

УДК 541.64 : 539.3

## О МЕХАНИЗМЕ КВАЗИПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ ГУСТОСПИЩИХ ЭПОКСИ-АМИННЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Сододышева Е.С., Олейник Э.Ф., Розенберг Б.А.,  
Андреевская Г.Д., Ениколопян Н.С.*

Исследован процесс деформации стеклообразного густоспичтого сетчатого полимера, полученного из диглицидилового эфира резорцина и 2,6-диаминопиридинина в области предела текучести. Построены диаграммы  $\sigma-\varepsilon$  растяжения и сжатия в области температур 22–100° и скоростей деформирования  $\dot{\varepsilon} \approx 10^{-3}-10^0 \text{ мин}^{-1}$ . Экспериментальные данные обрабатывались в терминах термофлуктуационного процесса течения, на характеристики которого влияет приложенное напряжение (теория Александрова – Эйринга). Получены микроскопические характеристики процесса деформирования вблизи  $\sigma_t$ : энергия активации  $\Delta E_0$  и сдвиговой объем активации  $V_{\text{дв}}$ . Значения  $V_{\text{дв}}$  составляют 3000–3900  $\text{Å}^3$  и сравнительно малы по отношению к линейным полимерным стеклам, а энергии активации  $\Delta E_0 = 51-71 \text{ ккал/моль}$ . Величины  $\Delta E_0$  оказались больше значений энергии активации сегментальных движений для исследованного сетчатого полимера. Показано, что за деформацию вблизи  $\sigma_t$  ответственны только крупномасштабные движения. Все результаты объяснены в рамках гипотезы о движении «дырок» – дефектов упаковки рассматриваемого полимера.

Несмотря на то что стеклообразные эпоксидные сетчатые полимеры являются весьма распространенным классом соединений, используемых для создания материалов конструкционного назначения, например армированных волокнами композитов [1], причины, определяющие характерные особенности их механического поведения, а также природа процессов деформирования на микроуровне остаются невыясненными. В литературе имеются работы, посвященные исследованию механизмов деформирования стеклообразных полимеров [2–4], однако все они ограничены линейными полимерами, и исследования подобного рода на густоспичтых сетчатых системах нам неизвестны.

В настоящей работе изучено деформирование густоспичтых сеток, полученных при отверждении диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) ароматическим амином – 2,6-диаминопиридином (ДАП). В результате реакции образуются аморфные (рентгенографически) сетчатые полимеры с концентрацией химических сшивок в единице объема  $n \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , густой сеткой водородных связей [5], высоким коэффициентом молекулярной упаковки [6] и температурами стеклования  $T_c \approx 130-145^\circ$  ( $v_{\text{эф}} \approx 10^{-2} \text{ г/}$ ).

Поскольку в цепочках между химическими сшивками (атомами  $N$  – диамина) содержится лишь 11 скелетных атомов, то исследуемые полимеры относятся к классу микросеток [7]. Тем не менее при механическом нагружении этих полимеров в стеклообразном состоянии и при умеренных скоростях деформирования на диаграммах растяжения ( $\sigma-\varepsilon$ , 22°) появляется явно выраженный максимум  $\sigma$ , [8], который обусловлен, очевидно, процессами течения [3]. Так как деформации, рассматриваемые в настоящей работе, полностью обратимы (при нагревании полимерных образцов), для обозначения их нами принят термин квазипластические.

Как в линейных полимерах [9], деформирование исследуемых микросеток развивается неоднородно. Уже при напряжениях заметно меньших  $\sigma_t$  (обычно вблизи предела пропорциональности) в образце появляются отчетливо видимые в микроскопе полосы сдвига.

Хорошо известно, что для густосетчатых полимеров ползучесть (крип) не может реализоваться без разрывов химических связей. Ранее было показано, что остаточные деформации пренебрежимо малы для густосетчатых полимеров [10], поэтому деформационные процессы, протекающие в рассматриваемых системах вблизи  $\sigma_t$ , отличаются от пластического течения в металлах своей обратимостью. Однако формально появление предела текучести на диаграммах  $\sigma - \epsilon$  указывает на существование процесса течения (yielding), для изучения природы которого мы поставили настоящую работу.

**Метод анализа экспериментальных результатов.** В современной литературе широкое распространение получил подход к механизму деформаций как кинетическому термофлуктуационному процессу, энергия активации которого понижается в результате приложенного к образцу напряжения. Этот подход для полимеров развит в работах Александрова и Эйринга [11–13], а также широко распространен при анализе пластичности металлов и ионных кристаллов [14]. Для полимеров он находит применение при изучении крипа, релаксаций напряжений и температурно-скоростного поведения предела вынужденной эластичности при растяжении и сжатии [3, 4, 13].

