ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1994, том 36, № 3, с. 402 - 406

УДК 541.64:535.5:539.3

ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКОЙ РАЗНОСТИ ХОДА ОТ УПРУГОЙ И ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ДЛЯ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1994 г. Б. М. Зуев, Н. М. Саяхова, О. С. Архиреев, Э. Ф. Губанов

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук
420083 Казань, ул. Ак. Арбузова, 8

Поступила в редакцию 10.02.93 г.

Исследована зависимость оптической разности хода от упругой и высокоэластической деформации для сетчатых полимеров на этапах нагружение–прямая ползучесть и разгрузка–обратная ползучесть, а также в области высокоэластичности при охлаждении нагруженного образца. Двойное лучепреломление независимо от условий испытания полимера является линейной функцией его деформации. Линейность связи между разностью хода и деформацией позволяет рассматривать многие физические свойства полимеров как функцию не деформации, а разности хода. Преимущество предложенного экспериментального приема проиллюстрировано примером определения величин внутренней энергии и энтропии на единицу деформации для напряженных полимеров с различной густотой сетки.

Для плоского напряженного состояния взаимосвязь между оптической разностью хода и деформацией полимера представляется выражением [1]

$$\delta = C_\varepsilon^0(e_1 - e_2) + C_\varepsilon^*(\varepsilon_1 - \varepsilon_2). \qquad (1)$$

Здесь δ – разность хода[1], $(e_1 - e_2)$ и $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ – разности главных упругих и высокоэластических деформаций, а C_ε^0 и C_ε^* – оптическая чувствительность по деформации (**ОЧД**) соответствующих компонент деформации. Помимо теоретического интереса зависимость (1) полезна тем, что дает возможность в исследованиях механических свойств и структуры полимера привлечь данные об анизотропии поляризуемости вещества. Однако в настоящее время еще не накоплено достаточных данных, позволяющих выяснить характер этой зависимости в вязкоупругой области на этапах нагружение–прямая ползучесть–разгрузка–обратная ползучесть, а также в области высокоэластичности в процессе охлаждения нагруженного образца. Изучению этих вопросов посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили полимер (**ЭД-ТАМ**) на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 (ГОСТ-10587), отвержденный 6% триэтаноламина (n_D^{20} = 1.4852, d_4^{20} = 1.1242, $T_{пл}$ = 21°C, $T_{кип}$ = 277 - 278/150 мм) и густосетчатая система, полученная полимеризацией диаллилового эфира изофталевой кислоты (n_D^{20} = 1.5248, d_4^{20} = 1.1238, бромное число 130) в присутствии 2% перекиси третичного бутила (**ПДИФ**). Мономеры отверждали во фторопластовых ампулах в атмосфере аргона по ступенчатому температурно-временному режиму: 60°C – 24 ч, 80°C – 24 ч и далее через 10 до 150°C с той же выдержкой во времени. Из полученных блоков вырезали образцы в виде дисков диаметром 18 и толщиной 2 мм.

Ползучесть и фотоползучесть наблюдали в изотермических условиях ($\Delta T \pm 0.1°$) по методике [2]. Цена деления регистрирующих устройств для Δd и δ составляла соответственно 200 и 1 нм. Испытания каждого образца повторяли 2 - 3 раза и результаты измерений усредняли. Во всех опытах отклонения от среднеарифметического не превышали 5%.

Для модели в виде диска, сжатого по диаметру, уравнение (1) может быть записано следующим образом:

$$\delta = (C_\varepsilon^0 \Delta d^0/d + C_\varepsilon^* \Delta d/d)A \quad [3], \qquad (2)$$

где d – диаметр диска, δ – суммарная разность хода в его центре, Δd^0 и Δd^* – упругое и высокоэластическое смещения горизонтального диаметра диска, ν – коэффициент Пуассона, $\Delta d^0/dA = (e_1 - e_2)$ и $\Delta d^*/dA = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$, а $A = 8(1+\nu)/\pi(\nu + 0.273)$ ($A = 5$ при $\nu = 0.5$, $A = 5.5$ при $\nu = 0.35$). Таким образом, решение уравнений (1) и (2) сводится к экспериментальному определению констант материала C_ε^0 и C_ε^*.

