

УДК 678.01:53

О ДЕФОРМИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ НЕКОТОРЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

А. Д. Бернацкий, А. Л. Рабинович

В стеклопластиках стеклянные волокна объединяются в монолитную систему при помощи полимерного связующего, обычно имеющего сетчатую структуру. В работах [1] показано, что суммарная деформация твердого тела ε имеет три главные составляющие: упругую e , обратимую в фазе с напряжением σ ; высокоэластическую ε^* , обратимую, но не в фазе с напряжением, и остаточную ε^0 , полностью необратимую. Данные о механических свойствах бутвар-фенольного связующего БФ-4 [2] свидетельствуют о наличии в нем упругой и высокоэластической деформаций, которые удовлетворительно описываются при помощи обобщенного уравнения Максвелла [3]. В предположении, что в связующем можно учитывать лишь две составляющие деформации e и ε^* , описывающиеся упомянутым уравнением, получены уравнения связи для армированных полимеров при плоском напряженном состоянии [4], которые дают соотношения между напряженным и деформированным состояниями. Поэтому приобретает большое значение выяснение фактического соотношения составляющих деформации сетчатых полимеров, которые могут использоваться в качестве связующих в стеклопластиках, а также пригодность обобщенного уравнения Максвелла для описания деформированного состояния этих полимеров.

В настоящей работе приведены результаты исследования полизифир-акрилатов МДФ-1, МДФ-2 и МГФ-9, а также эпоксидных смол ЭД-5 и № 38.

Образцы и методика эксперимента

Производили испытания на растяжение и сжатие. В настоящей работе использовали объемные образцы*, так как оказалось, что свойства пленок БФ-4 [2] практически не зависят от толщины.

Для испытания при сжатии применяли цилиндрические образцы диаметром (d) 12 ± 1 мм и высотой (h) $18 \pm 1,5$ мм ($h/d = 1,5$). С целью выяснения однородности деформации на образцы наносили сетку. Испытания проводили при помощи специально разработанных приспособлений [5] на 10-тонном динамометре. Нагрузку записывали визуально. При помощи индикаторов (точность измерения $\varepsilon = 0,06\%$) измеряли суммарную деформацию образца. Одновременно производили киносъемку образца и показаний индикаторов двумя синхронно работавшими киноаппаратами, синхронизация осуществлялась по схеме, разработанной Гуровым и Никишиным. Нагрузку и деформацию согласовывали по времени.

Испытания на растяжение проводили на машине РМИ-250. Применили образцы с цилиндрическим рабочим участком диаметром 5 мм и длиной 25 мм. Деформацию

* Авторы выражают благодарность Ю. М. Сивергину и Н. Б. Гусевой, разработавшим технологию получения объемных образцов, любезно предоставленных для описываемых экспериментов, а также Н. П. Кочкину, участвовавшему в проведении экспериментов.

измеряли катетометрами КМ-6 (точность по ε равна 0,04%). Нагрузку, фиксировавшуюся кольцевым тензометрическим динамометром на осциллографе КЧ-51, сопоставляли с деформацией по времени.

При записи диаграмм растяжения и сжатия образцы нагружали с постоянной скоростью деформации v_ε , определяемой на основании построения диаграмм $\varepsilon - t$ (t — время). v_ε при сжатии составляла 2—3 %/мин, при растяжении 0,2—0,3 %/мин. Максимальные отклонения скорости от средней не превышали 2% при сжатии и 10% при растяжении.

На полученных диаграммах $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ наблюдали участки нелинейной деформации, однако разделение суммарной деформации образца (ε) на ее составляющие (ε , ε^* и ε^0) удобнее всего производить при измерении релаксации деформаций. Для получения диаграмм релаксации деформаций (рис. 4, а) образцы сначала нагружали с $v_\varepsilon = \text{const}$ (OA), выдерживали при постоянной нагрузке (AB) и затем производили разгрузку образца, момент окончания которой ($\sigma = 0$, точка C) фиксировали по световому сигналу, после чего записывали изменение деформации, оставшейся после разгрузки. В случаях заметного падения скорости релаксации (до 0,06—0,05% в сутки) для ускорения исчезновения ε^* образцы вместе с приспособлением нагревали в термостате (известно, что нагревание не меняет ε^0 [6]). Деформацию образца после прогрева измеряли при комнатной температуре. Нагревание и охлаждение производили с градиентом 1 град/мин.