Формальным основанием при рассмотрении этих явлений в рамках термофлуктуационного подхода служит довольно распространенный факт существования для стеклообразных полимеров (в достаточно широком интервале температур и скоростей деформирования) прямолинейной зависимости между скоростью деформации и пределом текучести (вынужденной эластичности) [4, 15, 16]. Такие же зависимости наблюдаются для ряда сетчатых полимеров [17, 18] и для исследуемой в настоящей работе системы. Если принять, что скорость деформирования  $\dot{\epsilon}$  обратно пропорциональна времени релаксации, то из рассмотрения термофлуктуационного уравнения легко получить линейную зависимость между  $\sigma_t$  и  $\lg \dot{\epsilon}$  [4], т. е. экспериментальное существование таких зависимостей позволяет использовать термофлуктуационный подход с учетом механических напряжений при изучении квазипластического течения.

Для количественного описания деформирования воспользуемся уравнением [12, 13, 19]

$$\dot{\epsilon} = A_0 \exp \left( -\frac{\Delta E_0}{kT} \right) \operatorname{Sh} \frac{W(\tau)}{kT}, \quad (1)$$

где  $\Delta E_0$  – эффективная энергия активации процесса пластической деформации при нулевом напряжении, а  $W(\tau)$  – работа, совершаемая сдвиговым напряжением  $\tau_{\text{эфф}}^{\text{сдв}}$ . Работу  $W(\tau)$ , совершаемую эффективным сдвиговым напряжением  $\tau_{\text{эфф}}^{\text{сдв}}$ , действующим в образце, можно представить в виде

$$W = \frac{1}{2} V_{\text{сдв}} \tau_{\text{эфф}}^{\text{сдв}}, \quad (2)$$

где  $V_{\text{сдв}}$  – активационный сдвиговой объем,  $V_{\text{сдв}} = - \left( \frac{\partial \Delta E_0}{\partial \tau} \right)_{\text{т. структура}}$

При деформации чистого сдвига  $V_{\text{сдв}}$  равен произведению площадки  $S$  элементарного фрагмента тела, участвующего в деформации пластического течения на его перемещение  $b$ , т. е.  $V_{\text{сдв}} = S \cdot b$  [14]. Таким образом, эффективная энергия активации  $\Delta E_0$  и активационный объем  $V_{\text{сдв}}$  являются характеристиками молекулярных перегруппировок деформируемого тела в каждом элементарном акте деформации [13].

Известно, что при высоких уровнях действующих напряжений и низких температурах процессами «обратного переброса» молекулярных фрагментов течения через энергетический барьер  $\Delta E_0$  можно пренебречь, и тогда уравнение (1) примет вид

$$\dot{\epsilon} = A_0 \exp \left( - \frac{\Delta E_0 - \frac{1}{2} V_{\text{сдв}} \tau_{\text{эфф}}^{\text{сдв}}}{kT} \right) \quad (3)$$

Используя критерий текучести Кулона – Навье [3, 20], который хорошо описывает зависимость  $\sigma_t$  в полимерах от гидростатического давления или шаровой ком-

поненты тензора напряжений, Бреди и Йех [21] модифицировали уравнение (3), введя в него нормальное напряжение  $\sigma_n$ , действующее перпендикулярно плоскости сдвига, и коэффициент внутреннего трения  $\tau_{\phi} = \tau_{kp} - \sigma_n \operatorname{tg} \Phi$ , где  $\operatorname{tg} \Phi$  – коэффициент внутреннего трения и  $\tau_{kp}$  – критическое сдвиговое напряжение. В результате выражение (3) в модифицированной форме приобрело вид

$$\dot{\epsilon} = A_0 \exp - \left( \frac{\Delta E_0}{kT} - \frac{\sigma_t V_{\text{сдв}}}{4kT} \left\{ \sin \left( \frac{\pi}{2} - \Phi \right) - \left[ 1 - \cos \left( \frac{\pi}{2} - \Phi \right) \right] \operatorname{tg} \Phi \right\} \right), \quad (4)$$

где  $\Phi$  – угол внутреннего трения,  $\sigma_t$  – предел текучести.

Уравнение (4) являлось основным для обработки экспериментальных данных, полученных в настоящей работе. Это же уравнение Бреди и Йех использовали для анализа деформаций и процесса холодного течения ряда линейных полимеров [22].

Из уравнения (4) вытекает, что наклоны зависимостей  $\lg \dot{\epsilon}$  от  $\sigma_t$  дают сдвиговой активационный объем  $V_{\text{сдв}}$ , а по наклону зависимостей  $\sigma/T$  от  $1/T$  с использованием полученных значений  $V_{\text{сдв}}$  можно рассчитать величину  $\Delta E_0$ .

