

УДК 541.64 : 539.3

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГУСТОСЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Карцовник В. И., Розенберг Б. А.

Изучены особенности механического поведения густосетчатых эпоксидных полимеров в режиме одноосного растяжения при постоянных скоростях деформирования. Исследованы физико-механические свойства полимеров после отжига предварительно деформированных образцов. Показано, что различия в поведении густосетчатых и линейных стеклобразных полимеров обусловлены большим вкладом разрывов химических связей в процессы вынужденно-эластической деформации густосетчатых полимеров.

Ранее [1] нами был сделан вывод о том, что вынужденно-эластические деформации густосетчатых полимеров ($\sim 10^{21}$ сшивок/ см^3) обеспечиваются не только конформационной перестройкой межузловых цепей под нагрузкой, но и достаточно интенсивным разрушением химических связей сетки.

С целью дальнейшего развития этих представлений в настоящей работе приведены некоторые данные по исследованию процессов деформирования густосетчатых эпоксидных полимеров.

В условиях одноосного растяжения исследовано поведение эпоксидных полимеров на основе диглицидного эфира гидрохинона, резорцина и 2,6-диаминопиридинина (полимер I), а также диглицидного эфира резорцина и 2,6-диаминопиридинина (полимер II). Компоненты для обоих полимеров брали в эквивалентных соотношениях. Режим отверждения, обеспечивший полную конверсию ($\sim 96\%$), для полимера I: 100°–1 час, 150°–6 час.; для полимера II: 90°–5 час., 150°–3 часа. Образцы в виде гантелей с длиной цилиндрической рабочей части 25 и диаметром 5 мм отливали в вакуумированных металлических формах с фторопластовыми разъемными вкладышами. Отверженные образцы отжигали при температурах выше температур стекловления в течение 1 часа с дальнейшим понижением температуры со скоростью 5 град/час. Образцы испытывали на машинах «Инстрон-1195», «Инстрон-1122» и «FU-1000» при различных температурах и скоростях деформирования с автоматической записью диаграмм растяжения.

Хорошо известно, что, несмотря на высокую плотность сшивки, эпоксидные полимеры могут проявлять при деформировании явно выраженный участок вынужденной эластичности [2]. Особенностью диаграмм деформирования эпоксидных полимеров, имеющих предел вынужденной эластичности $\sigma_{\text{вз}}$, отмеченной в [2] и в настоящей работе (рис. 1), является холмообразный характер кривых деформирования, т. е. постепенный спад напряжения при дальнейшем увеличении деформации образца после достижения $\sigma_{\text{вз}}$. Наличие максимума на кривой σ – ϵ обычно связывается с появлением неоднородности напряженного и деформированного состояний — образованием «шейки» [2, 3]. Процесс деформирования с образованием шейки, как и следовало ожидать, выражен тем ярче, чем выше температура испытания, причем при повышенных температурах диаграмма σ – ϵ имеет тот же характер, что и для аморфных линейных полимеров: максимум и плато с последующим увеличением напряжения. Так, для

полимера II разрушение при 20° происходит лишь с некоторым сужением в рабочей части образца. Кривая деформирования имеет холмобразный характер, ϵ_∞ составляет $\sim 8\%$ (рис. 1). Характер кривых деформирования этого же полимера при 60 и 100° показывает, что при этих температурах уже имеет место хорошо развившаяся вынужденно-эластическая деформация с явно выраженным эффектом ориентационного упрочнения (рис. 2). При 100° длина шейки достигала при разрушении около $\frac{2}{3}$ рабочей части образца. Интересно отметить, что при 100° в ходе нескольких последовательных циклов нагружение до $\sigma_{\text{вз}}$ — снятие нагрузки — релаксация деформации в образце в области шейки возникли множественные видимые поверхностные трещины (до 1 мм), однако образец сохранял жизнеспособность и разрушался в конце концов лишь по одной из возникших трещин.

