

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Успехи химии, 42, 391, 1973.
2. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, М. Г. Воробьев, В. В. Америк, Т. М. Феськова, Высокомолек. соед., Б17, 749, 1975.
3. Y. T. Martin, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A220, 322, 1953.
4. C. H. Hartley, J. E. Guillet, Macromolecules, 1, 165, 1968.
5. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, Macromolecules, 2, 587, 1969.
6. В. В. Азатян, А. М. Коган, М. Г. Нейгауз, А. И. Поройкова, Е. Н. Александров, Кинетика и катализ, 16, 577, 1975.
7. D. J. Harper, J. F. McKellar, Chem. Ind., 1972, 849.
8. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 215, 1164, 1974.
9. О. Н. Карпухин, Кинетика и катализ, 17, 389, 1976.

УДК 541.64:539.3

О РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ ЧАСТОСШИХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ ВЫНУЖДЕННОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ

Карцовник В. И., Волков В. П., Розенберг Б. А.

Хорошо известно, что при деформировании линейных аморфных полимеров при напряжениях, достигающих предела вынужденной эластичности, происходит перестройка цепей вследствие конформационных переходов, что может приводить в конечном счете к эффекту ориентационного упрочнения [1]. При этом, если такой материал подвергать испытаниям релаксации напряжения, то скорость релаксационных процессов в нем существенно ниже, чем в полимере, не подвергавшемся предварительно деформированию. В работах [2] и [3] показано, что наряду с процессом перестройки цепей без разрыва химических связей может протекать также перестройка сегментов сетки и более крупных структурных образований.

При исследовании частосщих эпоксидных полимеров в стеклообразном состоянии при температурах (20°) существенно более низких, чем температура стеклования исследуемых полимеров ($T_c=110-130^\circ$), нами было обнаружено явление, обратное тому, которое обычно наблюдается в характере изменения релаксационных свойств линейных полимеров, подвергшихся деформированию, а именно: скорость релаксации эпоксидных полимеров, предварительно деформированных при напряжениях, соответствующих пределу вынужденной эластичности, существенно увеличивается по сравнению с недеформированным полимером (рис. 1). Процесс деформирования можно проводить несколько раз на одном и том же образце, при этом скорость релаксации напряжения после каждого последующего нагружения выше, чем после предыдущего, а кажущееся предельное напряжение после релаксации уменьшается с увеличением числа циклов: нагружение — релаксация. Эти данные свидетельствуют о том, что при высоких напряжениях, соответствующих пределу вынужденной эластичности, происходит интенсивный разрыв наиболее напряженных химических связей, что, естественно, облегчает релаксацию прикладываемого к полимеру напряжения. В пользу этого вывода свидетельствует также факт увеличения скорости релаксации напряжения с ростом величины относительной деформации при одном и том же напряжении, равном σ_{c} (рис. 2, а). Действительно, чем больше времени образец находится под нагрузкой, тем больше цепей должно быть разорвано и тем сильнее эффект увеличения скорости релаксации напряжения. Увеличение скорости релаксации при разрыве связей приводит к уменьшению

напряжения с ростом деформации на участке вынужденной эластичности, наблюдавшемся как в наших опытах, так и для ряда других частосшитых полимеров [4].

Полученные результаты означают, что процесс деформирования частосшитых полимеров теснейшим образом связан с процессом разрыва химических связей. В нашем эксперименте наблюдаются довольно большие (10–15 %) значения относительной деформации частосшитых полимеров. Такие деформации реализуются вследствие постоянного разрушения химических связей при деформировании. Накопление числа подобных разрывов выше некоторого критического значения приводит в конечном счете к разрушению полимера в целом. Поэтому описание вязкоупругих

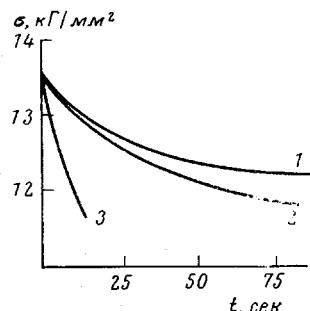


Рис. 1

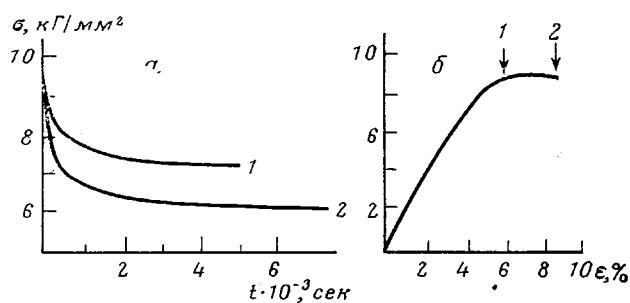


Рис. 2

Рис. 1. Релаксация напряжения эпоксидной смолы на основе диглицидного эфира реорцина и 2,6-диаминопиридина, модифицированной 1% низкомолекулярного каучука ПЭФ-3А (полифуритуретандиэпоксида) при 20°. T_c эпоксидной смолы 125°. Кривые сняты после трех последовательных деформирований до значения начального напряжения $\sigma_0 = 13,55 \text{ кГ/мм}^2$