Образцы для механических испытаний на растяжение в виде ганттелей (ГОСТ 1162-68, тип 51) с диаметром и длиной рабочей части  $d=5 \text{ мм}$  и  $l=40 \text{ мм}$  соответственно готовили в форме с тефлоновыми вкладышами. Смесь ДГЭР и ДАП в стехиометрическом соотношении, расплавленную при температуре  $60^\circ$ , после вакуумирования заливали в формы. Отверждение проводили в атмосфере сухого аргона в ступенчатом температурном режиме:  $80^\circ, 4 \text{ час}; 100^\circ, 4 \text{ час}$ . Глубина реакции отверждения  $\alpha$ , измеренная калориметрически и по ИК-спектрам (по расходу эпоксидных групп), достигала максимума ( $\alpha=0,91-0,93$ ) [23] и оставалась практически неизменной при всех дальнейших термических обработках.

Отверженные образцы помещали в защищенные ампулы, заполненные сухим аргоном и подвергали последующей термообработке двух видов – отжигу и закалке. Отжиг: нагревание образцов до  $160-170^\circ$ , выдержка при этой температуре 5 мин и дальнейшее медленное охлаждение со скоростью 10 град/час до комнатной температуры (в атмосфере аргона). Закалка: нагревание как в первом случае и быстрое охлаждение (опускали ампулу с образцами в холодную воду при  $5-10^\circ$ ). Ранее нами было показано, что термообработка ведет к заметному изменению вида диаграмм растяжения и предельных механических характеристик полимера в стеклообразном состоянии [6]. Механические испытания при растяжении проводили на машине РМ-250 в интервале скоростей деформирования  $0,1-160 \text{ \% /мин}$  ( $10^{-3}-10^0 \text{ мин}^{-1}$ ), которые определяли по перемещению захватов с образцами. Испытания на растяжение проводили в термокамере при температурах  $22-100^\circ$ , на сжатие – при комнатной температуре на образцах в виде цилиндров с  $d=5 \text{ мм}$  и  $l=10 \text{ мм}$  и  $\dot{\epsilon} = 0,1-15 \text{ \% /мин}$ , ( $10^{-3}-10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ ). Для построения диаграмм растяжения и сжатия использовали истинные значения напряжений, полученные с учетом изменений площади поперечного сечения образцов при деформировании с пересчетом по формуле  $\sigma_{\text{ист}} = \sigma_0 (1 \pm \varepsilon)$  [20], где  $\sigma$  – инженерное напряжение,  $\varepsilon$  – текущая деформация (знаки «+» и «-» соответствуют растяжению и сжатию).

На рис. 1 приведены диаграммы растяжения  $\sigma_{\text{ист}}-\dot{\epsilon}$  отожженных и закаленных образцов соответственно при  $22-100^\circ$  и скорости испытания  $\dot{\epsilon} \approx 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ . Каждая кривая на диаграммах представляет собой результат усреднения по семи–восьми образцам. На рис. 2 приведены зависимости пределов текучести  $\sigma_t^{\text{ист}}$  от температуры для трех скоростей деформирования, а на рис. 3 – полулогарифмические зависимости  $\sigma_t^{\text{ист}}$  от скорости деформирования  $\lg \dot{\epsilon}$  при различных температурах. Экспериментальные точки на рис. 2 и 3 хорошо укладываются на прямые, что позволяет считать (по крайней мере формально), что уравнение Эйринга (3) выполняется для этой системы. Из наклона прямых рис. 3 при каждой температуре можно определить сдвиговой объем активации  $V_{\text{сдв}}$ , однако для этого необходимо знать величину члена, связанного с углом внутреннего трения в фигурных скобках уравнения (4). Одним из распространенных приемов определения угла внутреннего трения  $\Phi$  является построение касательных к кругам Мора на максимальных растягивающих и сжимающих напряжениях. Известно, что эта касательная наклонена к горизонту под углом  $\Phi$  [22]. В табл. 1 приведены значения максимальных напряжений растяжения и сжатия при разных скоростях деформирования ( $T=22^\circ$ ) для полимера ДГЭР – ДАП. Из таблицы видно, что в отожженных образцах максимальные напряжения растяжения и сжатия практически совпадают. Для закаленных образцов различие  $\sigma_t^p$  и  $\sigma_t^{c*}$  несколько большее, но и оно не-

значительно. Построение кругом Мора и касательных к ним привело к значениям  $\Phi \leq 1^\circ$  и величине члена, включающего комбинацию тригонометрических функций в уравнении (4), очень близкой к единице. Это означает, что квазипластическое течение сетчатого полимера при одноосном нагружении происходит практически в направлении максимальных касательных напряжений  $\tau_{\max}$ , т. е. под углом  $45^\circ$  к оси растяжения\*. Сам по себе факт равенства максимальных напряжений при растяжении и сжатии (т. е.  $\operatorname{tg} \Phi = 0$ ) заслуживает серьезного внимания, поскольку это явление, насколько нам известно, ранее не наблюдалось для аморфных полимеров. Детальное выяснение физических основ такого необычного

