

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЧНОСТНЫЕ  
И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕТЧАТЫХ  
ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

*Тополкараев В. А., Павлова А. К., Старцев В. М.,  
Берлин А. А. А., Прут Э. В., Зеленецкий А. Н.,  
Огарев В. А., Ениколопян Н. С.*

В работе изучена деформация эпоксидных полимеров в широком диапазоне температур. Исследованные полимеры получены на основе диглицидилового эфира резорцина и 4,4'-диаминодифенилсульфона, взятых в различных мольных соотношениях. Показано, что в области температур стеклования при деформировании наблюдается деформационное упрочнение. При температурах, больших температур стеклования, уравнение  $\sigma = G_\infty (\lambda - 1/\lambda^2)$ , где  $\lambda = 1 + \varepsilon$ ,  $G_\infty$  – равновесный модуль высокогоэластичности, достаточно хорошо описывает экспериментальные результаты. Получена корреляционная зависимость между предельной величиной прочности в высокогоэластическом состоянии и распределением перенапряжений в сетчатой структуре.

В [1, 2] изучено влияние температуры на физико-механические характеристики эпоксидных компаундов в стеклообразном состоянии. Очевидно, что в стеклообразном состоянии деформация эпоксидных полимеров определяется суммарным эффектом, связанным с молекулярной структурой сетки и межмолекулярными взаимодействиями. В этой связи представляет интерес оценить вклад каждой составляющей в физико-механические характеристики эпоксидных полимеров. Для этого в данной работе изучена деформация полимеров в широком диапазоне температур, в том числе и выше  $T_c$ , где межмолекулярные взаимодействия значительно ослаблены и основное влияние должна оказывать молекулярная структура сетки.

В качестве объектов исследования выбраны полимеры, полученные при отверждении хроматографически чистых реагентов: диглицидилового эфира резорцина (реагент I) и 4,4'-диаминодифенилсульфона (реагент II). Молекулярную структуру сетки варьировали изменением соотношения исходных компонентов [3].

В табл. 1 приведены значения плотности  $\rho$ ,  $T_c$  и модуля сдвига  $G_\infty$  в высокогоэластическом состоянии при  $T_c + 40^\circ$  для исследованных систем.

Диаграммы  $\sigma - \varepsilon$  свободных пленок сняты на приборе и по методике, описанным в [4], в диапазоне температур  $20-230^\circ$  со скоростью деформирования  $12 \text{ мм/мин}$ . Форма образцов – полоски длиной  $40 \text{ мм}$ , шириной  $5 \text{ мм}$  и толщиной  $30-200 \text{ мкм}$ . При каждой температуре испытывали до 10 образцов, термостатируя их в течение  $10-15$  мин. В расчет принимали данные только при разрушении образцов в средней части. Анализ результатов показал, что значения  $\sigma$  при различных температурах не зависят от толщины образцов (табл. 2), что согласуется с [5].

Диаграммы  $\sigma - \varepsilon$  пленок при различных температурах приведены на рис. 1. При комнатной температуре кривая  $\sigma - \varepsilon$  имеет вид, характерный для хрупкого разрушения. С повышением температуры увеличивается вклад высокоэластической составляющей деформации и изменяется вид диаграмм: величина линейного участка уменьшается, удлинение растет быстрее, чем напряжение. При температурах несколько ниже  $T_c$  диаграмма типична для разрушения с образованием «шейки» [6]. Напряжение достигает максимальной величины при деформации  $4-5\%$  в зависимости от

состава композиции, после чего снижается и при дальнейшем деформировании не изменяется. При этом визуально наблюдали изменение внешнего вида образца: в средней части пленки происходит уменьшение поперечного сечения и образовавшаяся шейка начинает расти. Разрушение происходит вне области образования «шейки». Если после образования «шейки» нагрузку снимали и отжигали образец при  $T \sim T_c$ , то его размеры полностью восстанавливались, т. е. деформация носила обратимый характер.

