

ПОЛЗУЧЕСТЬ ТВЕРДОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Н.Е. Фомин, В.И. Ивлев*, В.А. Юдин, А.Ф. Сигачев

Мордовский гос. университет им. Н.П. Огарева, Большевистская, 68, Саранск, 430005, Россия

*e-mail: ivlevvi2010@mail.ru

Аннотация. Проведены испытания на ползучесть отвержденной эпоксидной смолы ЭД-20 в зависимости от напряжения ($10 \div 50$ МПа) и температуры ($18 \div 40$ °С). Во всех случаях наблюдается зависимость деформации от времени, характерная для низкотемпературной (логарифмической) ползучести. Показано, что для интерпретации экспериментальных данных возможно использование модели, разработанной для кристаллических твердых тел. Проведена оценка размеров «элементарного объема», который может подвергаться непрерывной деформации независимо от деформации соседнего элементарного объема.

1. Введение

Эпоксидные смолы – универсальное семейство смол, на основе которых получают композиционные материалы, широко используемые в строительстве и в различных отраслях современной техники. Эти материалы обладают широким диапазоном технологических, физико-механических, теплофизических и физико-химических свойств.

Одна из наиболее известных марок эпоксидной смолы – ЭД-20. Эта смола представляет собой жидкий реакционноспособный олигомерный продукт на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана. ЭД-20 используется в промышленности как в чистом виде, так и в качестве компонентов композиционных материалов - заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армированных пластиков, защитных покрытий.

В ряде публикаций отмечается, что для эпоксидных смол характерна нестабильность свойств даже в пределах одного и того же состава и полученных по одной и той же технологии, что затрудняет управление получением материала с заданными свойствами. Одна из причин этого заключается в том, что несмотря на широкое применение данного материала, исследований физических процессов в нем, в частности при внешнем воздействии, явно недостаточно. В связи с этим в настоящей работе проведено экспериментальное исследование ползучести отвержденной смолы ЭД-20 в зависимости от механического напряжения и температуры.

Известно, что для зависимости деформации от напряжения полимеров характерен значительный гистерезис [1]. Ранее [2] нами было показано, что при циклическом изменении механической нагрузки (рис. 1) кривые зависимости эффективного модуля E от напряжения, снятые при нагружении и разгрузке образца эпоксидной смолы ЭД-20, пересекаются (рис. 2). В области малых напряжений значения модуля, полученные в процессе нагружения, больше его значений, полученных при разгрузке. В области больших напряжений соотношение этих величин обратное. Следовательно, в ходе разгрузки образцов в области больших напряжений преобладают процессы релаксации напряжений, а в области малых напряжений преобладают процессы релаксации

деформации, т. е. проявляется ползучесть материала.

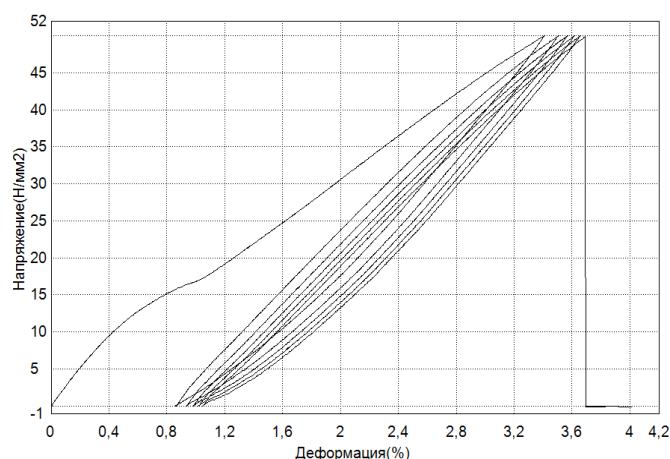


Рис. 1. Гистерезис при механическом циклировании смолы.

