлектрической проницаемости при деформации полимерного материала характеризует конформационную структуру макромолекул. Это позволяет предположить перспективность использования метода диэлектрической спектроскопии для диагностики конформационной структуры макромолекул.

Пластическая (неупругая) деформация полимеров сопровождается одновременно конформационными изменениями макромолекул (упругая составляющая) и их поступательной подвижностью (пластическая составляющая). Управлять поступательной подвижностью макромолекул возможно за счет введения в полимер наполнителя, что приводит к изменению модуля пластичности в неупругой области деформаций. Это приводит также и к изменению прочностных характеристик полимеров, что важно для их практического применения.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по Соглашению номер № 075-03-2024-067 от 17.01.2024 г. Авторы благодарны программе ПРИОРИТЕТ-2030 за поддержку данного направления работ.

Литература

1. Salamone J.C. Polymeric materials encyclopedia, Twelve volume set. CRC press, 2020. V. 2. 554 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780367811686>.

- a) 2. Seiffert S., Sprakel J. Physical chemistry of supramolecular polymer networks // Chemical Society Reviews. 2012. V. 41, N2. P. 909–930. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1CS15191F>.
3. Kulichikhin V.G., Malkin A.Y. The role of structure in polymer rheology // Polymers. 2022. V. 14, N6. P. 1262. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14061262>
4. Тюнькин И.В., Баженов С.Л., Ефимов А.В. и др. Влияние ориентации на механизм деформирования полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2011. Т. 53, №8. С. 1402–1414.
5. Козлов Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов // Успехи физических наук. 2015. Т. 185, №1. С. 35–64. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201501c.0035>
6. Черпакова Н.А., Кузнецов А.Е., Пышнограй Г.В. Моделирование нелинейной вязкоупругости полимерных материалов при их больших периодических деформациях // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2017. Т. 14, №3. С. 376–380.
7. Odegard G.M., Clancy T.C., Gates T.S. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites // Characterization of Nanocomposites. 2017. P. 319–342. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.022>
8. Bergstrom J.S. Mechanics of solid polymers: theory and computational modeling. William Andrew, 2015.
9. Аржаков М.С., Зезин А.Б., Антипина А.Д. и др. Высокомолекулярные соединения. М.: Юрайт, 2024. 340 с.
10. Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б. Ступенчатый механизм зарождения пластической деформации в стеклообразных полимерах // Доклады Академии наук. Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российская академия наук», 2015. Т. 465, №1. С. 46–46.
11. Панин В.Е. Основы физической мезомеханики // Физическая мезомеханика. 1998. Т. 1, №1. С. 5–22.
12. Панин В.Е., Егорушкин В.Е. Основы физической мезомеханики пластической деформации и разрушения твердых тел как нелинейных иерархически организованных систем // Физическая мезомеханика. 2015. Т. 18, №5. С. 100–113.
13. Jiménez S.M.A., McMeeking R.M. Deformation dependent dielectric permittivity and its effect on actuator performance and stability // International Journal of Non-Linear Mechanics. 2013. V. 57. P. 183–191. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijnonlinmec.2013.08.001>.
14. Mark J.E. Use of dipole moments to characterize configurations of chain molecules // ACS Publications. American Chemical Society. 1974. V. 7, N7. P. 218–225. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar50079a002>.
15. Данилаев М.П., Дробышев С.В., Карандашов С.А. и др. Калибровка метода диэлектрической спектроскопии при диагностике упругих свойств полярных полимеров // Контроль. Диагностика. 2023. Т. 26, №7(301). С. 44–50. DOI: <https://doi.org/10.14489/td.2023.07.pp.044-050>.
16. Akhmadeev A.A., Bogoslov E.A., Danilaev M.P. et al. Influence of the Thickness of a Polymer Shell Applied to Surfaces of Submicron Filler Particles on the Properties of Polymer Compositions // Mech. Compos. Mater. 2020. V. 56, N2. P. 241–248. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11029-020-09876-4>.
17. Гусев Е.В., Набойщикова Н.А., Агеева Т.А. Исследование комплекса функциональных свойств фенопластовых композитов с использованием дисперсно-волокнутого наполнителя // Пластические массы. 2023. Т. 1, №1–2. С. 14–16. DOI: <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2023-1-2-14-16>.
18. Бобина Е.А., Данилаев М.П., Дебердеев Т.Р. и др. Механические свойства полимерной композиции на основе эпоксидной смолы при вариации толщины оболочки полилактида на поверхностях дисперсных частиц оксида меди (I) // Пластические массы. 2023. №11–12. С. 31–34. DOI: <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2023-11-12-31-34>.
19. Wan C., Rhys Bowen C. Multiscale-structuring of polyvinylidene fluoride for energy harvesting: the impact of molecular-, micro- and macro-structure // Journal of Materials Chemistry A., 2017, 5, P. 3091–3128. DOI: 10.1039/C6TA09590A.
20. Danilaev M.P., Drobyshev S.V., Klabukov M.A. et al. Formation of a Polymer Shell of a Given Thickness on Surfaces of Submicronic Particles // Nanobiotechnology Rep. 2021. V. 16, N2. P. 162–166. DOI: <https://doi.org/10.1134/S263516762102004X>.

21. Kuklin V., Karandashov S., Bobina E. et al. Analysis of Aluminum Oxides Submicron Particle Agglomeration in Polymethyl Methacrylate Composites // *Int. J. Mol. Sci. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2023. V. 24, N 3. P. 2515. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms24032515>.
 22. Popov I., Cheng S., Sokolov A.P. Broadband dielectric spectroscopy and its application in polymeric materials // *Macromolecular Engineering*. 2022. P. 1–39. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527815562.mme0059>.
 23. Ефимов А.В., Баженов С.Л., Бобров А.В., Гроховская Т.Е. Влияние скорости растяжения на механические характеристики предварительно прокатанных пленок полиэтилентерефталата // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2017. Т. 59, №3. С. 234–242. DOI: <https://doi.org/10.7868/S2308112017030038>.
 24. Helena H.J. Theory of elasticity and plasticity. PHI Learning Pvt. Ltd., 2017. 264 p.
 25. Takagi H. Review of Functional Properties of Natural Fiber-Reinforced Polymer Composites: Thermal Insulation, Biodegradation and Vibration Damping Properties // *Adv. Compos. Mater. Taylor & Francis*, 2019. V. 28, N5. P. 525–543. DOI: <https://doi.org/10.1080/09243046.2019.1617093>.
 26. Le T.-T., Le M.V. Nanoscale effect investigation for effective bulk modulus of particulate polymer nanocomposites using micromechanical framework // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2021. V. 2021. P. e1563845. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2021/1563845>.
-