Таблица 1

Характеристики исследованных композиций

[реагент I] [реагент II]	$\rho$ , $\text{г/см}^3$	$T_c$ , $^\circ\text{C}$	$G_\infty, \text{kГ/см}^2$ ( $T_c + 40^\circ$ )
2,000	1,340	172	230
2,201	1,337	165	200
2,495	1,336	136	120
2,805	1,333	110	80
2,990	1,332	103	55

Таблица 2

Значения  $\sigma_p$ ,  $\varepsilon_p$  в зависимости от толщины образца  
([реагент I]:[реагент II] = 2)

Температура испытаний, $^\circ\text{C}$	Толщина образца, $\text{мкм}$	$\sigma_p, \text{kГ/см}^2$	$\varepsilon_p, \%$	$\Delta \sigma_p / \sigma_p, \%$	$\Delta \varepsilon_p / \varepsilon_p, \%$
20	85	1000	6,0	$\pm 10$	$\pm 15$
	190	1060	5,0		
70	90	630	4,5	$\pm 15$	$\pm 13$
	180	750	5,1		
160	30	450	4,8	$\pm 12$	$\pm 15$
	190	430	5,6		
190	120	240	12,0	$\pm 15$	$\pm 16$
	190	220	10,0		

Процесс образования «шейки», по-видимому, связан с проявлением вынужденно-эластической деформации [6].

Весьма интересным результатом является факт деформационного упрочнения плотноситных сетчатых полимеров: в области  $T_c$  напряжение перед разрушением начинает вновь расти (рис. 1) и становится выше предела вынужденной эластичности  $\sigma_b$  на 5–10%. Вероятно, при температурах, близких к  $T_c$ , вследствие интенсивно идущих релаксационных процессов происходит размораживание некоторых форм молекулярных движений, что ведет к более равномерному перераспределению напряжений в образце и как следствие достигаются более высокие предельные напряжения.

При  $T=T_c+40^\circ$  диаграммы  $\sigma-\varepsilon$  обработаны в координатах  $\sigma$  от  $\lambda-1/\lambda^2$ , где  $\lambda=1+\varepsilon$  (рис. 2). Видно, что деформационное поведение исследованных композиций описывается простым конститутивным уравнением для конечных деформаций изотропного несжимаемого тела [7]

$$\sigma=\text{const} (\lambda-1/\lambda^2) \quad (1)$$

Следует отметить, что такую же зависимость силы от относительного удлинения дает для редких сеток молекулярно-кинетическая теория высокоэластичности. При этом  $\text{const}=G_\infty$ , где  $G_\infty$  – равновесный модуль сдвига в области плато высокоэластичности.

Для данных композиций проведено измерение равновесного модуля сдвига  $G_\infty$  методом обратного крутильного маятника. Равновесный модуль

измеряли при  $T=T_c+40^\circ$  в области плато высокомодульности (табл. 1). Величины измеренного таким образом модуля сдвига были подтверждены экспериментами по релаксации напряжения [8]. При сопоставлении ре-

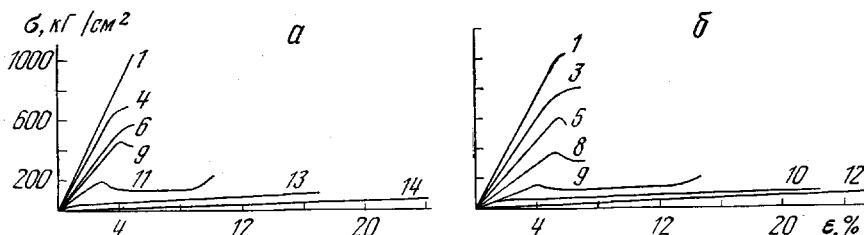
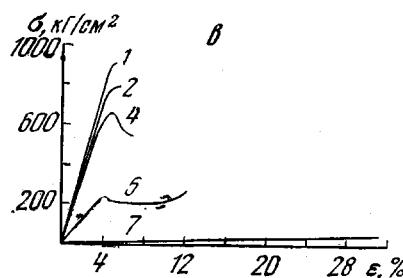


Рис. 1. Кривые «напряжение – удлинение» для образцов полимеров, полученных при соотношениях [реагент I]: [реагент II]=2 (а); 2,5 (б), 3 (в); температура испытаний: 20 (1), 50 (2), 60 (3), 70 (4), 90 (5), 120 (6), 125 (7), 140 (8), 160 (9), 180 (10), 190 (11), 200 (12), 210 (13) и 230 (14)