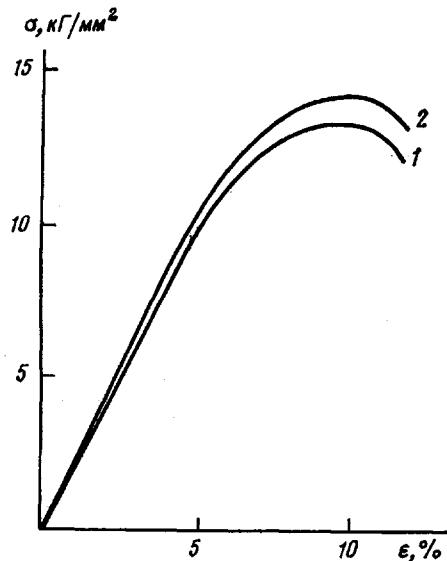


Рис. 1

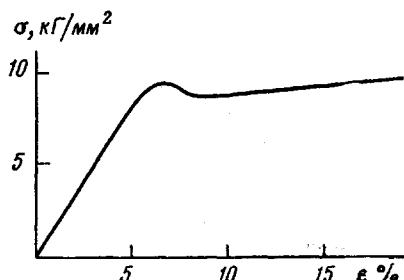


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма растяжения для полимера II при 20° и скорости деформирования 2 мм/мин : 1 — напряжение рассчитано по первоначальному сечению; 2 — по изменяющемуся с удлинением сечению

Рис. 2. Диаграмма растяжения полимера II при 60° . Скорость деформирования 2 мм/мин

Такая ситуация никогда не возникает при деформации тех же образцов при комнатных температурах, т. е. при температурах намного ниже T_c . Эти опыты означают, что чувствительность густосетчатых полимеров, равно как и линейных, к повреждениям тем выше, чем больше разница между температурой стеклования и температурой деформирования, т. е. чем ниже интенсивность релаксационных процессов.

Таким образом, приведенные выше данные свидетельствуют о том, что чисто внешнее поведение густосетчатых полимеров при деформировании в области вынужденной эластичности качественно практически не отличаются от такового для аморфных линейных полимеров.

Тем не менее механизмы этих процессов, по-видимому, существенно различаются, и большой вклад в области вынужденной эластичности деформаций для густосетчатых полимеров вносит разрушение химических связей. Об этом свидетельствуют следующие данные.

1. Диаграмма $\sigma - \epsilon$ носит холмобразный характер и при расчете напряжения на истинное сечение деформируемого образца (рис. 1).

2. Последовательные циклы нагружение до $\sigma_{\text{вз}}$ — снятие нагрузки — релаксация деформации для полимеров II в условиях, когда образуется явно выраженная шейка и удлинение образца растет лишь за счет роста шейки, приводят также к холмобразным кривым $\sigma - \epsilon$. Хорошо известно, что падение напряжения после достижения $\sigma_{\text{вз}}$ при деформировании линейных полимеров обычно связывают с началом образования шейки и

изменением геометрических размеров несущего сечения [3, 4]. Очевидно, что к выше приведенному опыту это объяснение явно не подходит.

3. Наконец, как в опытах без образования шейки (полимер II при 20°), так и в опытах с явно выраженной шейкой (при 100°) последовательные циклы деформации приводят к понижению $\sigma_{\text{вз}}$, т. е. образцы после увеличения времени нахождения под нагрузкой, близкой к $\sigma_{\text{вз}}$, «ослабевают», а их способность к деформации и релаксации растет *. Так, при последовательных нагружениях образцов полимера I до $\sigma_{\text{вз}}$ и разгрузках до $\sigma=0$ наблюдалось монотонное понижение $\sigma_{\text{вз}}$, рассчитанного на фактическое сечение с учетом изменения сечения образца из-за его вытягивания (табл. 1).

