

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, М. Азори, Н. А. Платэ, С. И. Бандурян, Докл. АН СССР, 154, 1157, 1964.
2. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. Б. Рапопорт, Докл. АН СССР, 161, 1368, 1965.

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ПОЛИМЕРА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

Т. В. Лихтман, А. Т. Санжаровский, П. И. Зубов

Как уже было показано [1–2], при переходе неориентированного аморфного полимера из одного физического состояния в другое меняются закономерности его разрушения: меняется характер зависимостей долговечности от напряжения $\tau(\sigma)$, энергии активации процесса разрушения от напряжения $U(\sigma)$ и разрывных удлинений от напряжения $\varepsilon_m(\sigma)$.

Однако различные виды этих зависимостей были получены для различных полимеров. Чтобы показать, что тот или иной характер зависимости не является частным свойством данного полимера, а связан только с физическим состоянием материала, мы поставили перед собой задачу получить все виды зависимостей $\tau(\sigma)$, $U(\sigma)$ и $\varepsilon_m(\sigma)$ для одного полимера, меняя температуру опыта в очень широком диапазоне, охватывающем все физические состояния полимера — от хрупкого до высокоэластичного, с очень малыми периодами релаксации.

Для исследования был взят полимер пространственного строения (чтобы избежать вязкого течения при повышенных температурах) — пленка из эпоксидной смолы ЭД-5, отверженной полиэтиленполиамином. Предварительно были определены температурные области состояния полимера. Эти исследо-

Рис. 1. Зависимость деформаций от напряжения при испытании образцов на разрывной машине:

1 — 20; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 80; 5 — 100; 6 — 150°

стеклообразного и высокоэластичного состояния проводили на разрывной машине со скоростью деформации 1,5 мм/мин. Результаты приведены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что примерно в области 90° полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Затем определяли долговечность и разрывные удлинения пленок в широком интервале температур. Опыты проводили при $\sigma = \text{const}$ по методи-

ке, разработанной Журковым и Томашевским [3]. В результате опытов были получены (рис. 2) прямолинейные зависимости логарифма долговечности от напряжения при различных температурах (при небольших напряжениях в области высоких температур прямые загибаются вверх).

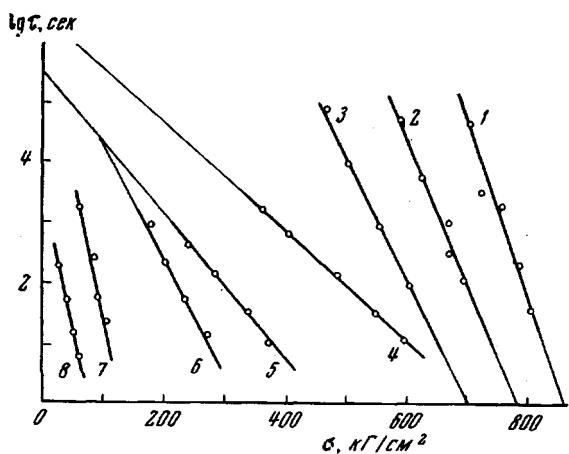


Рис. 2. Зависимость логарифма времени от напряжения при испытаниях на длительную прочность:

1 — 40; 2 — 60; 3 — 80; 4 — 100; 5 — 112; 6 — 120;
7 — 133; 8 — 145°

Прямые, соответствующие стеклообразному состоянию (при температуре ниже 90°), пересекаются в полюсе $\tau = 10^{-12}$ сек. При температурах выше 90°, соответствующих высокоэластичному состоянию, точки пересечения прямых зависимости $\lg \tau(\sigma)$ перемещаются в область положительного логарифма времени. Начиная же с определенной температуры (~130°) прямые становятся параллельными.

На основании полученных данных можно построить зависимость энергии активации процесса разрушения от напряжения для различных температурных областей (рис. 3). Для области хрупкого разрушения мы получим прямолинейную зависимость $U(\sigma)$, причем с увеличением напряжения энергия активации уменьшается. Для области высокоэластического состояния полимера с относительно большими периодами релаксации получим пучок прямых, где каждая соответствует температурному интервалу, с которым определялись зависимости $\tau(\sigma)$. Энергия активации в этом случае растет с увеличением напряжения и тем с большей скоростью, чем выше температура.