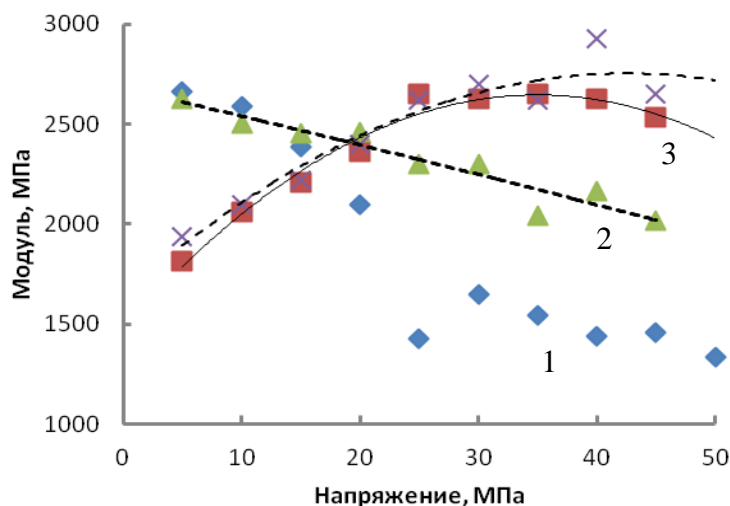


Рис. 2. Зависимость эффективного модуля от напряжения, полученная при циклическом изменении нагрузки: 1 – первый цикл нагружения, 2 – последующие циклы нагружения, 3 – разгрузка образца (уменьшение напряжения).

2. Материалы и методика исследования

Образцы для исследования получали по методике, близкой к технологии получения строительных композиционных материалов на основе эпоксидной смолы: смешивание смолы ЭД-20 с отвердителем Этал-45М в соотношении 2:1, заливка в форму, выдерживание в течении 24 часов при комнатной температуре, затем 6 часов при 80 °С.

Рентгеноструктурный анализ затвердевшей смолы дал результаты, характерные для аморфных материалов (рис. 3), следовательно, можно считать, что исследованный материал относится к стеклообразным полимерам.

Исследование механических свойств смолы ЭД-20 проводили на универсальной испытательной машине Shimadzu Autograph AG-X Series [3]. Использованы образцы в форме двойной лопатки прямоугольного сечения с размерами рабочей части (между захватами машины) 4*10*100 мм. Управление процессом испытаний и предварительная обработка данных, получаемых на этой машине, производится с помощью программного обеспечения TRAPEZIUM X *1 [4].

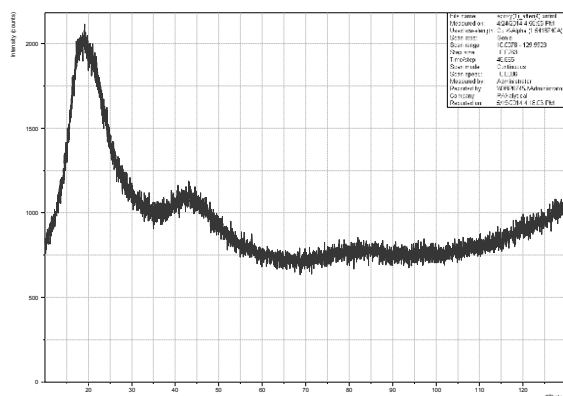


Рис. 3. Угловая зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей.

Влияние напряжения на ползучесть смолы исследовали при комнатной температуре. Образец ступенчато нагружался до 10, 20, 30 и 40 МПа с постоянной скоростью и при каждой нагрузке записывалась кривая ползучести (рис. 4а) в течение полчаса или одного часа.

3. Результаты испытаний и их обсуждение

Полученные в наших экспериментах кривые ползучести в течение времени до 1 часа при нагрузках до 40 МПа имеют вид, показанный на рис. 4, т. е. наблюдается характерная для низких температур ползучесть с уменьшающейся с течением времени скоростью деформации. Кривая ползучести, полученная при нагрузке 50 МПа, содержит два участка: неустановившейся ползучести: 1 - с уменьшением и 2 - с увеличением скорости ползучести (рис. 5). Второй участок завершается разрывом образца.