Таблица 1

Изменение статического модуля E и $\sigma_{\text{вз}}$ в ходе последовательных циклов деформирования полимера I при скорости деформирования $de/dt = 2 \text{ мм/мин}$

Номер кривой растяжения	$E, \text{ кГ/мм}^2$	$\sigma_{\text{вз}}, \text{ кГ/мм}^2$	$\varepsilon^*, \%$	$\varepsilon^*_{\text{сум}}, \%$
1	147	—	7,26	7,26
2	158	8,40	8,25	9,28
3	160	8,38	8,63	10,60
4	167	7,91	7,55	11,60
5	173	7,71	—	—
6	216	7,60	8,72	13,50

* ε — деформация для каждой кривой растяжения, $\varepsilon_{\text{сум}}$ — суммарная деформация.

Изменяется несколько и сам характер деформационной кривой в ходе последовательных деформирований (рис. 3). Уменьшается предел пропорциональности и увеличивается длина нелинейной части кривой $\sigma-\varepsilon$ до достижения $\sigma_{\text{вз}}$. Эти факты, как и данные по поведению $\sigma_{\text{вз}}$, приведенные выше, однозначно свидетельствуют об «ослаблении» образца с ростом времени нагружения вследствие накапливающихся разрывов напряженных межузловых цепей, так что при последовательных деформированиях времена релаксации с ростом напряжения для последних кривых $\sigma-\varepsilon$ быстрее уменьшаются, чем для первых.

При этом интересно отметить, что в ходе последовательных циклов деформирования статический модуль упругости E имеет явно выраженную тенденцию к росту (табл. 1). Такое увеличение E можно объяснить тем, что при разрывах наиболее напряженных и вытянутых межузловых цепей устраются препятствия для более плотной упаковки цепей. Одновременное с ростом модуля упругости понижение $\sigma_{\text{вз}}$ после предварительных циклических деформирований связано, по-видимому, с тем, что после разрыва части наиболее напряженных межузловых связей в ходе этих деформирований полимерная система становится более податливой с ростом нагрузления, обладает повышенными релаксационными свойствами, т. е. меньшими временами релаксации.

Понижение $\sigma_{\text{вз}}$ наблюдалось и при проведении ряда последовательных релаксаций напряжения при начальных напряжениях $\sigma_0 \approx \sigma_{\text{вз}}$, причем для ряда исследованных полимеров было отмечено падение $\sigma_{\text{вз}}$ на ~10%.

Таким образом, приведенные выше данные подтверждают сделанный нами ранее вывод о важной роли разрывов химических связей в обеспечении вынужденно-эластических деформаций густосетчатых полимеров.

* Напомним [1], что скорость релаксации напряжения для густосетчатых полимеров в отличие от линейных [3, 4] тем выше, чем большую вынужденно-эластическую деформацию они претерпели.

Иными словами, большая часть вынужденно-эластических деформаций для линейных аморфных полимеров осуществляется практически без вклада процесса разрывов химических связей полимерных цепей, тогда как для густосетчатых полимеров без разрыва связей наиболее напряженных (вытянутых) или наиболее коротких межузловых цепей не может осуществляться дальнейшее деформирование, причем роль разрывов велика уже с самого начала неупругого поведения полимера, особенно в области вынужденно-эластических деформаций.

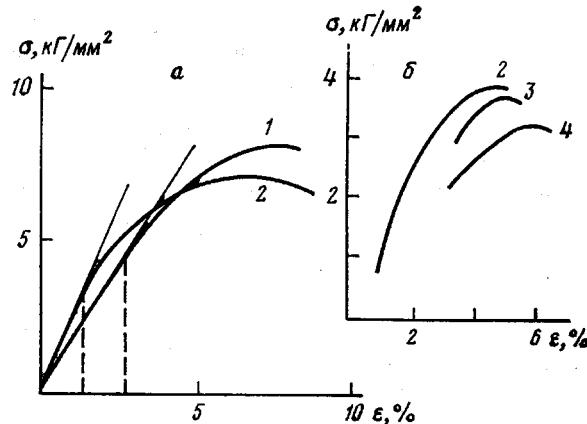


Рис. 3. а – Диаграмма растяжения при 20° и скорости деформирования 2 мм/мин для последовательных деформирований полимера I при первом (1) и шестом циклическом деформировании (2); б – понижение $\sigma_{\text{вз}}$ при последовательных деформированиях полимера II при 100° (номера кривых указывают на последовательность деформирования)