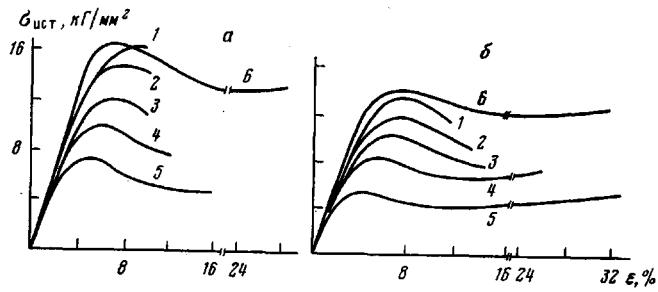


Рис. 1. Диаграммы  $\sigma_{\text{ист}} - \varepsilon$  (растяжение (1–5) и сжатие (6)) отожженных (а) и закаленных (б) образцов ДГЭР–ДАП (1 : 1) при  $\dot{\varepsilon} \approx 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$  и температурах 22 (1, 6), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100° (5)

поведения полимеров пока впереди. Сегодня следует лишь отметить, что такое явление, по-видимому, связано с высокими коэффициентами молекулярной упаковки исследуемых полимеров [6]. Наблюдаемый факт означает также, что шаровая компонента тензора напряжений не оказывает влияния на деформационное поведение вблизи  $\sigma_t$  рассматриваемого полимера, что отличает этот объект от известных линейных стеклообразных систем [3, 19, 22].

Из наклона прямых на рис. 3 были вычислены объемы активации  $V_{\text{сдв}}$ . Для отожженных образцов (рис. 3, а) значения  $V_{\text{сдв}}$  при растяжении ме-

Таблица 1

Истинные напряжения  $\sigma_t$  для отожженных и закаленных образцов ДГЭР – ДАП

| $\dot{\varepsilon}, \text{мин}^{-1}$ | $\sigma_t$ при $22^\circ, \text{кг}/\text{мм}^2$ |        |            |        |
|--------------------------------------|--|--------|------------|--------|
|                                      | отожженные                                       |        | закаленные |        |
|                                      | растяжение                                       | сжатие | растяжение | сжатие |
| $10^{-1}$                            | 17,0   | 17,3   | 14,2       | 15,1   |
| $10^{-2}$                            | 16,0   | 16,2   | 13,2       | 13,9   |
| $10^{-3}$                            | 15,0   | 15,1   | 12,2       | 12,9   |

нялись от 3000 до  $3940 \text{ \AA}^3$  при температурах  $100-22^\circ$  соответственно, а для сжатия он оказался равным  $3490 \text{ \AA}^3$  (при комнатной температуре). Для закаленных образцов сдвиговой объем при растяжении менялся от  $3200 \text{ \AA}^3$  при  $100^\circ$  до  $3630 \text{ \AA}^3$  при  $22^\circ$ , а при сжатии (при  $T=22^\circ$ ) он составил  $3260 \text{ \AA}^3$ . Используя эти значения  $V_{\text{сдв}}$ , из наклонов прямых рис. 4 были вычислены величины  $\Delta E_0$ , которые оказались равными 51–71 ккал/моль для отожженных образцов и 52–59 ккал/моль для закаленных. Все значения  $V_{\text{сдв}}$  и  $\Delta E_0$  для разных скоростей деформирования и различных термических предысторий представлены в табл. 2.

\* Данные получены С. А. Артеменко и Л. К. Пахомовой.

Рассмотрим приведенные в табл. 2 параметры процесса квазипластических деформаций сетчатого полимера.

Физическая интерпретация параметра  $V_{\text{сдв}}$  обычно ведется в двух направлениях. В случае веществ с хорошо организованной кристаллической структурой  $V_{\text{сдв}}$  представляют как объем элемента деформируемого материала, в котором произошел элементарный акт пластической деформации. Этот объем возникает из движения дислокации, площади  $S$  и перемещения этой элементарной «площадки» на некоторое расстояние  $b$  в условиях действия сдвигового напряжения  $\tau_{\text{сдв}}$  [13, 14, 20]. Для кристаллических тел  $b$  является вектором Бюргерса движущейся дислокации.

