

ПОЛЗУЧЕСТЬ ТВЕРДОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ

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

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

*e-mail: ivlevvi2010@mail.ru

Аннотация. Проведены испытания на ползучесть отвержденной полиэфирной смолы ПН-1 в зависимости от напряжения ($2,6 \div 24$ МПа) и температуры ($15 \div 45$ °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

Полиэфирные смолы – универсальное семейство смол, на основе которых получают композиционные материалы, широко используемые в различных отраслях современной техники: строительстве, судо- и автомобилестроении, химической, радио- и электротехнической промышленности. Эти материалы обладают широким диапазоном технологических, физико-механических, теплофизических и физико-химических свойств.

Одна из наиболее известных марок полиэфирной смолы – ПН-1. Несмотря на то, что это первая серийная полиэфирная смола, освоенная отечественной промышленностью еще в пятидесятых годах 20 века, в наши дни она продолжает пользоваться неизменным спросом у потребителей, занимая первое место по объему потребления [1]. Основными причинами столь высокой популярности марки ПН-1 являются простота и удобство применения, хорошие эксплуатационные показатели и низкая стоимость.

В ряде публикаций отмечается, что для смол, в том числе полиэфирных, 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 ПН-1 в зависимости от механического напряжения и температуры.

2. Материалы и методика исследования

Материал: полиэфирная смола ПН-1 производства предприятия «Комбинат «Каменский» (ГОСТ 27952-88). Смола ПН-1 - это раствор ненасыщенного полиэфира на основе диэтиленгликоля, малеинового ангидрида и фталевого ангидрида в стироле. Для отверждения смолы были использованы отвердитель бутанокс М-60 и ускоритель

ОК (1,5 % активного Со). Отверждение проводили при 20 и 50 °С. Временной интервал между получением образцов и их испытанием на разрыв и ползучесть составлял не менее недели.

Исследование механических свойств смолы ПН-1 проводили на универсальной испытательной машине Shimadzu Autograph AG-X Series [2]. Использованы образцы 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 [3].

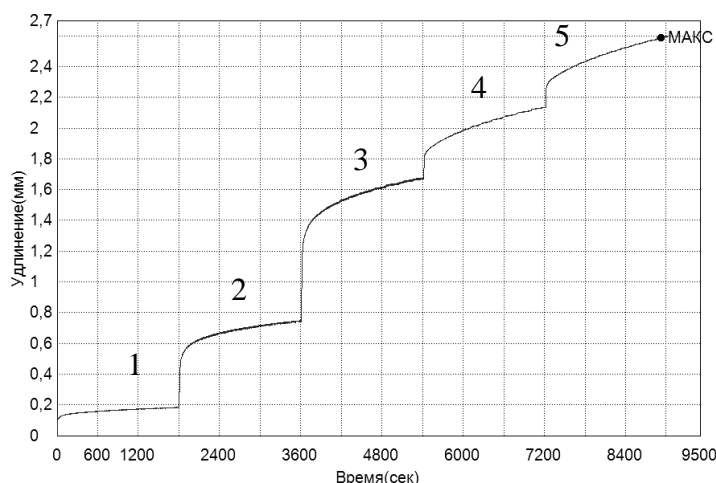


Рис. 1. Ползучесть твердой смолы при ступенчатом нагружении
нагрузка: 1 – 6,4; 2 – 9; 3 – 12; 4 – 18; 5 – 24 МПа).

Влияние напряжения на ползучесть смолы исследовали при комнатной температуре. Образец ступенчато нагружался от 2,6 до 24 МПа с постоянной скоростью и при каждой нагрузке записывалась кривая ползучести в течение получаса. Полученные в наших экспериментах кривые ползучести имеют вид, показанный на Рис. 1, т. е. наблюдается характерная для низких температур ползучесть с уменьшающейся с течением времени скоростью деформации.

3. Результаты испытаний и их обсуждение

На Рис. 2 показана кривая растяжения (зависимость между деформацией ε и напряжением σ) одного из образцов этого материала. Как видно, эта зависимость имеет достаточно сложный характер, на ней можно выделить несколько характерных участков. Первый участок ab – монотонное возрастание напряжения с увеличением деформации с постепенно уменьшающимся наклоном, т. е. уменьшением эффективного модуля $E = d\sigma/d\varepsilon$ (Рис. 3). Минимальное значение эффективного модуля наблюдается при напряжении около 7 МПа. Далее кривая $\sigma(\varepsilon)$ характеризуется постепенным ростом угла наклона касательной, т. е. ростом модуля E . Разрушению образца предшествует участок с уменьшением модуля E при увеличении деформации.