Диаграммы растяжения

На рис. 1 представлены диаграммы растяжения полиэфиракрилатов. По осям отложены условные напряжения и деформация (табл. 1).

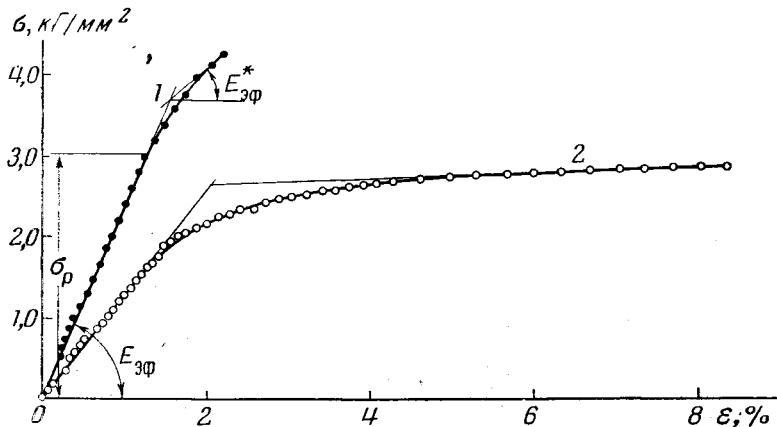


Рис. 1. Диаграммы растяжения полиэфиракрилатов:
1 — МДФ-1; 2 — МДФ-2

Следует учесть сугубо ориентировочные значения приводимых величин, поскольку они получены по данным испытания одиночных образцов.

Для всех полиэфиракрилатов разрушение при разрыве носило хрупкий характер. Образования шейки не наблюдалось. Диаграммы растяжения заметно различаются в зависимости от типа полиэфиракрилата. Так, МДФ-1 более жесткий, чем МДФ-2, что является следствием различия их структуры, получаемой на основании принципа конденсационной теломеризации [7].

Диаграммы сжатия

На рис. 2 приведены диаграммы сжатия полиэфиракрилатов и эпоксидных смол. По оси ординат отложены истинные напряжения, рассчитанные как обычно: $\sigma = \sigma(1 - \varepsilon)$ (табл. 2).

По своему характеру все диаграммы делятся на две группы: диаграммы эпоксидных смол (рис. 2, б) с максимумом и горизонтальной площадкой, следующей после снижения максимального напряжения, и диаграммы

полиэфиракрилатов (рис. 2, а) монотонного характера, но имеющие точку перегиба. На диаграммах полиэфиракрилатов наклон касательной к кривой $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ в момент разрушения близок к наклону линейного участка.

Таблица 1

Параметры, полученные по диаграммам растяжения

Полимер	$\sigma_b, \text{ кГ/мм}^2$	$\varepsilon_{\max}, \%$	σ_p/σ_b	$E_{\vartheta\Phi}, \text{ кГ/мм}^2$	$E_{\vartheta\Phi}^*, \text{ кГ/мм}^2$
МДФ-1	4,3	2,2	0,75	240	150
МДФ-2	2,9	8,3	0,55	130	5
МГФ-9	3,2	8,0	0,50	160	6
ЭД-5	8,4	5,7	0,36	380	10
№ 38	5,3	10,0	—	310	76

О б о з н а ч е н и я: σ_b — предел прочности; ε_{\max} — деформация в момент разрушения; характеристические коэффициенты: $E_{\vartheta\Phi}$ — наклон линейного участка, $E_{\vartheta\Phi}^*$ — наклон касательной к конечному участку; σ_p/σ_b — отношение, указывающее на начало нелинейного участка.

В образцах полиэфиракрилатов имела место сравнительно однородная деформация (рис. 3, а), сетка на боковой поверхности образца искажалась мало. В образцах же эпоксидных смол однородность деформированного состояния нарушалась рано: они приобретали бочкообразную форму