Для аморфных тел, в том числе и полимеров, принята совершенно иная концепция. В этом случае  $V_{\text{сдв}}$  рассматривают как приращение объема,

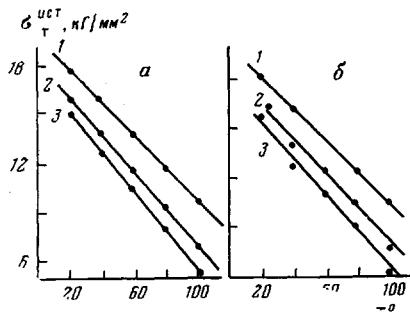


Рис. 2

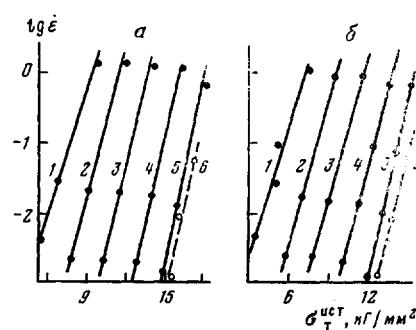


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $\sigma_t^{\text{ист}}$  от температуры испытаний для отожженных (а) и закаленных (б) образцов при  $\dot{\varepsilon}=1$  (1),  $10^{-2}$  (2) и  $10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  (3)

Рис. 3. Зависимость  $\sigma_t^{\text{ист}}$  от скорости деформирования  $\lg \dot{\varepsilon}$  для отожженных (а) и закаленных (б) образцов. 1–5 – растяжение при температурах 100 (1), 80 (2), 60 (3), 40 (4) и  $22^\circ$  (5). 6 – сжатие при  $22^\circ$

необходимого для реализации в теле движений молекулярных фрагментов того масштаба, который достаточен для макроскопического проявления пластической деформации [13, 20, 22, 24]. Для аморфных полимеров  $V_{\text{сдв}}$  отождествляют с избыточным свободным объемом  $\Delta V$ , (по-видимому, флуктуационной природы [3]), который появляется при деформировании.

Таблица 2

Сдвиговые объемы и энергии активации пластической деформации сетчатого стеклообразного полимера ДГЭР – ДАП

| Образец    | $\dot{\varepsilon}, \text{мин}^{-1}$ | Температура испытания, $^\circ\text{C}$ | $V_{\text{сдв}}, \text{А}^3$ | $\Delta E_0, \text{ккал/моль}$ |
|------------|--------------------------------------|---|------------------------------|--------------------------------|
| Отожженный | $10^0$ – $10^{-3}$<br>(растяжение)   | 100                                     | 3000                         | 51–54                          |
|            |                                      | 80                                      | 3360                         | –                              |
|            |                                      | 60                                      | 3625                         | 62–67                          |
|            |                                      | 40                                      | 3610                         | –                              |
|            |                                      | 22                                      | 3940                         | 68–71                          |
| Отожженный | $10^{-1}$ – $10^{-3}$<br>(сжатие)    | 22                                      | 3490                         | –                              |
| Закаленный | $10^0$ – $10^{-3}$<br>(растяжение)   | 100                                     | 3200                         | 52                             |
|            |                                      | 80                                      | 3300                         | –                              |
|            |                                      | 60                                      | 3380                         | 55                             |
|            |                                      | 40                                      | 3510                         | –                              |
|            |                                      | 22                                      | 3630                         | 59                             |
| Закаленный | $10^{-1}$ – $10^{-3}$<br>(сжатие)    | 22                                      | 3260                         | –                              |

Обычно коэффициент Пуассона в таких телах  $\nu < 0,5$ , и для эпоксидных сетчатых полимеров он равен 0,35–0,37 [25]. В тот момент, когда величина  $\Delta V_f$  в полимере становится достаточной для появления сегментальной подвижности (или других типов средне- и крупномасштабной молекуллярной подвижности), полимер испытывает макроскопически регистрируемую пластическую деформацию (yielding).

Эти два различных подхода к интерпретации  $V_{\text{сдв}}$ , по сути дела, отражают физически различные механизмы пластичности твердых тел. В кристаллических телах существуют и движутся дислокации и это движение (скольжение) практически не требует (или почти не требует) дополнительного свободного объема [13, 14].

В аморфных телах, в свою очередь, пропадает физическая основа для решеточной дислокационной модели и исследователь теряет возможность

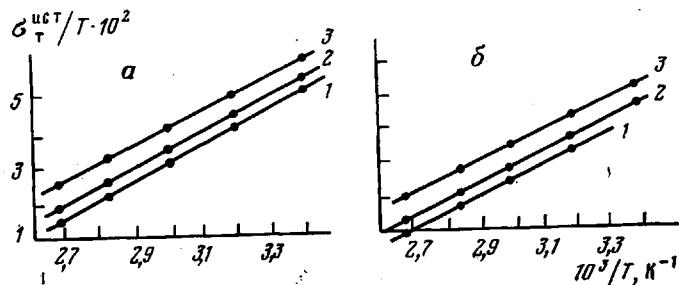


Рис. 4. Зависимости  $\sigma_{\text{т}}^{\text{ист}}/T \cdot 10^2$  от  $1/T$  для отожженных (а) и закаленных образцов (б) при  $\dot{\varepsilon} = 1$  (1),  $10^{-2}$  (2) и  $10^{-3}$  (3)  $\text{мин}^{-1}$