зультатов значения  $G_\infty$  с точностью ошибок эксперимента  $\pm 15\%$  совпали с величиной константы в уравнении (1). Таким образом, деформационная кривая при растяжении исследованных композиций подчиняется уравнению

$$\sigma = G_\infty (\lambda - 1/\lambda^2) \quad (2)$$

На рис. 3, а приведена зависимость предельного значения  $\sigma_p$  от равновесного модуля высокомодульности. Наблюдается линейная зависимость, причем максимальные значения обоих параметров приходятся на наиболее плотную сетку с эквимольным соотношением реагентов. Если в соответствии с существующим в литературе положением [9, 10] положить, что  $G_\infty$  пропорционален числу эффективных связей в сетчатом полимере, то зависимость, приведенная на рис. 3, свидетельствует о корреляции между числом эффективных цепей в полимере и его прочностью в области высокомодульности.

Можно считать, что в высокомодульном состоянии разрушение сетчатого полимера определяется разрывами нагруженных (эффективных) цепей и, следовательно, должна быть зависимость между значением прочности и величиной и распределением перенапряжений в сетчатой структуре. На рис. 3, б приведена зависимость  $\sigma_p$  от дисперсии перенапряженных связей в сетке. Величину дисперсии рассчитывали теоретически из функции распределения напряжений по связям. Функция распределения напряжений была определена из статистической модели, рассмотренной в [11].

При  $T_c \leq T \leq T_c + 40^\circ$  диаграмма  $\sigma - \varepsilon$  носит промежуточный характер (рис. 1, б): на участке I  $\sigma$  резко возрастает от  $\varepsilon$ , на участке II существен-

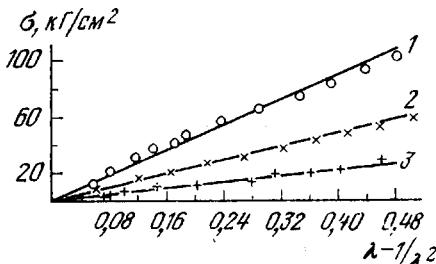


Рис. 2. Кривые  $(\sigma) - (\lambda - 1/\lambda^2)$  ( $\lambda = 1 + \varepsilon$  относительная длина) для образцов полимеров, полученных при соотношениях [реагент I]: [реагент II]=2 (230°) (1), 2,5 (200°) (2) и 3 (125°) (3); точки – экспериментальные данные, прямые проведены в соответствии с уравнением  $\sigma = G_\infty (\lambda - 1/\lambda^2)$

но меньшее. При этом наклон  $\Delta\sigma/\Delta\varepsilon$  на втором участке равен начальному наклону на диаграммах  $\sigma-\varepsilon$  при  $T > T_c + 40^\circ$ . Таким образом, процесс деформирования в данном интервале температур протекает в два этапа: вначале развивается вынужденно-эластическая деформация, а затем высокоэластическая.

По диаграммам  $\sigma-\varepsilon$  были построены температурные зависимости  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  (рис. 4). Видно, что для композиции где соотношение [реагент I]:[реагент II]

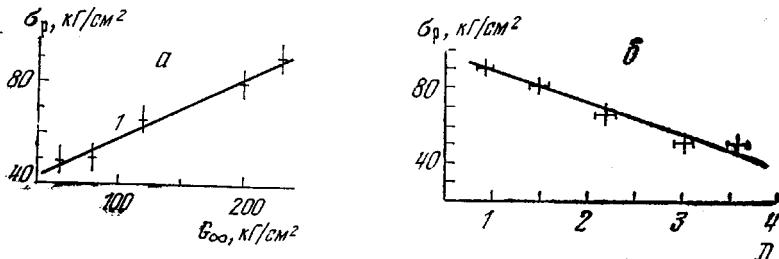


Рис. 3. Зависимость предельного значения  $\sigma_p$  в высокоэластичном состоянии от равновесного модуля (a) и от величины дисперсии  $D$  перенапряженных связей (б)