Эти представления аналогичны модели Регеля [6], учитывающей разрыв связей при высокоэластической деформации полимеров. Разрывы связей редкосетчатых полимеров при больших нагрузках (химическое течение) обсуждалось еще в работах Каргина и Соголовой [7]. Но следует подчеркнуть, что для густосетчатых полимеров разрывы наиболее вытянутых связей при деформировании являются необходимой предпосылкой дальнейшего деформирования, т. е. деформирование цепей невозможно до тех пор, пока не будет разорван полностью вытянутый участок цепи. При этом накопление разрывов с ростом вынужденно-эластической деформации идет тем интенсивнее, чем гуще сетка. Поэтому предразрывное состояние сетчатых полимеров наступает постепенно и значительно раньше, чем для линейных полимеров, где катастрофический рост числа разорванных связей отражается на кривых деформирования как правило в самом конце вытяжки после полного развития шейки при завершении ориентационных процессов.

Интересно было проследить, как изменяется остаточная деформация в зависимости от времени нагружения при $\sigma_{\text{вз}}$, т. е. по существу от величины развитых в образце вынужденно-эластических деформаций. С другой стороны, учитывая наличие интенсивных разрывов связей при деформировании, интересно было выяснить, полностью ли снимается остаточная деформация при нагревании образца выше T_c . И наконец большой интерес представляет также влияние термической предыстории деформированных образцов (т. е. их отжиг выше T_c) на их поведение при последующем деформировании. Результаты этих исследований приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, чем больше деформирован образец (ε_{∞}), тем больше величина остаточной деформации $\varepsilon_{\text{ост}}$. После отжига остаточная деформация независимо от ее величины полностью снимается. Изменения

Таблица 2

**Физико-механические показатели эпоксидного полимера I при
растяжении до и после отжига**
(Скорость деформирования $0,07 \text{ мин}^{-1}$, 20°)

$\sigma_{\text{вз}}$, kG/mm^2	E , kG/mm^2	ε_∞ , %	$\varepsilon_{\text{ост}}$, %	$\sigma_{\text{вз}}$, kG/mm^2	E , kG/mm^2	ε_∞ , %	$\varepsilon_{\text{ост}}$, %
До отжига				После отжига			
8,50	162	7,5	0,003	9,30	160	8,65	0,05
8,89	165	9,0	0,234	9,35	158	9,00	0,133
8,78	165	8,1	0,310	9,38	173	8,10	—
8,75	156	10,6	1,33	9,36	190	10,80	1,02

плотности * после отжига деформированных образцов в пределах ошибки эксперимента не происходит.

Интересно поведение при деформировании уже однажды деформированных и отожженных образцов. Как видно из табл. 2, предел вынужденной эластичности $\sigma_{\text{вз}}$ возрастает, тогда как величина статического модуля упругости практически не меняется при низких значениях $\varepsilon_{\text{ост}}$ (первые два опыта) и существенно повышается при высокой степени первоначального (до отжига) деформирования (следующие два опыта).

Увеличение $\sigma_{\text{вз}}$ после отжига, очевидно, может быть связано как с улучшением упаковки цепей после предварительного разрыва наиболее напряженных связей при деформировании полимера до отжига, так и с перераспределением напряжений на связях в ходе термообработки.

После вторичного отжига остаточная деформация также снимается, однако при деформировании образцы как правило разрушаются до достижения деформаций, полученных при предварительных деформированиях.

Таким образом, для густосетчатых полимеров отжиг выше T_c предварительно нагруженных до $\sigma_{\text{вз}}$ образцов приводит к некоторому росту кратковременной прочности, однако залечивание возникших повреждений не происходит, и долговременная прочность полимера, как и следовало ожидать, не восстанавливается, а падает [5].

