

УДК 539.3

РАЗВИТИЕ И РЕЛАКСАЦИЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЗЕРНИСТЫХ КОМПОЗИТАХ С ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЕЙ

А. С. Ажеганов, В. П. Бегишев, Д. А. Горинов,
С. Н. Лысенко*, И. Н. Шардаков**

Пермский государственный университет, 614990 Пермь

* Институт технической химии УрО РАН, 614990 Пермь

** Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013 Пермь

E-mails: azheganov@psu.ru, nsi@psu.ru, gorin@psu.ru, shardakov@icmm.ru

Проведены экспериментальные исследования процессов развития и релаксации напряжений в системе эпоксидная матрица — наполнитель в условиях изотропных термического и барического воздействий. С помощью эмпирической модели релаксационных процессов в матрице композиционного материала проанализированы данные о ядерном квадрупольном резонансе кристаллов наполнителя. Установлена зависимость эффективного времени релаксации напряжений от температуры, внешнего давления, величины и вида деформаций полимерной матрицы.

Ключевые слова: релаксация, зернистые композиты, метод ядерного квадрупольного резонанса.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В процессе изготовления изделий из полимерных композиционных материалов в них, как правило, возникают внутренние напряжения. Для снятия технологических и усадочных напряжений изделия подвергаются отжигу. Однако при последующем охлаждении в гетерогенной системе матрица — наполнитель развиваются значительные напряжения [1, 2]. Эти напряжения не могут быть сняты путем отжига или иного воздействия на материал. Они уменьшаются только в результате естественного процесса релаксации, обусловленного молекулярной подвижностью в полимерах.

В данной работе приведены результаты исследования процесса релаксации внутренних напряжений в зернистом композите с эпоксидной матрицей.

Эксперименты выполнены методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). Явление ЯКР наблюдается в кристаллических веществах, содержащих атомные ядра со спином $I \geq 1$. Спектральные параметры ЯКР высокочувствительны к изменению внешних условий, в которых находятся кристаллы. Это позволяет использовать порошок кристаллического наполнителя в качестве индикатора внутренних напряжений в полимерной матрице [3]. Давление полимерной матрицы p_f на поверхность кристаллов индикаторного вещества вызывает пропорциональное изменение частоты ЯКР ν_f :

$$\nu_f(p_f) = \nu_f(0) + \left(\frac{\partial \nu}{\partial p}\right)_T p_f.$$

Здесь $\nu_f(0)$ — частота ЯКР кристаллов индикаторного вещества при отсутствии давления; p_f — среднее значение контактного давления на частицы наполнителя в исследуемом образце.

Объектом исследования являлись образцы из эпоксидных смол ЭД-10, ЭД-16 и ЭД-20, отвержденных полиэтиленполиамином при температуре $T = 413$ К. В качестве наполнителя был введен порошок закиси меди Cu_2O с объемной концентрацией $c_f = 0,10 \div 0,12$. Образцы имели форму цилиндров диаметром 8 мм и высотой 20 мм.

При $T = 293$ К и атмосферном давлении частота ЯКР ядер ^{63}Cu в кристаллах Cu_2O равна $\nu = 26\,015$ кГц. При равномерном всестороннем сжатии кристаллов давлением p частота увеличивается с постоянной скоростью $(\partial\nu/\partial p)_T = (369 \pm 2)$ Гц/МПа. Значение коэффициента $(\partial\nu/\partial p)_T$ практически не зависит от температуры [2]. Достоинством этого индикаторного вещества является также кубическая структура его кристаллической решетки, что позволяет рассматривать частицы Cu_2O как изотропные тела при равномерном всестороннем сжатии и нагреве.