экспериментального наблюдения дислокаций. Поэтому представления о явлениях, происходящих в микрообластях аморфных тел при пластическом течении, носят качественный (в лучшем случае полукачественный) характер и в своей основе опираются на физическую картину кинетических явлений, происходящих при стекловании, где представления о свободном объеме являются узловыми [3, 20, 26]. Согласно этим представлениям, образование  $\Delta V_f$  при деформировании аморфных стеклообразных полимеров является лимитирующей стадией пластического течения. Легко представить, что в аморфно-кристаллических полимерах могут реализоваться оба рассмотренных механизма пластичности.

Однако полученные в настоящей работе результаты (табл. 1) показывают, что стеклообразный полимер ДГЭР – ДАП при деформировании ведет себя отлично от описанных в литературе линейных полимеров. Отличие состоит в том, что гидростатическая компонента тензора напряжений не влияет на характер квазипластического течения. Это значит, что появление нового свободного объема не лимитирует процесс течения, т. е. механизм пластической деформации таких объектов с точки зрения объема активации ближе к таковому в металлах. Это обстоятельство заставляет предположить, что при квазипластическом течении рассматриваемых микросеток происходит движение каких-то локальных областей, уже имеющихся в полимере до начала его деформирования. При нагружении полимера они начинают двигаться под действием  $\tau_{\text{аф}}$ , причем повышение уровня напряжений вовлекает все большее число таких локальных элементов в процесс течения (без увеличения их суммарного объема). При достижении напряжения  $\sigma_{\text{т}}$  (или точнее  $\tau_{\text{т}}$ ) компонента скорости движения таких локальных объемов вдоль оси нагружения становится равной макроскопической скорости деформирования, что проявляется на диаграмме в виде максимума. Элементами полимерного тела, участвующими в процессе течения, могут быть «дырки» [27], всегда присутствующие в стеклообразном полимере. Кроме того, исследуемые в настоящей работе микросетки

более склонны к образованию дырок по сравнению с любыми линейными полимерными стеклами, поскольку сетки упакованы лучше последних [6] и, естественно, могут реализовать плотную упаковку лишь за счет появления дырок.

В соответствии с этой гипотезой измеряемый в настоящей работе  $V_{\text{сдв}}$  должен быть прямо связан с объемом движущихся дырок, а именно равен среднему объему  $\bar{V}_d$  такой дырки при  $\varepsilon = \varepsilon_t$  или пропорционален  $\bar{V}_d$ , если в элементарный акт течения вовлекается более одной дырки. Таким образом, дырки, имеющиеся в полимерном теле, в некотором роде аналогичны дислокациям в кристаллических телах. Дислокационные модели текучести полимерных стекол имеются в литературе [24, 28], а Боуден и Раха предложили теорию [24, 29], в которой  $\sigma_t$  интерпретируется как напряжение, необходимое для образования дислокационной петли в полимерном теле (не исключено, что петля возникает из дырок, образующих при движении необходимую для такой петли конфигурацию). В последнее время теоретическая концепция дислокаций успешно распространена на аморфные тела [30].

Рассмотрим величины  $V_{\text{сдв}}$ , приведенные в табл. 2. Для отожженных образцов  $V_{\text{сдв}}$  меняется от 3000 до  $3940 \text{ \AA}^3$ , что соответствует средним размерам сферических дырок от  $\bar{v} = 18,2 - 20 \text{ \AA}$ . Для закаленных образцов  $V_{\text{сдв}} = 3200 - 3600 \text{ \AA}^3$ , что дает  $\bar{v} = 18,5 - 18,8 \text{ \AA}$ . Объемы  $V_{\text{сдв}}$  при сжатии совпадают с объемами при растяжении, что соответствует рассматриваемой модели. Интересно, что средний размер дырок близок к размеру молекулярного фрагмента сетки, включающего одну цепь ДГЭР и ДАП. Изменения  $V_{\text{сдв}}$  с температурой весьма незначительны, что характерно для стеклообразного состояния, в котором внутри исследуемого температурного интервала не наблюдается никаких температурных переходов [6]. Имеющиеся изменения, по-видимому, обусловлены тепловым расширением образца [27]. Несколько меньшие значения  $V_{\text{сдв}}$  для закаленных образцов, очевидно, обусловлены большим содержанием в них дырок малого размера, которые и придают образцу повышенную пластичность. Так, маленькие дырки начинают двигаться при пониженных напряжениях (более низкие значения предела пропорциональности [6]), и максимум на диаграммах  $\sigma - \varepsilon$  должен достигаться при меньших значениях  $\sigma_t$ . Это соответствует полученным экспериментальным результатам. Закаленные образцы разрушаются при гораздо больших  $\varepsilon_p$ , чем отожженные. Это также может быть связано с размером подвижных дырок, так как идущие параллельно квазипластическим деформациям процессы разрушения [4] имеют меньшую скорость при меньших напряжениях. Сейчас не совсем ясно, почему величины  $V_{\text{сдв}}$  для закаленных и отожженных образцов практически сравниваются при  $T > 80^\circ$ . По-видимому, это как-то связано с диффузией дырок, протекающей с заметными скоростями при  $80^\circ$ , и процессами их слияния.