В области высокоэластического состояния полимера с малыми периодами релаксации энергия активации не зависит от напряжения.

Изменение характера зависимости долговечности и энергии активации от напряжения при переходе из одной температурной области в другую связано с изменением релаксационных свойств полимера.

При низких температурах, когда полимер находится в хрупком состоянии, релаксационные процессы столь заторможены, что способность к высокоэластическим деформациям не реализуется. Полимер ведет себя как

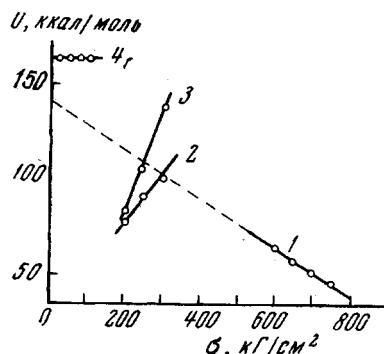


Рис. 3. Зависимость энергии активации процесса разрушения от напряжения:

1 — 40—80; 2 — 100—112; 3 — 112—120;
4 — 133—145°

низкомолекулярное твердое тело. Так как энергия теплового движения и подвижность полимерных цепей крайне малы, полимерные цепи не имеют возможности разгрузиться за счет релаксационных процессов.

Разрушение полимера в этой температурной области происходит, таким образом, за счет разрыва химических связей. Межмолекулярные связи в данном случае имеют только косвенное значение, влияя на общую прочность структуры полимера.

При переходе в область более высоких температур, где скорость релаксационных процессов увеличивается за счет увеличения энергии теплово-

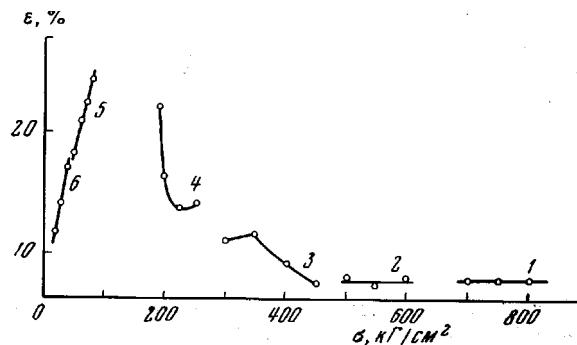


Рис. 4. Зависимость предельных деформаций от напряжения при испытаниях на длительную прочность:

1 — 40; 2 — 80; 3 — 100; 4 — 120; 5 — 135; 6 — 150°

го движения и подвижности звеньев макромолекул, межмолекулярные связи начинают принимать более непосредственное участие в процессе разрушения. Благодаря подвижности звеньев макромолекул происходит перераспределение нагрузки: химические связи разгружаются, и разрушаются более слабые межмолекулярные связи, причем тем в большей степени, чем дольше полимер находится под нагрузкой. Поэтому в области высокой эластичности с относительно большими временами релаксации энергия активации растет с увеличением напряжения.

В высокотемпературной области, где все релаксационные процессы протекают чрезвычайно быстро, так как энергия теплового движения и подвижность молекулярных звеньев очень велики, разрушение происходит целиком за счет слабых межмолекулярных связей. Поэтому энергия активации в пределах точности опыта не зависит от напряжения в области высокоэластических деформаций с малыми периодами релаксаций.

Далее изучали зависимость предельных деформаций от напряжения. Здесь также обнаружена вполне определенная связь характера этой зависимости с физическим состоянием полимера (рис. 4).

При температурах ниже 90° предельные деформации (ϵ_m) не зависят от напряжения, в температурном диапазоне 100—120° — уменьшаются с увеличением напряжения, и в диапазоне 130—150° ϵ_m растут с увеличением σ . Анализ кинетических кривых нарастания деформации в полимере, находящемся под нагрузкой, дает возможность объяснить изменение характера зависимости $\epsilon_m(\sigma)$ при переходе полимера из одной температурной области в другую.