[1] Здесь и ниже рассматривается относительная разность хода на единицу толщины образца.

Для напряженного состояния диска, сжатого по диаметру сосредоточенными силами, зависимость между δ и $\Delta d/d$ в процессах прямой (3) и обратной (4) ползучести в широком диапазоне температур и нагрузок описывается линейными уравнениями [4]

$$\delta = \delta_0 + C_\varepsilon^\infty \Delta d/d, \quad (3)$$

$$\delta = C_\varepsilon^\infty \Delta d/d. \quad (4)$$

Здесь $\Delta d = (\Delta d^0 + \Delta d^*)$ – суммарная деформация горизонтального диаметра диска, $C_\varepsilon^\infty = AC_\varepsilon^*$ – угловой коэффициент, пропорциональный высокоэластической ОЧД полимера, δ_0 – отрезок, отсекаемый на оси ординат продолжением прямой (3). Уравнения (3) и (4) удобны тем, что позволяют вычислить C_ε^∞ без разделения разности хода и деформации на упругие и ориентационные составляющие. Однако данные уравнения не содержат явной информации о фотоупругих свойствах полимера. По этой причине для определения ОЧД чисто упругой природы необходимы дополнительные измерения $\Delta d/d$ и δ, которые должны производиться при достаточно высоких скоростях деформирования образца. В том случае, когда требуется определить истинные значения C_ε^0 материала, используют другие методы исследования, например метод акустической спектроскопии [5]. При сравнительных анализах оптико-механических свойств полимеров оказывается вполне достаточным приближение, с которым определяется C_ε^0 путем "мгновенного" (но без удара) нагружения или разгружения исследуемого образца. Как показывает опыт [4], различие между ОЧД, вычисленной по данным распространения ультразвуковых колебаний и результатам измерений "мгновенной" разности хода (или деформации), выполненным через 1 - 2 с после нагружения образца, не превышает 10 - 12%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны графики зависимостей $\Delta d/d = f(t)_T$ (кривые *1*, *2*) и $\delta = \varphi(t)_T$ (кривые *1'*, *2'*), полученные при исследовании образца ЭД-ТАМ (модуль высокоэластичности E_∞ при 450 К равен 39.3 МПа) по программам нагружение–прямая ползучесть (зона I) и разгрузка–обратная ползучесть (зона II). Испытания полимера проводили при 358 К (T_c + 10°). Напряжения в образце создавались нагрузками в 12 (кривые *1* и *1'*) и 30 Н (кривые *2* и *2'*). Графики зависимости $\delta = f(\Delta d/d)$ представлены на рис. 2. Видно, что весь цикл испытаний в координатах $\delta \sim \Delta d/d$ описывается четырехугольником, площадь которого меняется в зависимости от уровня приложенного напряжения. Так, четырехугольник *1*, *2*, *3* и *4* представляет результат действия нагрузки в 12 Н, а четырехугольник *1*, *5*, *6* и *7* – нагрузки в 30 Н. Стороны

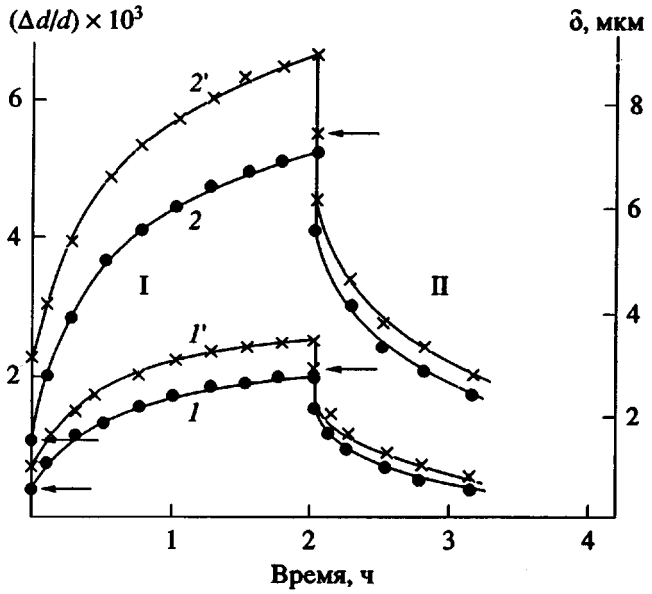

Рис. 1. Кривые прямой (зона I) и обратной (зона II) ползучести и фотоползучести ЭД-ТАМ. *1'*, *2'* – изменение разности хода; *1*, *2* – изменение деформации. Нагрузка 12 (*1*, *1'*) и 30 Н (*2*, *2'*). Стрелками указаны разности хода и деформации при "мгновенном" нагружении и разгружении образцов.