В литературе [22] найдена эмпирическая корреляция между  $V_{\text{сдв}}$  и объемом мономерного звена линейных полимеров. Так, отношение  $V_{\text{сдв}}/V_m$  для атактического ПС равно 17–40, для поликарбоната – 30 и полиметилметакрилата – 10–20. Для сетки ДГЭР – ДАП (1 : 1) путем расчета получено:  $V_m = 413 \text{ \AA}^3$  и отношение  $V_{\text{сдв}}/V_m = 8 - 9$ . Это отношение существенно меньше, чем для линейных полимеров, что так же указывает на некоторые особенности структуры микросеток.

Гипотеза о роли дырок при квазипластическом течении микросеток может рассматриваться сейчас лишь как одно из возможных грубых предположений и требует серьезных дальнейших исследований. Однако она удачно объясняет все имеющиеся экспериментальные данные. Исследования, проведенные нами на других микросетках, заставляют предположить, что важную роль в формировании физико-механических свойств может играть распределение дырок по размерам (энергиям) и их взаимное влияние.

Значение энергии активации  $\Delta E_0$ , вычисленные из наклонов прямых на рис. 4, приведены в табл. 2 для различных температур и скоростей деформирования. Все точки хорошо укладываются на прямые, что свидетельствует об отсутствии перестроек структуры полимера во всем исследованном температурном интервале. Это подтверждается изучением молекулярных движений таких сеток [6].

Для линейных полимеров  $\Delta E_0$  часто меняется с температурой, что интерпретируется как участие различных типов молекулярных движений в пластическом течении [22]. В случае сетки ДГЭР – ДАП квазипластическое течение в точке  $\varepsilon_t$ , вероятно, определяется только одним видом молекулярных движений. Диэлектрическими измерениями энергий активации сегментальных движений в такой сетке [6] ( $v_{\alpha} \approx 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) получено значение  $\Delta E_0 \leq 40 \text{ ккал/моль}$ , т. е. значительно меньшее, чем в настоящей работе. Это заставляет предположить, что в квазипластическом течении микросеток участвуют фрагменты, большие чем сегменты, ответственные за размягчение образца вблизи  $T_c$ . Такими фрагментами могут быть дырки. Существенно, что полученные значения  $\Delta E_0$  пропорциональны  $V_{\text{сдв}}$ , который, по-видимому, связан, как обсуждалось выше, с размерами дырок. Ясно также, что вклад мелкомасштабных движений в данном случае несуществен (не лимитирует процесс).

Довольно большие значения  $\Delta E_0$  (табл. 2) могут навести на мысль о разрывах химических связей как лимитирующей стадии процесса. Однако в этом случае следует ожидать увеличения свободного объема образца при течении, что противоречит полученным результатам (равенство  $\sigma_t$  и  $V_{\text{сдв}}$  при растяжении и сжатии).

Возможно, большие величины  $\Delta E_0$  обусловлены температурной зависимостью барьера [27], однако оценки (считая зависимость  $\Delta E_0$  от температуры линейной) показывают, что эта зависимость для хорошего совпадения с экспериментальными результатами должна быть слишком сильной. Отсутствие релаксационных переходов внутри рассматриваемой температурной области также заставляет отказаться от этой причины [4]. По-видимому, следует предположить, что процесс квазипластической деформации лимитируется перестройкой межмолекулярных связей в полимере [4], количество которых в среднем элементарном объеме, участвующем в течении, достаточно велико. Безусловно, существенный вклад в этот барьер должны вносить водородные связи, которые образуют густую физическую сетку в исследуемой системе [5, 6].