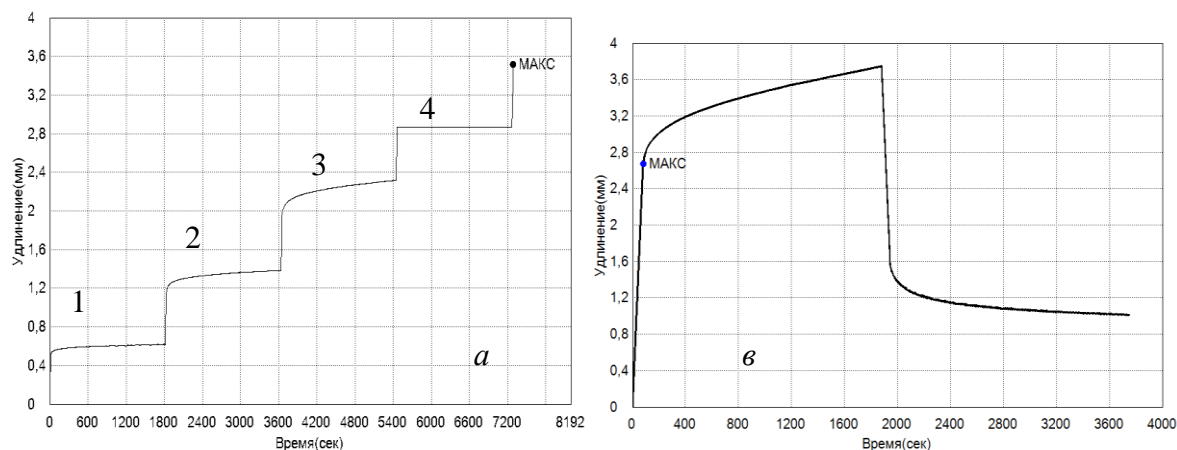


Рис. 4. Ползучесть твердой смолы: *а* – при ступенчатом нагружении (нагрузка: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40 МПа); *б* – при нагрузке 40 МПа и последующей разгрузке (обратная ползучесть).

Для описания и анализа ползучести в различных материалах, в том числе и полимерах, используются разные модели и получающиеся в них уравнения временной зависимости степени деформации. Как правило, все они содержат какие-то константы, физический смысл которых не всегда ясен.

Анализ полученных нами экспериментальных данных для низкотемпературной ползучести показал, что временная зависимость деформации в исследованном материале может быть интерполирована функцией:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} [1 - \exp(-t/\tau)],$$

(1)

где ε_{∞} и τ – константы, с критерием достоверности аппроксимации $R^2 > 0,98$ (рис. 6а), т.е. может быть описана моделью Кельвина – Фойгта, только при напряжении 40 МПа. Характеристическое время ползучести τ при этом оказалось порядка 10^3 с при относительно большом разбросе данных.

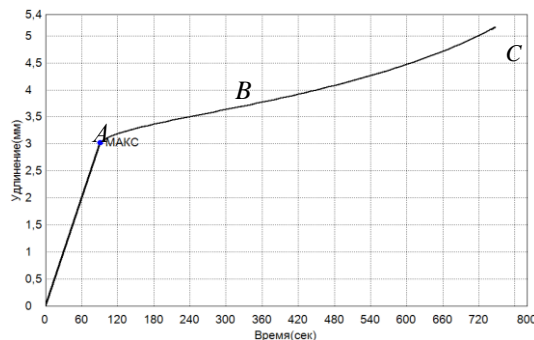


Рис. 5. Кривая ползучести при нагрузке 50 МПа.

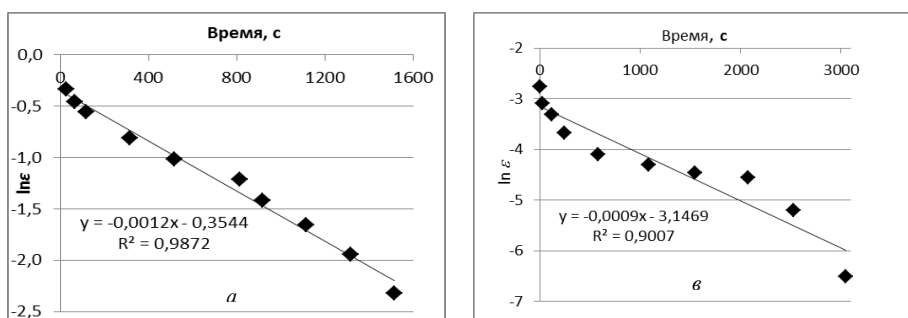


Рис. 6. Временная зависимость ползучести при нагрузке: а – 40 МПа, в – 10 МПа (обработка в рамках модели Кельвина – Фойгта).

Однако при меньших нагрузках и в более широком временном интервале отклонение от уравнения (1) становится слишком значительным, так что применение модели Кельвина – Фойгта становится фактически невозможным. Кривые $\ln \varepsilon \sim t$ имеют характерный S-образный вид (рис. 6в), что может быть интерпретировано как наличие, по крайней мере, двух или более релаксационных процессов. Отметим, что, несмотря на относительно надежную линейную интерполяцию большинства полученных нами данных (рис. 6а и 7), S-образный вид кривых просматривается, хотя и в меньшей степени, но практически на всех графиках.