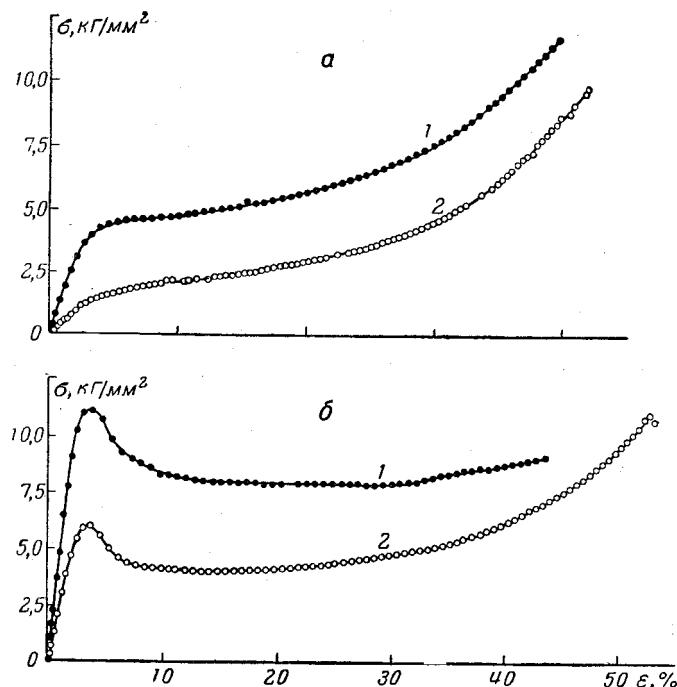


Рис. 2. Диаграммы сжатия:
а — полиэфиракрилаты: 1 — МДФ-1, 2 — МДФ-2;
б — эпоксидные смолы: 1 — ЭД-5; 2 — № 38

(рис. 3, б). Момент нарушения однородности деформации соответствовал максимуму на диаграмме сжатия.

Для диаграмм сжатия полиэфиракрилатов характерны весьма значительные деформации, в несколько раз большие, чем наблюдаемые при растяжении, причем, независимо от типа полиэфиракрилата, максимальная

деформация составляет практически одинаковую величину, в то время как удлинения при разрыве заметно различаются (ср. табл. 1 и 2).

Процесс разрушения образца при сжатии начинался с образования видимых вертикальных трещин, развитие которых приводило к полному

Таблица 2

Параметры, полученные по диаграммам сжатия

Полимер	$\sigma_b^-, \text{ кГ/мм}^2$	$\varepsilon_{\max}, \%$	σ_p^-/σ_b^-	$E_{\text{эфф}}, \text{ кГ/мм}^2$	$E_{\text{эфф}}^*, \text{ кГ/мм}^2$
МДФ-1	12	40	0,2	143	—
МДФ-2	10	42	0,1	48	7
МГФ-9	18	42	0,1	140	8
ЭД-5	11/9 *	43	0,7/0,9	480	—
№ 38	12	55	0,4	250	—

* Числа слева относятся к максимуму диаграммы, справа — к моменту разрушения. Обозначения те же, что и в табл. 1, за исключением $E_{\text{эфф}}^*$, определяемого по падению касательной к диаграмме в точке перегиба.

отделению частей образца. После завершения испытания проводили наблюдение за разрушенным образцом. На рис. 3, в и г представлены фотографии образцов после нагрева в термостате для исчезновения ε^* . Образцы, имевшие в момент разрушения $\varepsilon = 40-50\%$, практически восстанавливаются.

Диаграммы релаксации деформаций

Основной целью работы являлось определение составляющих полной деформации. Релаксацию деформаций исследовали только для предварительно сжатых образцов, так как при сжатии максимальные деформации значительно больше, чем при растяжении. На рис. 4, а представлена типичная диаграмма релаксации деформаций.

В исследованных полимерах отчетливо наблюдалось изменение деформации во времени. Однако иногда довольно быстро скорость релаксации становилась столь малой, что приходилось применять нагрев. Без применения нагрева время полного исчезновения ε^* оказывается очень большим (4 месяца в случае дополнительного прогрева после полимеризации образца МГФ-9, см. ниже). С повышением температуры меняется лишь ε^* . Однако необходима дополнительная проверка стабильности структуры полимера при подогреве. Для этого использовали повторные нагрузжения одного и того же образца после нагрева в термостате. Как видно из рис. 5, при повторном нагружении образца МДФ-1 экспериментальные точки на диаграмме сжатия располагаются близко к точкам первого нагружения. Следовательно, при непродолжительном подогреве с низким уровнем температур ($50-60^\circ$ для полиэфиракрилатов и $80-100^\circ$ для эпоксидных смол) не имеют места необратимые изменения структуры.