Полученные результаты показывают, что процесс деформирования густосплитых сеток в стеклообразном состоянии имеет ряд особенностей по сравнению с линейными полимерными стеклами. Эти характерные черты несомненно связаны с особенностями структуры таких систем [6]. Гипотеза о роли дырок, в которых концентрируется флуктуационный свободный объем полимера, позволяет объяснить многие черты их деформирования. Однако углубление в механизм процесса требует дальнейших исследований.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
13 VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Proc. I International Conference on Composite Materials, Geneva, 1975; Proc. II International Conference on composite Materials, Toronto, 1978.
2. A. A. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.
3. The Physics of Glassy Polymers, ed. R. N. Haward, London, 1973.
4. B. A. Степанов, Механика полимеров, 1975, 95.
5. Л. В. Владимиров, А. Н. Зеленецкий, Э. Ф. Олейник, Высокомолек. соед., A19, 2104, 1977.
6. Б. А. Розенберг, Э. Ф. Олейник, В. И. Иржак, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 23, 272, 1978.
7. Г. М. Бартеньев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976, стр. 24.

8. С. А. Артеменко, Э. Ф. Прут, Э. Ф. Олейник, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 245, 1139, 1979.
  9. Е. Бауэр, Доклады международного симпозиума по макромолекулярной химии, Ташкент, 1979, № 5, стр. 30.
  10. А. Л. Рабинович, Введение в механику армированных полимеров, «Наука», 1970, стр. 72.
  11. А. П. Александров, Труды I и II Конференций по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1945, стр. 49.
  12. С. Глестон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 461.
  13. А. С. Krausz, H. Eyring, Deformation Kynetics, New York — London — Sydnay — Toronto, 1975.
  14. Микропластичность, под ред. О. Н. Теминова, «Металлургия», 1972.
  15. Ю. С. Лазуркин, Л. Р. Фогельсон, Ж. техн. физики, 21, 267, 1951.
  16. R. E. Robertson, Appl. Polymer Simp., 7, 201, 1968.
  17. А. Д. Бернацкий, А. А. Никишин, А. Л. Рабинович, Э. П. Донцова, Е. Э. Зборовская, В. И. Николайчик, Физикохимия и механика ориентированных стеклопластиков, «Наука», 1967, стр. 129.
  18. K. Ito, Trans. Soc. Rheol., 15, 389, 1971.
  19. С. П. Айнбinder, К. И. Алжене, Э. А. Тюнина, М. Г. Лаки, Свойства полимеров при высоких давлениях, «Химия», 1973, стр. 76.
  20. И. Уорд, Механические свойства твердых полимеров, «Химия», 1975.
  21. T. E. Brady, G. S. Y. Yeh, J. Appl. Phys., 42, 4622, 1971.
  22. T. E. Brady, G. S. Y. Yeh, J. Macromolec. Sci., B139, 159, 1974.
  23. В. А. Тополкараев, В. Г. Ошмян, А. А. Берлин, А. Н. Зеленецкий, Э. В. Прут, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 225, 1124, 1975.
  24. P. B. Bowden, В кн. The Physics of Glassy Polymers, ed. R. Haward, London, 1973, p. 279.
  25. В. А. Поляков, А. Г. Федоренко, Ю. А. Горбаткина, Физикохимия и механика ориентированных стеклопластиков, «Наука», 1967, стр. 129.
  26. Ю. С. Липатов, Успехи химии, 247, 333, 1978.
  27. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, «Наука», 1975.
  28. A. S. Argon, Philos. mag., 28, 839, 1973.
  29. P. B. Bowden, S. Raha, Philos. mag., 22, 463, 1970.
  30. Y. Y. Gilman, J. Appl. Phys., 46, 1625, 1975.
- 

## ON THE MECHANISM OF QUASI-PLASTIC DEFORMATIONS OF DENSE-CROSSLINKED EPOXY NETWORK POLYMERS

*Solodysheva Ye. S., Oleinik E. F., Rozenberg B. A.,  
Andreyevskaya G. D., Yenikolopyan N. S.*

### Summary

Within region close to yield point the deformation of glasslike dense-crosslinked network polymer produced from diglicidilic ether of resorcinol and 2,6-diaminopyridine, has been studied. The plots  $\sigma - \varepsilon$  were built for elongation and compression within the range of temperature 22–100° and of strain rates  $\dot{\varepsilon} \approx 10^{-3} - 10^0 \text{ min}^{-1}$ . The experimental data were treated in terms of the thermofluctuation flow which characteristics are influenced by applied stress (the Aleksandrov's – Eiring's theory). Close to  $\sigma_y$  the microscopic characteristics of the deformation process, such as activation energy  $\Delta E_0$  and shear activation volume  $V_s$ , were obtained. The values of  $V_s$  being equal 3000–3900  $\text{Å}^3$ , are comparatively small in relation to linear polymeric glasses and the values of activation energy  $\Delta E_0 = 51 - 71 \text{ kcal/mole}$ . The magnitudes  $\Delta E_0$  were more than the activation energy of segmental motions for the network polymer under study. It was shown that only the large-scale motions are responsible for the deformation close to  $\sigma_y$ . The all results were explained within the frameworks of the hypothesis of motions of «holes» — packing defects of the polymer under consideration.