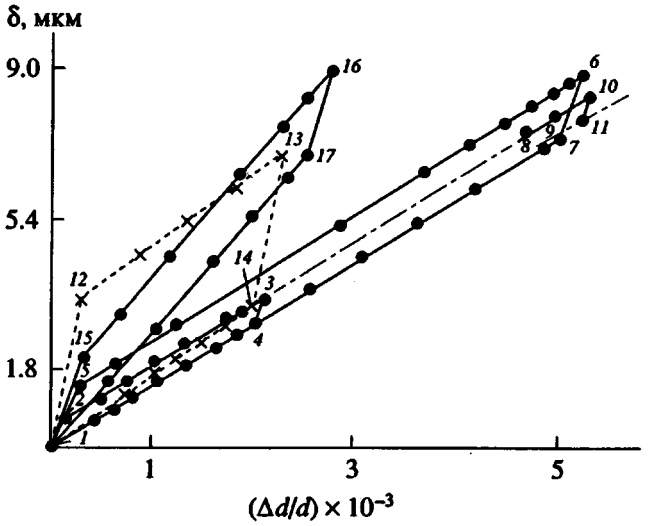

Рис. 2. Графики зависимости разность хода–деформация. Для ЭД-ТАМ параллелограммы *1*, *2*, *3* и *4* (P = 12 Н) и *1*, *5*, *6* и *7* (P = 30 Н) при 358 К; параллелограмм *1*, *12*, *13* и *14* (P = 130 Н) при 337 К. Для ПДИФ параллелограмм *1*, *15*, *16* и *17* (P = 71 Н) при 355 К. Точки *8*, *9* и *10* отмечают разность хода и деформацию ЭД-ТАМ в высокоэластическом состоянии (P = 12 Н) при 423, 393 и 373 К соответственно.

1–2 и *1–5* построены по данным измерений δ при "мгновенном" нагружении (1.5 с), а *3–4* и *6–7* – при "мгновенном" разгружении образца (1 с). Стороны *1–2* и *1–5* лежат на одной прямой, проходящей через начало координат. Угловой коэффициент этой прямой равен $AC_\varepsilon^0 = 0.555$, а $C_\varepsilon^0 = 0.1$ ($A = 5.5$). Угловые коэффициенты сторон *3–4* и *6–7*, вычисленные по данным "мгновенного" разгружения были соответственно равны 0.576 и 0.583 ($C_\varepsilon^0 = 0.105$ и 0.106).

Зависимость оптического эффекта от деформации в условиях ползучести представлена сторонами *2–3* и *5–6*, а возврата – сторонами *4–1* и *7–1*. Угловые коэффициенты этих сторон, вычисленные из уравнений (3) и (4), также мало различались между собой (среднее значение $AC_\varepsilon^* = 0.147$, а $C_\varepsilon^* = 0.03$; отклонение от среднеарифметического не превышает 2%). Таким образом, равенство угловых коэффициентов противоположных сторон четырехугольников позволяет трактовать их как параллелограммы.

Угловые коэффициенты AC_ε^0 и AC_ε^* параллелограмма весьма чувствительны к химическому строению межузловых цепей и топологической организации полимера. Примером тому служит параллелограмм *1*, *15*, *16*, *17* (рис. 2) с $AC_\varepsilon^0 = 1.02$ и $AC_\varepsilon^* = 0.31$, построенный по данным испытаний ПДИФ при нагрузке 71 Н при 355 К ($T_c + 10°$). Как видно, значения коэффициентов AC_ε^0 и AC_ε^* заметно разнятся с приведенными выше для ЭД-ТАМ ($T_c + 10°$), поскольку ПДИФ в отличие от ЭД-ТАМ – жесткоцепной полимер с E_∞ = = 450 МПа при 450 К.