Как показали испытания всех пяти исследованных полимеров, деформация, оставшаяся в них после разгрузки, оказалась полностью обратимой в пределах точности измерения. При этом в образцах МГФ-9 и МДФ-2 деформация исчезла почти полностью при комнатной температуре (через 200 час. она составляла менее 10% от начальной). В образцах других полимеров скорость релаксации убывала очень быстро и через 100–200 час. достигла весьма малых значений (0,1% в сутки).

Сравнение теории с экспериментальными данными

Так как деформированное и напряженное состояние БФ-4 удовлетворительно описывается обобщенным уравнением Максвелла [2, 3], была сделана попытка применить это уравнение к исследованным полимерам. Как следует из диаграмм релаксации деформаций, в данных сетчатых

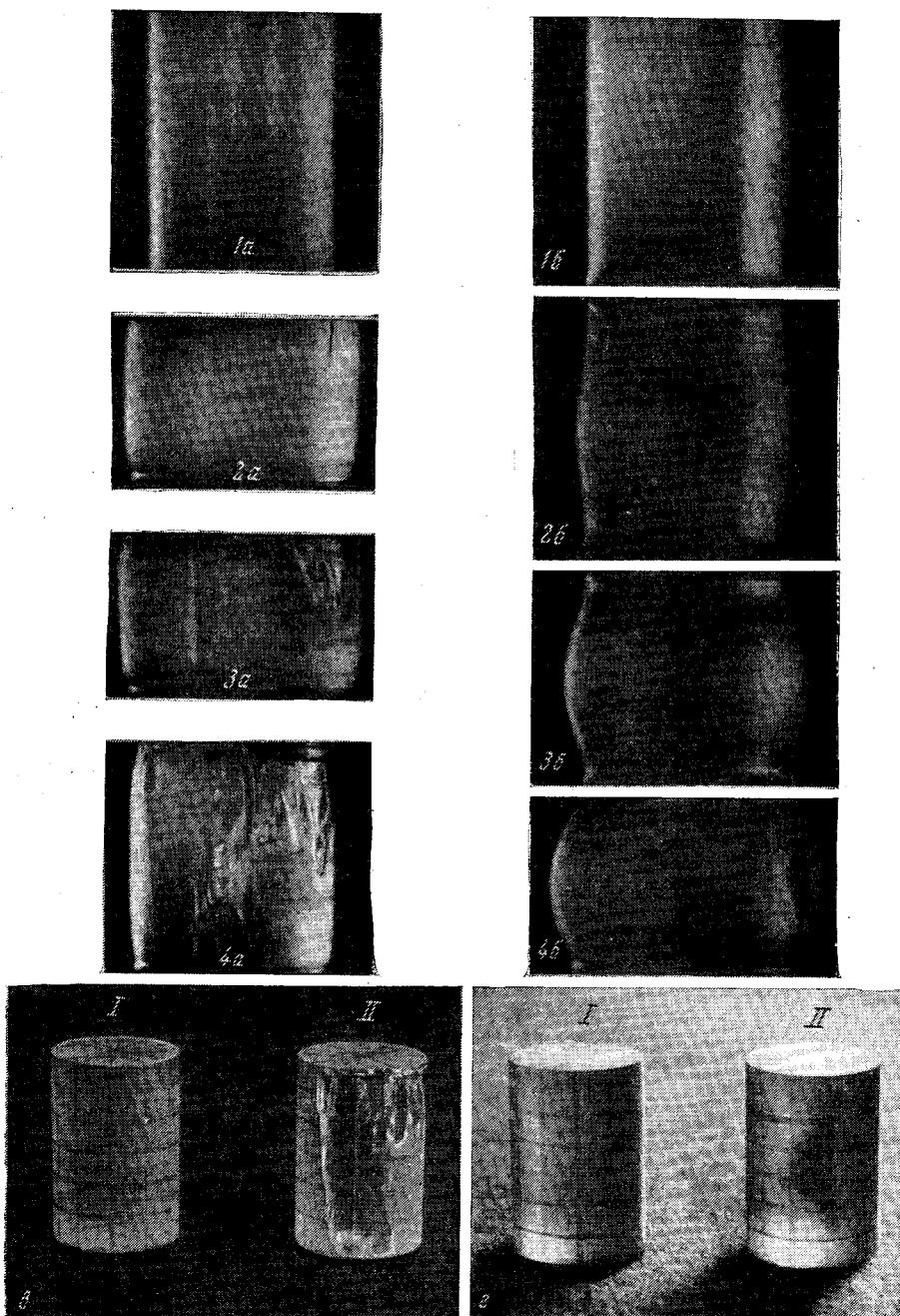


Рис. 3. Испытания на сжатие.