Дополнительный анализ экспериментальных данных показал, что зависимость деформации от времени для всех напряжений и для первого участка кривой, полученной при напряжении 50 МПа, может быть представлена прямой линией в координатах

$$\varepsilon \sim \ln(1 + vt),$$

где v – константа (рис. 7). Обработка данных проводилась в программе Excel. Во всех случаях зависимость деформации ε от $\ln(1 + vt)$ интерполировалась линейной функцией с критерием достоверности аппроксимации не ниже 0.99.

Такого рода зависимость является характерной для логарифмической ползучести, которая описывается соотношениями

$$\varepsilon = a \ln(1 + \alpha t) + b, \quad (2)$$

где a , α , b – постоянные [5], или

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p + \varepsilon_0 \ln(1 + \nu t), \quad (3)$$

где: ε_e – упругая деформация, ε_p – мгновенная пластическая деформация, ε_0 и ν – постоянные [6].

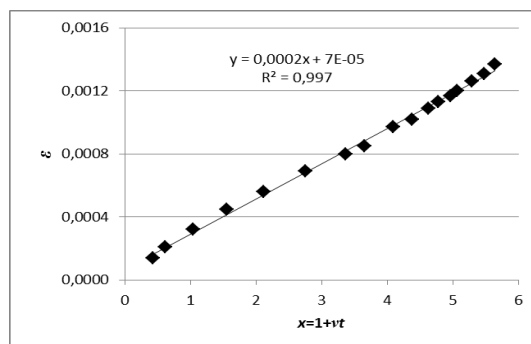


Рис. 7. Зависимость деформации от величины $x = \ln(1 + \nu t)$ при $\sigma = 10$ МПа.

Теоретический вывод соотношения (3) для кристаллов основан на представлении о том, что материал можно разделить на элементарные объемы с характерным размером L [6]. Предполагается, что этот объем может подвергаться непрерывной деформации независимо от деформации соседнего элементарного объема. Если деформация в данном элементарном объеме произошла, то напряжения в соседних элементарных объемах не могут уменьшить эту деформацию. В рамках дислокационной модели деформации получены соотношения:

$$\varepsilon_0 = kT/hbL^2, \quad (4)$$

$$\nu \approx \nu'(hb^2L/kT)\exp(-U/kT), \quad (5)$$

где: k – постоянная Больцмана, T – температура, $h \approx d\sigma/d\varepsilon$, σ – напряжение, b – вектор Бюргерса дислокации, ν' – некоторая частота колебаний, сопоставляемая с частотой колебаний линии дислокации, U – сопоставляется с энергией, необходимой для преодоления сопротивления, обусловленного механизмами упрочнения, связанного с близкодействующими силами [6].

В принципе, нет противопоказаний к применению данной модели и к некристаллическим материалам, тем более, что, как известно, при низких температурах полимеры механически неотличимы от простых упругих твердых тел [7]. В частности, фигурирующий в рассматриваемой модели «элементарный объем» можно сопоставить со структоном – структурным элементом стеклообразного полимера, имеющим возможность перехода из одного состояния в другое независимо от соседних элементов [7].

В одном и том же образце полимера должен реально существовать набор структонов с разными характеристиками, в том числе с разными временами релаксации, что обуславливает невозможность описания релаксационных процессов одной простой экспоненциальной функцией или относительно простой моделью Кельвина - Фойгта.

Отношение $b/L = \varepsilon'$ фактически равно относительной деформации сдвига в одном акте деформирования «элементарного» объема. В этом случае

$$\varepsilon_0 = kT/h\varepsilon'L^3. \quad (6)$$

Константы ε_0 и ν могут быть определены из экспериментальных данных. Тогда из

(4) может быть найдено произведение $\varepsilon' L^3$ – величина, характеризующая элементарный акт деформации. Полученные при анализе результатов наших экспериментов значения параметров, входящих в приведенные формулы, приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры уравнения (3) в зависимости от напряжения.

σ , МПа	10	20	30	40	50
ε_0	0.00012	0.00043	0.00076	0.0025	0.0052
ν	0.35	0.2	0.1	0.0005	0.0001
$\varepsilon' L^3$, нм ³	17	4.8	2.6	0.8	0.4

Наибольший интерес в данном случае представляет параметр ε_0 и рассчитанная из него величина $\varepsilon' L^3$. Последняя величина уменьшается с увеличением нагрузки по закону, близкому к экспоненциальному (рис. 8а). Полагая значение ε' близким к деформации ползучести ($\approx 10^{-2} \div 10^{-3}$), получим величину «элементарного объема» $L^3 \approx (10^{-25} \div 10^{-23})$ м³ или $L \approx (3 \div 40) \cdot 10^{-8}$ м, что соответствует длине примерно $10 \div 100$ мономерных звеньев линейной полимерной молекулы. Для сравнения: авторы [8] приводят для числа звеньев, входящих в кинетический структурный элемент (сегмент) полиэтилена, значение в интервале от 20 до 30.