В температурной области, где скорость развития высокоэластической деформации невелика, оба коэффициента также зависят от температуры. Последнее подтверждается формой параллелограмма *1*, *12*, *13*, *14* (рис. 2), изображающей функциональную зависимость $\delta = f(\Delta d/d)$ для полимера ЭД-ТАМ, испытанного при 337 К ($T_c + 10°$) под действием силы в 130 Н ($AC_\varepsilon^0 = 0.96$, $C_\varepsilon^0 = 0.175$ и $AC_\varepsilon^* = 0.171$; $C_\varepsilon^* = 0.0342$). Переходя к обсуждению зависимости $\delta = f(\Delta d/d)$ для полимеров в высокоэластическом состоянии, прежде всего следует отметить, что в этих условиях равновесие сетчатой системы устанавливается очень быстро, так что возникают определенные экспериментальные трудности в наблюдении промежуточных стадий процесса приращения разности хода и деформации полимера. Однако в данном случае искомые характеристики могут быть определены, если использовать способность полимера сохранять ("замораживать") деформированное состояние после разгружения системы ниже ее температуры стеклования.

Таким образом, в высокоэластическом состоянии определение вида функции $\delta = f(\Delta d/d)$, ее параметров и угловых коэффициентов сводится к следующему. В нагретом до заданной температуры и нагруженном образце регистрируется наблюдаемая разность хода и деформация. Далее нагруженный образец "замораживается" и в этом состоянии у него снова измеряется разность хода. Однако при замораживании системы корректно регистрировать только приращение разности хода; на эту величину объемное сжатие охлаждаемого полимера не влияет [6]. Выделить же составляющую перемещения диаметра образца, обязанную энтропийному эффекту, затруднительно, так как тепловое сжатие системы оказывается того же порядка, что приращение его деформации. При вычислении AC_ε^* полимера в высокоэластическом состоянии приращение деформации, вызванное охлаждением образца, не учитывается, а измеренное приращение разности хода из суммарной δ вычитается. В этом приближении ОЧД системы определяется выражением

$$AC_\varepsilon^* = (\delta - \delta_{пр} - \delta_0) / (\varepsilon^* - \varepsilon_0). \qquad (5)$$

Здесь δ – суммарная разность хода в "замороженном" образце; $\delta_{пр}$ – приращение разности хода, вызванное его охлаждением; δ_0, $\varepsilon_0 = \Delta d^0/d$ – упругие компоненты разности хода и относительной деформации, измеренные при разгрузке "замороженного" образца; $\varepsilon^* = \Delta d/d$ – относительная деформация диска, измеренная в высокоэластическом состоянии. Для ЭД-ТАМ AC_ε^* в высокоэластическом состоянии оценивали по "замороженным" картинам полос и деформаций образца, который нагружали силой 12 Н в интервале 373 ($T_c + 25°$) - 423 К ($T_c + 75°$) через каждые 10°. Нагруженный образец выдерживали при данной температуре в течение 15 мин, после чего охлаждали до 292 К ($T_c - 55°$).

Результаты выполненных измерений приведены на рис. 2 для 373, 393 и 423 К и отмечены соответственно точками *10*, *9* и *8*. Их среднеарифметическое значение составляло AC_ε^* = = 0.149 (при $A = 5C_\varepsilon^* = 0.03$). Отклонения отдельных измерений от этой величины не превышали 2.5 - 3%. Координаты точек *8*, *9* и *10* и значения углового коэффициента прямой *8–10* позволяли заключить, что данные точки укладываются на продолжение прямой *2–3*. Следует сказать, что в тех случаях, когда необходимо получить количественные данные об изменении деформации во время охлаждения полимера, можно использовать более сложные экспериментальные приемы, например ступенчатое охлаждение образца [7]. В этом способе температурную область пла-