Нелинейный характер кривых на Рис. 2 и 3 свидетельствует о сложном характере процесса деформирования с неоднократным изменением механизмов деформации. Отметим, что при первичном нагружении на кривой растяжения практически нет линейного участка, соответствующего закону Гука. Деформация всего лишь в 0,5 % уже содержит пластическую составляющую. Следовательно, даже при очень малых деформациях в материале происходят процессы структурной перестройки.

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.

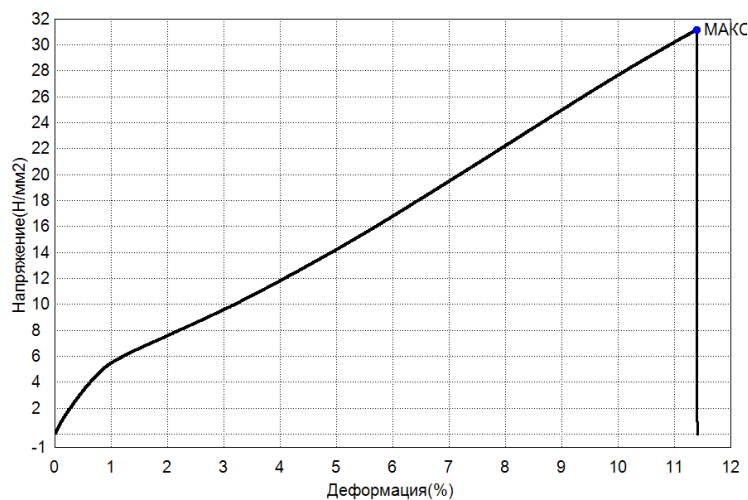


Рис. 2. Зависимость между относительной деформацией образца смолы ПН-1 и механическим напряжением.

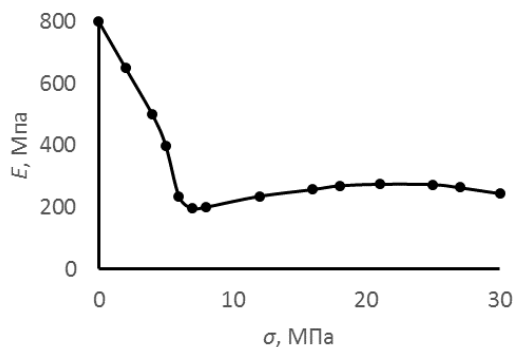


Рис. 3. Зависимость эффективного модуля от механического напряжения.

Анализ экспериментальных данных показал, что зависимость деформации от времени для всех напряжений, может быть представлена прямой линией в координатах $\varepsilon \sim \alpha \ln(1 + \nu t)$,

(1)

где ν – константа (Рис. 4). Обработка данных проводилась в программе Excel. Во всех случаях зависимость деформации ε от $\ln(1 + \nu t)$ интерполировалась линейной функцией с критерием достоверности аппроксимации не ниже 0,99.

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

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

где a, α – постоянные [4], 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 [5].

Теоретический вывод соотношения (3) для кристаллов основан на представлении о том, что материал можно разделить на элементарные объемы с характерным размером L [5]. 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.

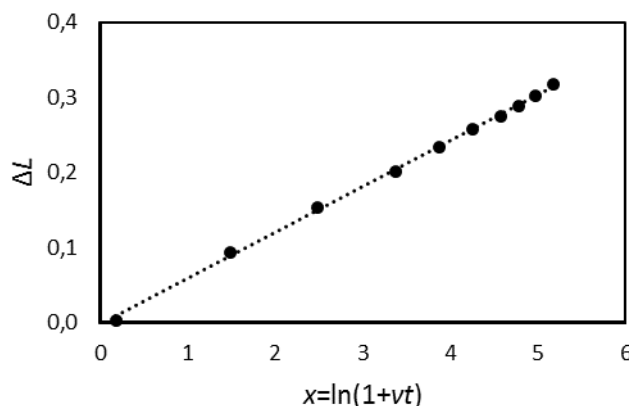


Рис. 4. Зависимость деформации от величины $x = \ln(1 + vt)$ при $\sigma = 12$ МПа.