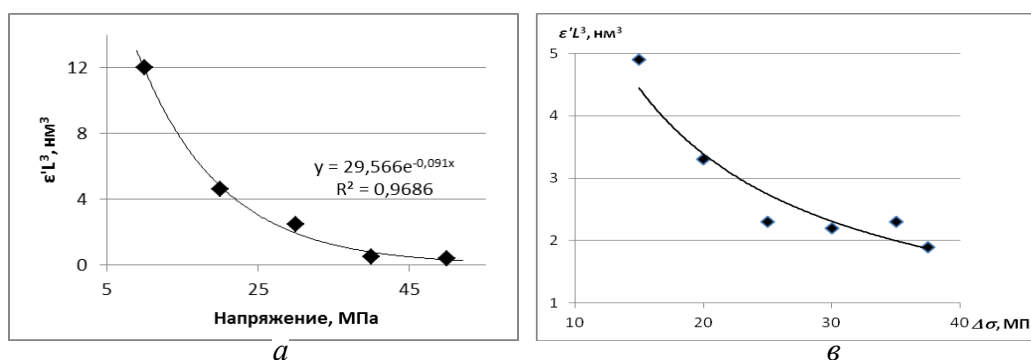


Рис. 8. Зависимость параметра $\varepsilon' L^3$ от напряжения: а – прямая ползучесть, б – обратная ползучесть.

В застеклованном полимере сохраняются, как правило, различные формы локальной подвижности, связанные с движением боковых групп или малых фрагментов основных цепей [7, 8]. Можно полагать, что именно эти группы или фрагменты играют при ползучести ту же роль, что и дислокации в кристаллах.

Температурная зависимость ползучести исследовалась в интервале температур $18 \div 40$ °С при постоянном напряжении 20 МПа. При более высоких температурах наблюдение ползучести было невозможным из-за быстрого разрушения образцов. Во всех температурных экспериментах зависимость степени деформации от времени также интерполируется линейной функцией в координатах $\varepsilon \sim \ln(1 + \nu t)$ с критерием достоверности аппроксимации R^2 не менее 0.99. Полученная в результате обработки экспериментальных данных зависимость параметра $\varepsilon' L^3$ от температуры представлена на рис. 9. Практически линейное уменьшение этого параметра свидетельствует об уменьшении «элементарного объема» с ростом температуры, что представляется вполне естественным.

Были также проведены эксперименты с обратной ползучестью, когда образец вначале нагружался до максимального напряжения (в наших экспериментах 40 МПа), а затем напряжение быстро сбрасывалось до некоторого (рабочего) напряжения, при котором и наблюдалась ползучесть (рис. 4в). Зависимость деформации от времени и в

этом случае достаточно хорошо описывается уравнением (3). При этом оказалось, что характеристики ползучести определяются не только величиной рабочего напряжения, но и разностью $\Delta\sigma$ между первичным максимальным и рабочим напряжениями. В частности, параметр $\varepsilon'L^3$ уменьшается с величиной именно этой разности напряжений (рис. 8в).

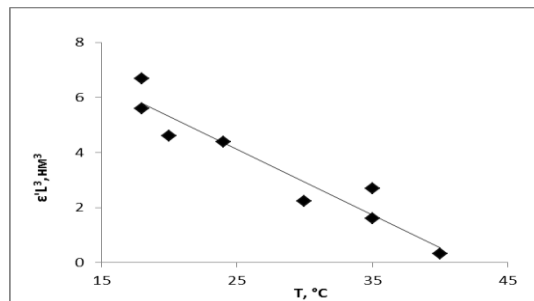


Рис. 9. Зависимость параметра $\varepsilon'L^3$ от температуры.

Отметим, что уменьшение данного параметра при увеличении как механической нагрузки, так и температуры является проявлением термомеханической аналогии — увеличение механического напряжения приводит качественно к таким же результатам, что и повышение температуры. Отметим в связи с этим и следующий экспериментальный факт. Временная зависимость деформации на первом участке кривой ползучести, полученной при максимальном в наших экспериментах напряжении 50 МПа (AB на рис. 5) описывается формулами логарифмической ползучести, а на втором участке BC экспонентой, что характерно уже для высокотемпературной ползучести.