то высокоэластичности разбивают на интервалы в 10 - 15°. На каждой ступени охлаждения полимер термостатируется до стабильных показаний измерительных устройств, после чего регистрируется ДЛП образца и его размер по горизонтальному диаметру в нагруженном и разгруженном состояниях. Разница результатов выполненных измерений представляет собой разность хода и деформацию образца на данной ступени его охлаждения. Для ЭД-ТАМ результат ступенчатого охлаждения нагруженного образца на рис. 2 представлен точкой *10*. Отрезки *8–10* и *9–10* построены по данным приращения разности хода $\delta^i_{пр}$ и диаметра диска $\Delta d^i_{пр}$ на *i*-ступени его охлаждения от стартовых температур 423 и 393 К. Из рисунка видно, что зависимость между приращениями разности хода и диаметра диска в процессе охлаждения полимера по форме не отличались от выражения (4). Угловой коэффициент прямой *8–10* $C^{пр}_{\varepsilon} = \sum_i \delta^i_{пр} / \sum_i (\Delta d^i_{пр}/d)$ численно совпадал с коэффициентами, найденными для прямых *2–3*, *1–7* и *1–4*.

"Замороженные" деформации и разность хода разгруженного образца определялись координатами точки *11*. Угол наклона прямой разгрузки *10–11* был равен $AC^0_{\varepsilon} = 0.65$ и отличался от найденных выше значений при "мгновенном" нагружении и разгружении ЭД-ТАМ на 15 - 17%. Как видно из рис. 2, точка *11* располагалась выше прямой *1–7*. Это, по-видимому, связано с тем, что при разгрузке образца в "замороженном" состоянии фиксирующие его деформацию физические связи деформировались сами и этим вызывали перераспределение напряжений в объеме полимера.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что ДЛП независимо от условий испытания полимера является линейной функцией его деформации. Линейная взаимосвязь между разностью хода и деформацией позволяет в ряде экспериментальных исследований рассматривать многие физические свойства полимера как функцию не деформации, а разности хода. Такая замена аргумента повышает достоверность результатов опыта, поскольку отношение измеряемой разности хода к масштабу на 2 порядка выше, чем при измерении деформаций образца. При этом упрощается и сам процесс исследования, так как на результат измерения δ не влияет температурное изменение объема образца.

Удобство предлагаемого экспериментального приема можно проиллюстрировать на примере определения величин внутренней энергии и энтропии деформированного полимера. Как известно, для вычисления указанных величин необходимо иметь график зависимости равновесной силы от абсолютной температуры при постоянной деформации образца. В этом состоянии сила, деформирующая полимер, определяется равенством [8]

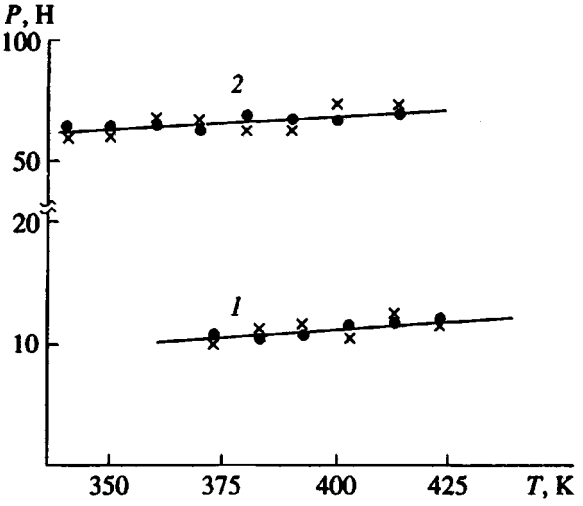

Рис. 3. Изменение силы при постоянных деформации (темные кружки) и разности хода (крестики) в зависимости от температуры для ЭД-ТАМ (*1*) и ПДИФ (*2*).

$$P = (\partial U/\partial \varepsilon)_T + T(\partial P/\partial T)_{\varepsilon}, \qquad (6)$$