Изменение частоты ЯКР ядер меди в диапазоне $T = 300 \div 400$ К более чем на порядок превышает сдвиг частоты, вызванный давлением полимерной матрицы [4, 5]. Поэтому для компенсации температурной зависимости частоты ЯКР использовался контрольный образец (порошок Cu_2O , не внедренный в эпоксидную смолу). Оба образца находились в одинаковых условиях: при одной и той же стабилизированной температуре T и одном и том же внешнем давлении p_e . Измерялся сдвиг частоты (разность частот) линии ЯКР ν_f в исследуемом образце относительно линии ЯКР ν в контрольном образце [4]:

$$\Delta\nu = \nu_f(T, p_e) - \nu(T, p_e) = \left(\frac{\partial\nu}{\partial p}\right)_T (p_f - p_e). \quad (1)$$

При описании результатов экспериментов, выполненных методом ЯКР, величины контактного давления приводятся в единицах частоты.

Экспериментальная установка включала импульсный фурье-спектрометр ЯКР, заполненную маслом камеру высокого давления и систему термостатирования. Для создания гидростатического давления в камере использовался пресс-манометр МП-600. Температура поддерживалась постоянной с точностью до 0,02 К. С использованием накопления сигнала и с учетом ряда эффектов, связанных с детектированием неоднородно-уширенных линий, удавалось надежно фиксировать малые сдвиги частоты ЯКР кристаллов наполнителя и определять величину контактного давления с погрешностью, не превышающей 0,1 МПа.

2. МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ЭПОКСИДНЫМИ ОБРАЗЦАМИ

2.1. Температурная зависимость внутренних напряжений в эпоксидной матрице. Изготовленные образцы были подвергнуты отжигу при $T = 413$ К с последующим охлаждением до $T = 293$ К при атмосферном давлении. Сразу после охлаждения напряжения, возникшие в матрице вблизи поверхности кристаллов наполнителя, в зависимости от марки смолы и степени наполнения достигают значений $\sigma_{rr} = 12 \div 23$ МПа.

При исследовании процесса развития внутренних напряжений образцы помещались в масляную ванну термостата. Температура масла изменялась ступенчато на 5 или 10 К с интервалами 30 мин. Графики зависимости $p_f(T) = \Delta\nu(T)/(\partial\nu/\partial p)_T$ при охлаждении образцов (кривые 1 на рис. 1) практически совпадают с кривыми $p_f(T)$, полученными при их нагреве. Эти кривые имеют два линейных участка, соответствующих стеклообразному и высокоэластическому состояниям матрицы. Диапазон температур, в котором наблюдается излом кривых, соответствует диапазону температур стеклования. Ниже области