4. Выводы

1. Зависимость деформации от времени при ползучести отвержденной эпоксидной смолы ЭД-20 в исследованных интервалах механических напряжений и температуры характерна для низкотемпературной (логарифмической) ползучести твердых тел.

2. Интерпретация полученных экспериментальных данных возможна с использованием модели, разработанной для кристаллических твердых тел, и основанной на представлении о существовании «элементарного объема», который может подвергаться непрерывной деформации независимо от деформации соседнего элементарного объема.

3. Размеры «элементарного объема» уменьшаются при увеличении как механического напряжения, так и температуры.

Работа проведена при поддержке РФФИ, проекты 13-08-97169 и 13-08-97174

Литература

- [1] В.М. Сутягин, Л.И. Бондалетова, *Химия и физика полимеров: Учебное пособие* (Изд-во ТПУ, Томск, 2003).
- [2] Н.Е. Фомин, В.И. Ивлев, А.Ф. Сигачев, В.А. Юдин, В сб.: *Разработка эффективных авиационных, промышленных, электротехнических и строительных материалов и исследование их долговечности в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов. Материалы междунар. науч.-техн. конф.*, под ред. С.М. Вдовина (изд-во Мордов. ун-та, Саранск, 2013), с. 50.
- [3] *Autograph AG-X Series* (электронный ресурс), <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf>

- [4] *Trapezium X Materials Testing Software* (электронный ресурс), <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trapeziumx>
- [5] Е.Г. Григорьев, Ю.А. Перлович, Г.И. Соловьев, А.Л. Удовский, В.Л. Якушин, *Физическое материаловедение. Том 4. Физические основы прочности. Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование*, под общей ред. Б.А. Калина (МИФИ, М., 2008).
- [6] *Физическое материаловедение. Вып. 3*, под ред. Р. Кана (Мир, М., 1968).
- [7] Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель, *Физика полимеров* (Химия, Л., 1990).
- [8] Г.М. Бартенев, Д.С. Сандитов, *Релаксационные процессы в стеклообразных системах* (Наука, Новосибирск, 1986).

CREEP OF SOLID EPOXY RESIN

N.E. Fomin, V.I. Ivlev*, V.A. Yudin, A.F. Sigachyov

Mordovia State University N.P. Ogareva, Bolshevistskaya, 68, Saransk, 430005, Russia

*e-mail: ivlevvi2010@mail.ru

Abstract. Creep tests were carried out on cured epoxy resin ED-20, depending on the voltage ($10 \div 50$ MPa) and temperature ($18 \div 40$ °C). In all cases the dependence of the strain on the time was characteristic of the low temperature (logarithmic) creep. It is shown that for the interpretation of experimental data is possible using the model developed for crystalline solids. The estimation of the size of "elementary volume", which can be subjected to continuous deformation regardless of the deformation of the neighboring elementary volume.

Acknowledgment

This work was supported by RFBR projects 13-08-97169 and 13-08-97174.

References

- [1] V.M. Sutyagin, L.I. Bondaletova, *Chemistry and physics of polymers. Textbook* (Izd TPU, Tomsk, Russia, 2003).
- [2] N.E. Fomin, V.I. Ivlev, A.F. Sigachyov, V.A. Yudin, In: *Developing effective aviation, industrial, electrical and building materials and investigation of their durability under the impact of various operational factors. Materials of Intern. Scientific-Tehn. Conf.*, ed. by S.M. Vdovin (University Press, Saransk, Russia, 2013), p. 50.
- [3] *Autograph AG-X Series* (electronic resource), <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf>
- [4] *Trapezium X Materials Testing Software* (electronic resource), <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trapeziumx>
- [5] E.G. Grigoriev, Y.A. Perlovich, G.I. Soloviev, A.L. Udovsky, V.L. Jakushin, *Physical materials. Volume 4. Physical basis of strength. Solid state physics. Computer simulation*, ed. by B.A. Kalin (MEPI, Moscow, Russia, 2008).
- [6] *Physical Metallurgy. Vol. 3*, ed. by R. Kahn (Mir, Moscow, Russia, 1968).
- [7] G.M. Bartenev, S.J. Frankel, *Polymer physics* (Chemistry, Leningrad, Russia, 1990).
- [8] G.M. Bartenev, D.S. Sanditov, *Relaxation processes in glassy systems* (Nauka, Novosibirsk, Russia, 1986).