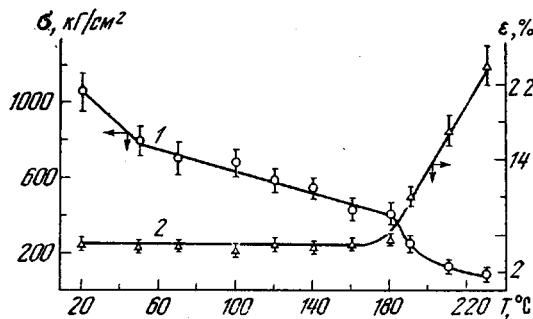


Рис. 4. Зависимость предельных величин напряжений  $\sigma_p$  (1) и деформаций  $\varepsilon_p$  (2) от температуры для соотношения [реагент I] : [реагент II] = 2

[реагент II] = 2,  $\sigma_p$  в интервале температур 20–60° резко падает, затем до 160° незначительно изменяется с температурой. В области  $T_c \approx 180^\circ$  [8]  $\sigma_p$  резко уменьшается, после чего опять слабо меняется.

Из характера изменения  $\sigma_p$  от  $T$  следует, что в стеклообразном состоянии имеются две температурные области. Деформация  $\varepsilon_p$ , при этом до  $\sim 180^\circ$  практически не зависит от температуры, а затем резко увеличивается, достигая максимальных значений в области плато высокоэластичности. Температура резкого подъема практически совпадает с  $T_c$ , определенной по положению максимума на кривой тангенса механических потерь.

Аналогичная зависимость  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  от  $T$  наблюдается и для других исследованных композиций. Следует подчеркнуть, что приведенные выше зависимости, наблюдаемые в высокоэластическом состоянии (рис. 3), не справедливы для температур  $T < T_c$ . Из этого следует, что механизм разрушения в стеклообразном состоянии, осложненный неравновесными процессами и межмолекулярными взаимодействиями, отличен от процесса разрушения в высокоэластическом состоянии.

Институт химической физики  
АН СССР  
Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22 IX 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Бабич, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Карпова, 1966.
2. O. Ishai, Polymer Engng Sci., 9, 131, 1969.
3. В. А. Тополкараев, В. Г. Ошмян, Ал. Ал. Берлин, А. Н. Зеленецкий, Э. В. Пруг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 225, 1124, 1975.
4. А. Т. Санжаровский, Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий, «Наука», 1974.
5. А. Л. Рабинович, Высокомолек. соед., 1, 998, 1959.
6. Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, Москва, Институт атомной энергии им. И. В. Курчатова, 1954.
7. И. Уорд, Механические свойства твердых полимеров, «Химия», 1975.
8. В. А. Тополкараев, Э. В. Пруг, Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, IX Всесоюзный симпозиум по реологии, Ярославль, 1976.
9. А. Л. Рабинович, Введение в механику армированных полимеров, «Наука», 1970.
10. D. Katz, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., A2, 1995, 1964.
11. В. А. Тополкараев, В. Г. Ошмян, А. В. Добродумов, А. М. Ельяшевич, Э. В. Пруг, А. Н. Зеленецкий, Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 226, 880, 1976.

---

### THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE STRENGTH AND DEFORMATION CHARACTERISTICS OF CROSSLINKED POLYMERS BASED ON EPOXY OLIGOMERS

*Topolkaraev V. A., Pavlova A. K., Startsev V. M.,  
Berlin Al. Al., Prut E. V., Zelenetsky A. N.,  
Ogarev V. A., Enikolopyan N. S.*

#### Summary

Deformation of epoxy polymers is studied in this work in the wide range of temperatures. The polymers investigated are obtained basing on diglycidol ether of resorcinol and 4,4'-diaminodiphenyl sulfone taken in different molar ratios. It is shown that in the region of glass temperatures, deformation strengthening is observed under deformation. At temperatures higher than glass temperature, the equation  $\sigma = G(\lambda - \frac{1}{\lambda^2})$ , where  $\lambda = 1 + \epsilon$ ,  $G$  is the equilibrium modulus of high elasticity, well enough describes the experimental results. A correlative relationship between the ultimate value of strength in the high-elastic state and the distribution of overstresses in the crosslinked structure is obtained.

---