Киносъемки сжатия: a — МДФ-4: $1a - \sigma = 4,7 \text{ кГ/мм}^2; \varepsilon = 9,9\%$; $2a - \sigma = 9,8 \text{ кГ/мм}^2; \varepsilon = 35,6\%$; $3a - \sigma = 11,8 \text{ кГ/мм}^2; \varepsilon = 39,4\%$; $4a - \sigma = 0; \varepsilon = 1,8\%$; $2b - \sigma = 11 \text{ кГ/мм}^2; \varepsilon = 3,1\%$; $3b - \sigma = 8,4 \text{ кГ/мм}^2; \varepsilon = 35,6\%$; $4b - \sigma = 9,1 \text{ кГ/мм}^2; \varepsilon = 43,5\%$. Сравнение исходных (I) и разрушенных при сжатии (II) образцов: σ — МДФ-4; ε — ЭД-5

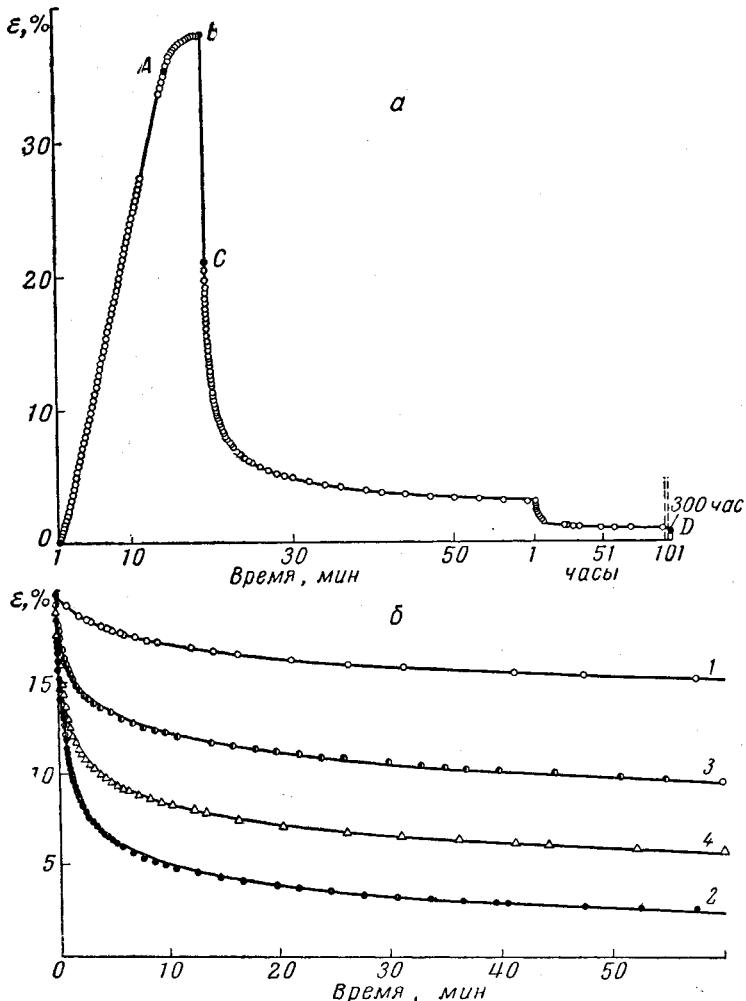


Рис. 4. Диаграммы релаксации деформаций: *а* — экспериментальная диаграмма образца МДФ-2; *б* — сравнение теоретических кривых с экспериментом:

теоретические кривые: МДФ-1; $E_\infty/m = 80.7$; $\eta/E_\infty = 1.59 \cdot 10^8$ мин.; МГФ-9 (образец дополнительно прогрет после полимеризации): $E_\infty/m = 53.6$; $\eta/E_\infty = 5.72 \cdot 10^4$ мин.; МГФ-9: $E_\infty/m = 51.6$; $\eta/E_\infty = 4.81 \cdot 10^3$ мин.; МДФ-2: $E_\infty/m = 40$; $\eta/E_\infty = 2.41 \cdot 10^2$ мин. Экспериментальные точки: 1 — МДФ-1; 2 — МГФ-9; 3 — МГФ-9; 4 — МДФ-2