первое слагаемое которого отражает изменение внутренней энергии, а второе – энтропии системы[2]. Для полимеров ЭД-ТАМ и ПДИФ такие графики представлены на рис. 3 прямыми *1* и *2*. Значения усилий $P(T)$ при постоянной деформации образца в выбранном интервале температур отмечены крестиками. Величину нагрузки $P(T)$ при температуре T в первом приближении вычисляли из соотношения $P(T) = \Delta d_{ст} P_{ст}/\Delta d(T)$, поскольку в высокоэластическом состоянии для сетчатых систем зависимость усилие–деформация линейна [6]. Здесь $P_{ст}$ и $\Delta d_{ст}$ – нагрузка и деформация при стартовых температурах $T_{ст}$, а $\Delta d(T)$ – деформация образца под действием силы $P_{ст}$ на данной ступени охлаждения, найденная как среднее арифметическое трех величин в циклах разгружение–нагружение–разгружение. Соответствие расчета с опытом проверяли повторным нагружением образца вычисленной силой $P(T)$. Если при этом $\Delta d(T)_{ст}$ отличалась от стартовой более чем на 3%, то проводили необходимую корректировку нагрузки.

Значения усилий $P(T)$ при постоянной разности хода отмечены темными кружками. Процедура определения величин $P(T)$ в этих опытах была более простой и она сводилась к следующему. Нагруженный образец при данной температуре *i*-ступени охлаждения термостатировали в течение 15 мин, после чего нагрузку на диск плавно снижали до тех пор, пока разность хода в его центре не принимала стартовых значений. Меньший

[2] В условиях изотермического деформирования полимера при температуре T К $(\partial P/\partial T)_{\varepsilon} = -(\partial S/\partial \varepsilon)_T$ [8].

разброс точек в виде кружков (по сравнению с точками в виде крестиков) свидетельствует о том, что второй способ измерений $P(T)$ более совершенен.

Возвращаясь к уравнению (6), отметим, что его первое слагаемое определяется отрезком от пересечения прямых *1* и *2* с вертикалью $T = 0$, а коэффициент второго – наклоном этих прямых. Таким образом, согласно графикам рис. 3, внутренняя энергия на единицу деформации ЭД-ТАМ и ПДИФ составляла ~0.3 и ~26 Н соответственно, а член энтропийной упругости был соответственно равен ~11.8 и ~45 Н. Поскольку функция $P = f(T)$ для исследованных полимеров линейна, оба члена, отвечающие изменениям энтропии и внутренней энергии уравнения (6), не зависят от температуры. Полученные данные позволяют также заключить, что величина вклада чисто упругой составляющей в общую деформацию полимера с увеличением плотности сшивки системы возрастает. Так, у ЭД-ТАМ с модулем высокоэластичности ~40 МПа этот вклад не превышал 2 - 3%, а у ПДИФ с модулем эластичности ~450 МПа он достигал уже ~30%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Туразян А.В., Нетребко В.П., Рабинович А.Л.* // Механика полимеров. 1975. № 5. С. 923.
2. *Зуев Б.М., Степанов С.Г., Коргов А.А.* // Исследования по теории пластин и оболочек / Под ред. Галимова К.З. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1966. Вып. 4. С. 550.
3. *Фрохт М.М.* Фотоупругость. М.; Л.: Гостехиздат, 1950. Т. 2. С. 121.
4. *Зуев Б.М., Чистяков Е.В., Филиппова А.П., Архиреев О.С.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2223.
5. *Перепечко И.И.* Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977. С. 197.
6. *Александров А.Я., Ахметзянов М.Х.* Поляризационно-оптический метод механики деформируемого тела. М.: Наука, 1973. С. 80.
7. *Зуев Б.М.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 4. С. 730.
8. *Трелоар Л.* Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. С. 25.

The Dependence of the Path Difference on Elastic and Hyperelastic Deformation for Network Polymers

B. M. Zuev, N. M. Sayakhova, O. S. Arkhireev, and E. F. Gubanov

Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan' Research Center of the Russian Academy of Sciences, ul. Arbuzova 8, Kazan', 420083 Russia

Abstract – The dependence of optical path difference on elastic and hyperelastic deformation for network polymers was studied on the stages of loading-direct creep and unloading-reverse creep and also in the region of hyperelasticity at cooling-down of a loaded sample. Birefringence is independent of conditions of experiments and is a linear function of deformation only. Because of linearity of path difference in deformations, one can consider physical properties as functions not of deformation but of path difference. The advantages this representation provides were illustrated on an example of determining intrinsic energy and entropy per unit deformation in stressed polymers with varied network density.