Рис. 2. Релаксация напряжения (а) и диаграмма растяжения (б) эпоксидной смолы при 20°, $T_c = 135^\circ$, $\sigma_{\text{в.з}} = 9,2 \text{ кГ/мм}^2$. Степень деформирования образцов для кривой 1 составляет 6%, для кривой 2 — 8,5%

свойств подобных полимерных систем с помощью набора упругих и вязких элементов должно быть дополнено параллельным присоединением элемента разрушения, как это было ранее предложено Регелем [5]. В принципе могут быть развиты и другие подходы для подобного описания, основанные на модельных представлениях процесса разрушения сеток [6]. Таким образом, механизм релаксации напряжений частосшитых полимеров включает в себя не только перестройку цепей за счет изменения их конформаций (как в линейных или редкосшитых полимерах), но и в значительной мере определяется разрывом химических связей, т. е. химической релаксацией, подобно хорошо изученной релаксации напряжений ряда каучуков. Отличие здесь состоит в том, что в случае химической релаксации напряжений, например полисульфидных каучуков, происходит лишь перераспределение связей; в рассматриваемом случае имеет место рост числа разорванных связей. Указанные представления дают возможность рассмотреть по иному сам эффект вынужденной эластичности частосшитых полимеров, а именно: вынужденно-эластическая деформация частосшитых полимеров обеспечивается не только перестройкой цепей под нагрузкой, но и разрушением химических связей сетки. В таких частосшитых полимерах, как силикатные стекла (особенно в щелочных стеклах), под нагрузкой развиваются процессы разрыва связей с их одновременным образованием (процесс передачи цепи с разрывом [7] или процесс переключения связей по терминологии, используемой в литературе о физико-механических свойствах силикатных стекол [8]).

Следует отметить, что модуль упругости при растяжении повторно деформируемого образца одинаков с модулем исходного образца, хотя определенное число узлов после процесса первичного деформирования разрушено. Этот эксперимент является дополнительным свидетельством хорошо известного факта очень слабой зависимости модуля упругости спицких полимеров в стеклообразном состоянии от числа химических спивок.

Представляло интерес также провести исследование релаксации напряжений при напряжениях меньше $\sigma_{\text{в.э.}}$. Оказалось, что при малых напряжениях ($\frac{1}{2}\sigma_{\text{в.э.}}$) процесс релаксации практически незаметен. При напряжениях, близких к $\sigma_{\text{в.э.}}$ ($0,8-0,9\sigma_{\text{в.э.}}$), процесс релаксации протекает с

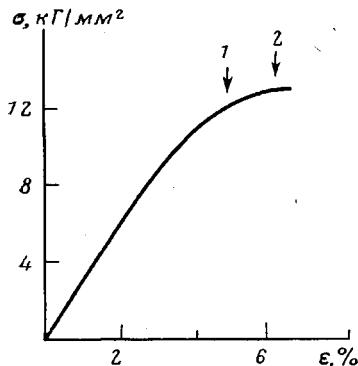


Рис. 3

Рис. 3. Диаграмма растяжения той же эпоксидной смолы (см. рис. 1)

Стрелками 1 и 2 указаны точки, в которых измерялись релаксации напряжения, приведенные на рис. 4 и 1 соответственно

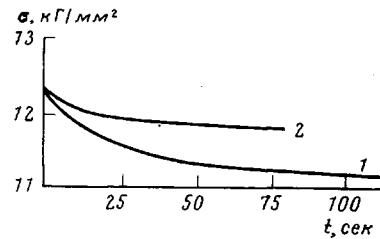


Рис. 4

Рис. 4. Релаксация напряжения той же эпоксидной смолы. Кривые сняты после первого и второго последовательного деформирования; $\sigma_0=12,3 \text{ кГ/мм}^2$

достаточно высокой скоростью, что объясняется известной зависимостью времени релаксации от напряжения. Однако в этом случае повторные релаксации напряжения протекают со скоростями, меньшими, чем предыдущие (рис. 3, 4), т. е. аналогично известному явлению для линейных полимеров. Более того, наблюдается даже некоторое (~5–10%) увеличение $\sigma_{\text{в.э.}}$ после процесса предварительного деформирования. Эти факты означают, что в действительности при деформировании частоспичтых полимеров в стеклообразном состоянии протекает два параллельных процесса: вытяжка полимерных цепей и разрушение наиболее напряженных из них, причем первый процесс доминирует при напряжениях, меньших $\sigma_{\text{в.э.}}$, второй наиболее ярко выражен при напряжениях, соответствующих $\sigma_{\text{в.э.}}$.

Авторы признательны А. Я. Малкину за полезное обсуждение работы.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
20 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.
2. J. Mullius, Rubber Chem. and Technol., 42, 339, 1969.
3. Г. П. Андреанова, Нгуен Винь Чий, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 194, 345, 1970.
4. А. Д. Бернацкий, Сб. Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков, «Наука», 1967.
5. В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Высокомолек. соед., 5, 925, 1963.
6. Г. К. Ельяшевич, Диссертация, 1975.
7. Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Межцепной обмен в полимерах, «Химия», 1974.
8. Р. Л. Мюллер, Ж. прикл. химии, 28, 363, 1077, 1955.