полимерах можно пренебречь остаточной деформацией, поэтому упомянутое уравнение в случае изотермического одноосного напряженного состояния структурно-устойчивых полимеров при малых ϵ принимает вид [2]:

$$v_\epsilon \equiv \frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma - E_\infty \epsilon^*}{\eta} \exp \left| -\frac{\sigma - E_\infty \epsilon^*}{m} \right|, \quad (1)$$

где E — модуль упругости, $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$; E_∞ — модуль высокоэластической деформации, $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$; η — коэффициент начальной вязкости, $\text{кг} \cdot \text{мин}/\text{мм}^2$; m — модуль скорости, $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$.

При релаксации деформации, когда $\sigma = 0$, уравнение (1) будет иметь вид:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = -\frac{E_\infty \epsilon}{\eta} \exp \left| -\frac{E_\infty \epsilon}{m} \right|. \quad (2)$$

Здесь $\varepsilon \equiv \varepsilon^*$.

Его решение в [2] получено при помощи интегральной показательной функции:

$$t = [-E_i(-\zeta) + E_i(-\zeta_0)]\eta / E_\infty, \quad (3)$$

причем $\zeta = E_\infty \varepsilon / m$; $\zeta_0 = (\zeta)_{t=0}$.

Как видно из (3), интеграл уравнения (2) зависит не непосредственно от E_∞ , η , m , а от их отношений. Для значений ζ , удовлетворяющих усло-

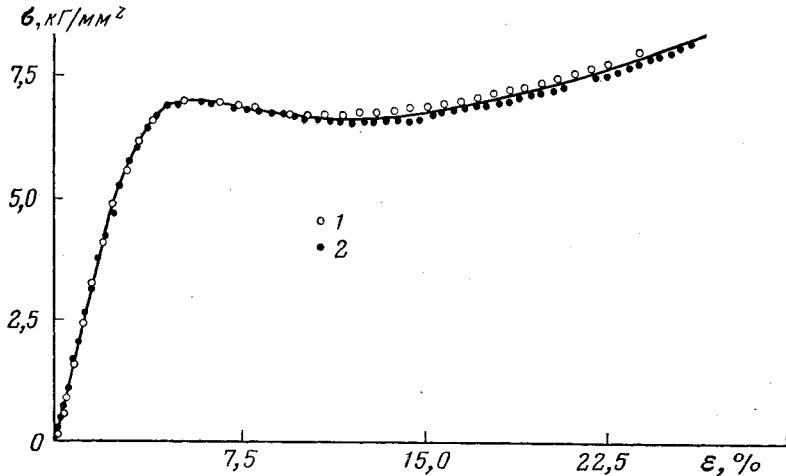


Рис. 5. Диаграммы сжатия МДФ-4:

1 — 1-е нагружение; 2 — 2-е нагружение после подогрева для ускорения релаксации

вию $\zeta > 3$, интегральную показательную функцию можно с достаточной точностью заменить первыми двумя членами асимптотического ряда *

$$-E_i(-\zeta) \approx \frac{\zeta - 1}{\zeta^2} \exp(-\zeta). \quad (4)$$

Так как функция (4) быстро убывает, то, начиная с некоторого значения $\varepsilon < \varepsilon_0$, можно пренебречь вторым членом в скобках (3). Тогда, с учетом сказанного, рассматривая две близкие точки экспериментальной диаграммы ε_1, t_1 и ε_2, t_2 , можно получить формулу для определения постоянных уравнения (2), содержащих два отношения констант

$$E_\infty / m \cong \delta + \lambda + \sqrt{\delta^2 + \lambda^2}, \quad (5)$$

где

$$\delta = 1/\varepsilon_2; \quad \lambda = \frac{\ln(t_2 \varepsilon_2^2 / t_1 \varepsilon_1^2)}{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$$

и соответственно

$$\eta / E_\infty \cong t \frac{\zeta}{\zeta - 1} \exp \zeta. \quad (6)$$

Для применения указанных формул необходимо выбирать интервал между точками, удовлетворяющий условию $(\zeta_1 - \zeta_2) / (\zeta_2 - 1) \ll 1$.