Следовало ожидать, что при более низких чем $\sigma_{\text{вз}}$ напряжениях роль разрывов химических связей при деформировании будет падать и сам процесс деформирования будет все в большей мере связан с конформационными перестройками цепей под нагрузкой. Если это действительно так, то в этом случае при $\sigma < \sigma_{\text{вз}}$ можно наблюдать для густосетчатых полимеров эффекты, типичные для линейных полимеров, например эффект релаксационного упрочнения (в отличие от аномального поведения при $\sigma = \sigma_{\text{вз}}$). Опыт полностью подтвердил это предположение.

Так, для полимера I после проведения шести последовательных релаксаций напряжения в течение 10–15 мин. с начального напряжения $\sigma_0 = 6–8 \text{ kG/mm}^2$ предел вынужденной эластичности возрос с 8,8 до 9,6 kG/mm^2 .

Кроме того, наблюдается четкая тенденция к росту величины статического модуля упругости в ходе последовательных релаксаций напряжения при значениях, меньших предела вынужденной эластичности, причем тем сильнее, чем выше скорость деформирования (табл. 3). (При малых скоростях деформирования релаксационное упрочнение наступает довольно быстро, а при больших — не успевает проявиться на первых кривых деформирования $\sigma - \varepsilon$ и становится заметным на последних.)

Таким образом, нет принципиальных различий в механизме процесса деформирования густосетчатых полимеров по сравнению с линейными

* Авторы призывают Т. И. Пономареву за помощь в проведении измерений плотности.

Таблица 3

Относительное изменение статического модуля упругости E при растяжении эпоксидного полимера I после каждой последующей релаксации напряжения при разных скоростях деформирования de/dt и разных начальных напряжениях σ_0 релаксаций напряжения

$de/dt, \text{мм/мин}$	$\sigma_0, \text{кГ/мм}^2$	E_i/E_1^*	$de/dt, \text{мм/мин}$	$\sigma_0, \text{кГ/мм}^2$	E_i/E_1^*
0,2	6,3	1,00	1,0	7,0	1,45
		1,18			1,22
		1,00			1,22
		1,00			1,00
		1,30			1,14
		1,00			3,24
1,0	7,0	1,00	5,0	7,4	2,70
		0,90			3,25
		1,00			1,00

* Значения E_i/E_1 приведены в порядке возрастания номера деформирования: $i=1, 2, 3, 4$ и т. д.

стеклообразными полимерами. Особенности механического поведения густосетчатых полимеров заключаются в том, что разрывы химических связей полимерных цепей начинают играть важную роль по мере роста вынужденно-эластической деформации этих полимеров, а не в самом конце ее.

В дальнейшем мы намерены прямыми методами исследовать процессы разрыва химических связей при деформировании густосетчатых полимеров.

В заключение авторы благодарят Г. В. Королева и В. И. Иржака за полезную дискуссию.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
25 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Картоников, В. П. Волков, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., **B19**, 280, 1977.
2. А. Д. Бернацкий, А. А. Никишин, А. Л. Рабинович, Э. П. Донцова, Е. Э. Зaborовская, В. И. Николайчик, В сб. Физико-химия и механика ориентированных стеклообразников, «Наука», 1967, стр. 129.
3. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.
4. Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, Москва, Институт физических проблем АН СССР, 1954.
5. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая теория прочности твердых тел, «Наука», 1974.
6. В. Г. Регель, Высокомолек. соед., **6**, 395, 1964.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, **108**, 662, 1956.

FEATURES OF DEFORMATION OF DENSE-NETWORK POLYMERS

Kartovnik V. I., Rozenberg B. A.

Summary

The features of the mechanical behavior of dense-network epoxy polymers in the regime of uniaxial extension under constant strain rates are studied. The physicomechanical properties of the polymers after the annealing of predeformed specimens are investigated. It was shown that the behavior differences between the dense-network and linear glasslike polymers are stipulated for the great contribution of chemical bonds ruptures during the processes of the forced elastic deformation of the dense-network polymers.