В области стеклообразного состояния полимера (рис. 5, а) общее удлинение образца до разрыва (ϵ_m) складывается из упругой деформации и удлинения за счет раскрытия трещин разрушения. Как видно из рисунка, различным напряжениям соответствуют одинаковые разрывные удлинения, т. е. чем дольше образец находится под нагрузкой, тем в большей

степени он удлиняется за счет растрескивания. Таким образом, ε_m практически не зависит от напряжения в этой температурной области.

В высокоэластической области, непосредственно примыкающей к области стеклообразного состояния (рис. 5, б), общее удлинение складывается из упругой, высокоэластической деформации и раскрывающихся трещин разрушения. Высокоэластическая деформация нарастает постепенно, так как время релаксации относительно велико. Время, за которое может быть достигнута равновесная высокоэластическая деформация, соответствующая данному напряжению, превышает долговечность образца. Поэтому чем меньше напряжение, т. е. чем дольше образец находится под нагрузкой до разрушения, тем в большей степени успевает развиваться высокоэластическая деформация, которая является основной составляющей общего удлинения. Следовательно, с уменьшением напряжения предельная деформация растет.

И, наконец, в области еще более высоких температур (рис. 5, в), где общее удлинение также складывается из упругой, высокоэластической деформации и раскрывающихся трещин, наблюдается рост разрывных удлинений с увеличением напряжения. В этой области все релаксационные процессы протекают чрезвычайно быстро. Равновесная высокоэластическая деформация, соответствующая данному напряжению, достигается почти мгновенно. Следовательно, с увеличением напряжения ε_m увеличивается.

Выводы

1. Исследована температурно-временная зависимость прочности аморфного неориентированного полимера (плёнка из эпоксидного полимера ЭД-5) в широком диапазоне температур.

2. Показано, что характер зависимости долговечности, энергии активации и разрывных удлинений от напряжения связан с физическим состоянием полимера и меняется при переходе из одного физического состояния в другое.

3. Делается вывод о том, что изменение закономерностей разрушения полимера при переходе его из одного физического состояния в другое связано с изменением скорости релаксационных процессов.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
8 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Санжаровский, Г. А. Гринюте, Т. В. Лихтман, Докл. АН СССР, 157, 5, 1964.
2. А. Т. Санжаровский, Т. В. Лихтман, Г. И. Крус, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, 173, 3, 1967.
3. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Ж. техн. физики, 25, 1, 1955.

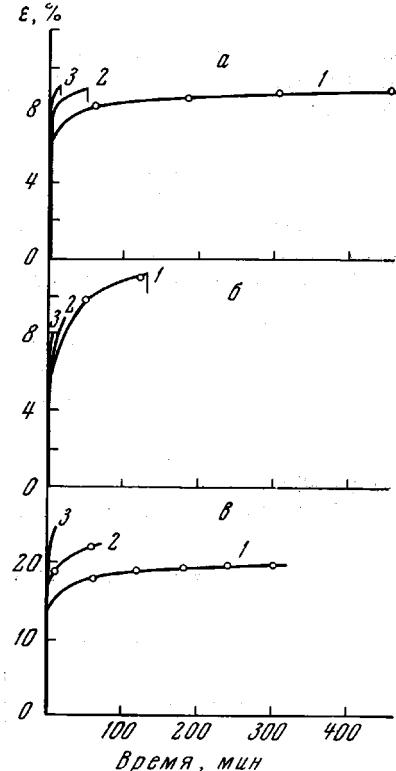


Рис. 5. Кинетика развития деформации при испытаниях на длительную прочность:

$a - 40^\circ$; 1 — 700; 2 — 720; 3 — 750 kG/cm^2 ;
 $b - 100^\circ$; 1 — 300; 2 — 400; 3 — 450 kG/cm^2 ;
 $c - 135^\circ$; 1 — 50; 2 — 60; 3 — 80 kG/cm^2