На рис. 4, б дано сравнение экспериментальных данных образцов МДФ-4, МДФ-2 и МГФ-9 с теоретическими кривыми релаксации деформаций. Значения E_∞ / m и η / E_∞ вычисляли по формулам (5) и (6).

Исходя из принципа получения полизэфирокрилатов, число поперечных связей в полимере МДФ-4 больше, чем в МДФ-2, чему соответствуют большие значения параметров теоретической кривой. Однако непосред-

* В работе [2] $E_i(-\zeta)$ заменена первым членом разложения, так как там $\zeta \gg 1$.

ственno по данным описанных экспериментов нельзя определить, какой из двух параметров η или t больше зависит от структуры полимера. С целью выяснения влияния структуры на параметры проводили следующий предварительный эксперимент. Образец МГФ-9, после записи диаграммы релаксации деформаций (см. рис. 4, б), прогревали в течение 10 дней при 100°. Затем снимали новую кривую релаксации деформаций. Значения параметров, отвечающих этой экспериментальной кривой: $E_\infty / m = 53,6$ и $\eta / E_\infty = 5,72 \cdot 10^4$ мин. вместо $E_\infty / m = 51,6$ и $\eta / E_\infty = 4,81 \cdot 10^3$ мин., указанных выше, на рис. 4, б. На основании этого результата можно предположить, что параметр η существенно зависит от структурного состояния полимера.

Режим нагружения с постоянной скоростью деформации подробно рассмотрен в [2]. Полученное там же уравнение удовлетворительно согласуется с результатами настоящих испытаний на растяжение. Диаграммы сжатия при малых деформациях имеют вид, вполне аналогичный диаграммам растяжения. Для участка диаграммы при больших деформациях это уравнение непосредственно неприменимо.

Выводы

1. В исследованных полимерах необратимая (остаточная) деформация не была обнаружена. Таким образом, можно считать, что их суммарная деформация, исключая момент, близкий к разрушению, приближенно складывается из двух составляющих обратимой деформации: упругой и высокоэластической.

2. Режимы релаксации после разгрузки и растяжения (сжатия) с постоянной скоростью деформации при малых ее значениях удовлетворительно описываются обобщенным уравнением Maxwell'a.

3. Поведение исследованных полиэфиракрилатов при растяжении заметно отличается от сжатия.

4. Возможно, что некоторые из параметров теоретического уравнения являются весьма чувствительными к структурному состоянию сетчатых полимеров и в случае подтверждения предварительно полученной зависимости смогут служить дополнительным средством структурного анализа.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Александров, С. Н. Журков, Явление хрупкого разрыва, ГТТИ, 1933; Г. И. Бартецев, Г. И. Белостоцкая, Ж. техн. физ., 24, 1773, 1954; В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Краткий очерк по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960; П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Г. И. Гуревич, Изв. АН СССР, Отд. матем. и естеств. наук, 1937, 329; Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, Ж. техн. физ., 21, 267, 1951.
2. А. А. Рабинович, Высокомолек. соед., 1, 998, 1959.
3. Г. И. Гуревич, Ж. техн. физ., 17, 1491, 1947; Г. И. Гуревич, Тр. Геофизического ин-та АН СССР, 1953, № 21 (148), 49; Г. И. Гуревич, Тр. Ин-та физики Земли АН СССР, 1959, № 2 (169), 60.
4. А. А. Рабинович, Тр. МФТИ, Оборонгиз, 1962, вып. 9, 54.
5. А. А. Никишин, Стандартизация, 1963, № 7, 28.
6. А. А. Рабинович и др., Тр. МФТИ, Оборонгиз, 1959, вып. 3, 194.
7. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Высокомолек. соед., 1, 951, 1959; А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Докл. АН СССР, 83, 126, 1959; А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Ю. М. Филипповская, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., 2, 411, 1960.

STRAIN IN CERTAIN NETWORK POLYMERS

A. D. Bernatskii, A. L. Rabinovich

S um m a r y

The strain in polyacrylates MDF-1, MDF-2, MGF-9 and epoxide resins ED-5 and No 38 has been investigated by obtaining diagrams of stretch, and compression and of strain relaxation after unloading of compressed specimens. The strain was found to be reversible for all the above polymers within the limits of error of measurement. The strain relaxation has been shown to be satisfactorily described by the generalized Maxwell equation. A considerable influence of the polymer structure on the parameters of the theoretical equation has been revealed.