В рамках дислокационной модели деформации были получены соотношения:

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

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

где k – постоянная Больцмана, T – температура, $h \approx d\sigma/d\varepsilon$, σ – напряжение, b – вектор Бюргерса дислокации, v' – некоторая частота колебаний, сопоставляемая с частотой колебаний линии дислокации, U – сопоставляется с энергией, необходимой для преодоления сопротивления, обусловленного механизмами упрочнения, связанного с близкодействующими силами [5].

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 [6]. 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 [6].

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 v могут быть определены из экспериментальных данных. Тогда из (4) может быть найдено произведение $\varepsilon'L^3$ – параметр, характеризующий элементарный акт деформации. Величина этого параметра уменьшается с увеличением нагрузки по закону, близкому к экспоненциальному (рис. 4). 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. Отметим, что для эпоксидной смолы нами были получены аналогичные результаты [8]. Для сравнения: авторы [7]

приводят для числа звеньев, входящих в кинетический структурный элемент (сегмент) полиэтилена, значение в интервале от 20 до 30.

В застеклованном полимере сохраняются, как правило, различные формы локальной подвижности, связанные с движением боковых групп или малых фрагментов основных цепей [6, 7]. Можно полагать, что именно эти группы или фрагменты играют при ползучести ту же роль, что и дислокации в кристаллах.

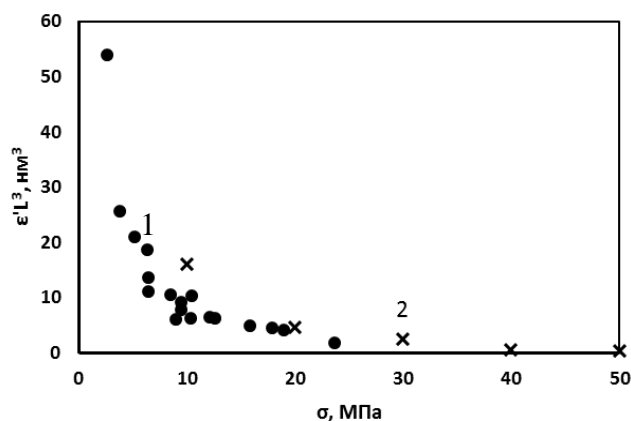


Рис. 5. Зависимость параметра $\varepsilon'L^3$ от напряжения: 1 – полиэфир, 2 – эпоксид.

Температурная зависимость ползучести исследовалась в интервале температур $15 \div 45$ °С при постоянном напряжении 12 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. 6. Практически линейное уменьшение этого параметра свидетельствует об уменьшении «элементарного объема» с ростом температуры, что представляется вполне естественным.

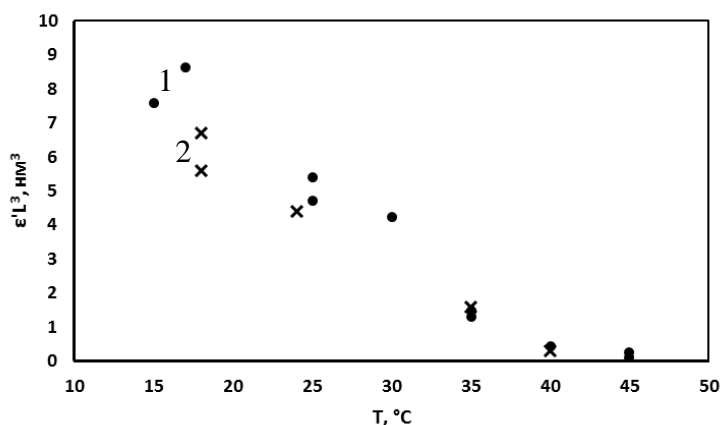


Рис. 6. Зависимость параметра $\varepsilon'L^3$ от температуры: 1 – полиэфир, 2 – эпоксид.

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.

По температурной зависимости фиксированной степени деформации была определена энергия активации ползучести. Она оказалась равной (100 ± 20) кДж/моль.

В работе [9] (при исследовании сополимеров стирола с карбоновыми кислотами) получено значение энергии активации (110 ± 20) кДж/моль для релаксационного процесса, сопоставляемого с перестройкой молекулярного окружения комплекса, необходимой для осуществления перехода протона по водородной связи. Фактически те же процессы в [10] названы μ_H -процессами в полимерах, определяемыми как распад специфических физических узлов. Полученные нами близкие значения энергии активации позволяют предположить, что процессы ползучести в отвержденной смоле также могут быть связаны с аналогичными перестройками ближнего молекулярного окружения. Большой разброс полученных в эксперименте значений энергии активации естественно отнести на счет большого разнообразия локальных конфигураций в ближнем окружении молекулярных комплексов (ближний беспорядок).

Ранее нами было проведено исследование ползучести отвержденной эпоксидной смолы [8]. Результаты этого исследования были также представлены на Рис. 5 и 6. Как видно, данные для обеих смол очень близки. Отсюда можно сделать вывод о том, что структурные элементы, ответственные за ползучесть в обеих смолах, по меньшей мере схожи.

4. Выводы

1. Зависимость деформации от времени при ползучести отвержденной полиэфирной смолы ПН-1 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. Характеристики ползучести полиэфирной смолы близки к таковым для эпоксидной смолы, что интерпретируется в пользу предположения о сходстве структурных элементов, ответственных за ползучесть в этих веществах.

Литература

- [1] <http://www.polyefirmsmola.ru/pn-1.htm>
- [2] <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf>
- [3] <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trapeziumx>
- [4] Е.Г. Григорьев, Ю.А. Перлович, Г.И. Соловьев, А.Л. Удовский, В.Л. Якушин, В.кн. *Физическое материаловедение: Учебник для вузов. Том 4. Физические основы прочности. Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование.* Под общей ред. Б.А. Калина (МИФИ, Москва, 2008).
- [5] *Физическое материаловедение.* Вып. 3. Под ред. Р. Кана (Мир, М. 1968).
- [6] Г.М. Бартнев, С.Я. Френкель, *Физика полимеров* (Химия, Ленинград, 1990).
- [7] Г.М. Бартнев, Д.С. Сандитов, *Релаксационные процессы в стеклообразных системах* (Наука, Новосибирск, 1986).
- [8] Н.Е. Фомин, В.И. Ивлев, В.А. Юдин, А.Ф. Сигачев // *Materials Physics and Mechanics* **22** (2015) 78.
- [9] Г.В. Гусакова, А.Л. Смолянский // *Высокомолекулярные соединения А* **30(4)** (1988) 799.
- [10] Г.М. Бартнев, А.Г. Бартнева, *Релаксационные свойства полимеров* (Химия, Москва, 1992).

CREEP OF SOLID EPOXY RESIN

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

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

*e-mail: ivlevvi2010@mail.ru

Abstract. Were tested for creep of the cured polyester resin PN-1, depending on the mechanical stress ($2,6 \div 24$ MPa) and temperature ($15 \div 45$ °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.

References

- [1] <http://www.polyefirmsmola.ru/pn-1.htm>
- [2] <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf>
- [3] <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trapeziumx>
- [4] E.G. Grigoriev, Y.A. Perlovich, G.I. Soloviev, A.L. Udovsky, V.L. Jakushin, In: *Physical materials: Textbook for Universities, Vol. 4. Physical basis of strength. Solid state physics. Computer simulation*. Ed. by B.A. Kalin (MEPI, Moscow, 2008). (In Russian).
- [5] *Physical Metallurgy. Vol. 3*. Ed. R. Kahn (Mir, Moscow, 1968). (In Russian).
- [6] G.M. Bartenev, S. J. Frankel, *Polymer physics* (Chemistry, Leningrad 1990). (In Russian).
- [7] G.M. Bartenev, D.S. Sanditov, *Relaxation processes in glassy systems* (Nauka, Novosibirsk, 1986).
- [8] N.E. Fomin, V.I. Ivlev, V.A. Yudin, A.F. Sigachyov // *Materials Physics and Mechanics* **22** (2015) 78.
- [9] G.V. Gusakova, A.L. Smolyanskii // *Macromolecular Compounds A* **30(4)** (1988) 799.
- [10] G.M. Bartenev, A.G. Barteneva, *Relaxation properties of polymers* (Chemistry, Moscow, 1992). (In Russian).