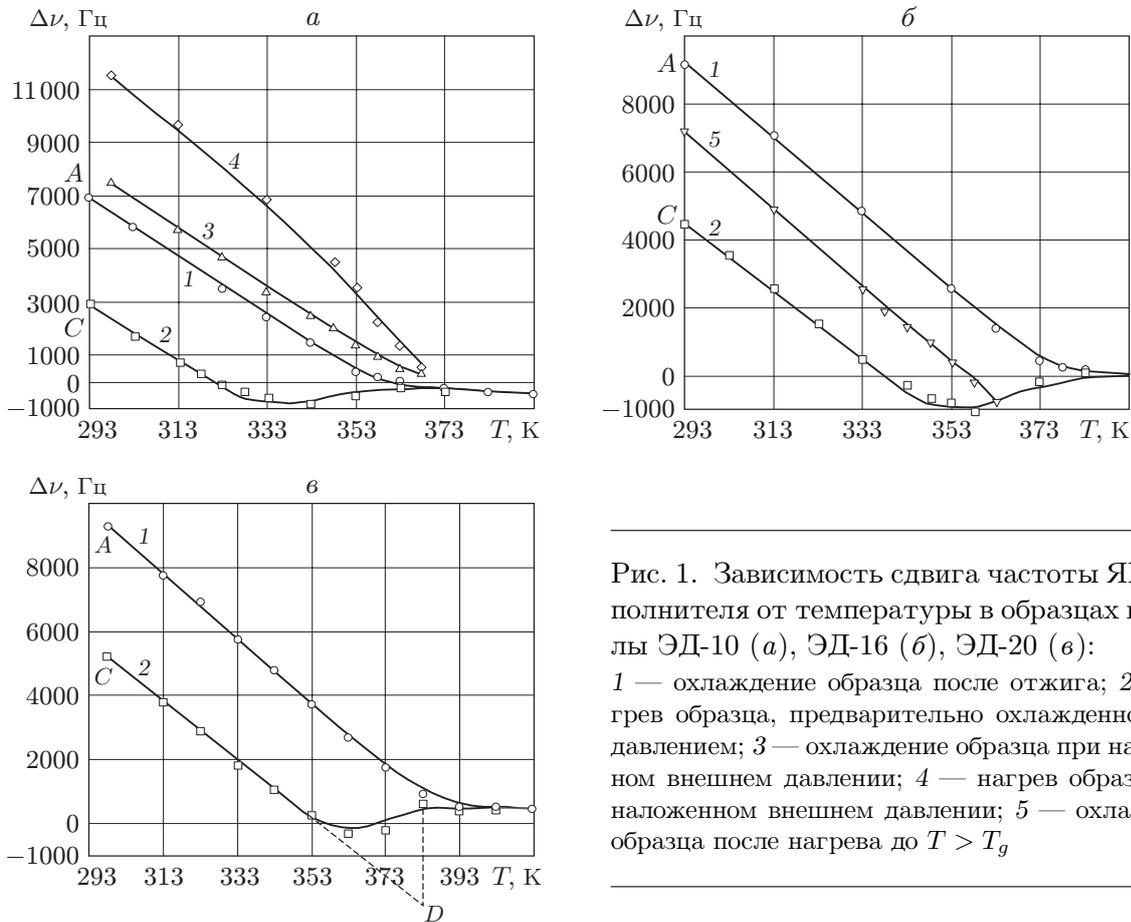


Рис. 1. Зависимость сдвига частоты ЯКР наполнителя от температуры в образцах из смолы ЭД-10 (а), ЭД-16 (б), ЭД-20 (в):

1 — охлаждение образца после отжига; 2 — нагрев образца, предварительно охлажденного под давлением; 3 — охлаждение образца при наложенном внешнем давлении; 4 — нагрев образца при наложенном внешнем давлении; 5 — охлаждение образца после нагрева до $T > T_g$

стеклования наблюдается линейный рост контактного давления, свидетельствующий о неравновесности системы матрица — наполнитель. Найдены средние значения температур стеклования: $T_g = 356$ К для образца из смолы ЭД-10, $T_g = 376$ К для образца из смолы ЭД-16, $T_g = 383$ К для образца из смолы ЭД-20. Различие температур стеклования, измеренных dilatометрическим методом и полученных методом ЯКР, не превышает погрешности эксперимента.

2.2. Влияние внешнего гидростатического давления на процесс релаксации внутренних напряжений. Исследуемый и контрольный образцы помещались в заполненную маслом камеру высокого давления. Камера имела водяную “рубашку”, соединенную с внешним контуром ультратермостата.

Всестороннее сжатие образца внешним давлением вызывает смещение кривой температурной зависимости контактного давления на частицы наполнителя в сторону высоких температур. Кривая 3 на рис. 1 получена при охлаждении образца под давлением $p_e = 49,1$ МПа. Ее смещение относительно кривой 1 свидетельствует об увеличении времени релаксации напряжений вследствие снижения молекулярной подвижности при сжатии материала. Скорость увеличения температуры стеклования смолы ЭД-10 составляет $\partial T_g / \partial p_e = 0,24$ К/МПа.

Наложение внешнего гидростатического давления на застеклованный образец создает дополнительные напряжения в матрице вблизи поверхности частиц наполнителя. Так, сжатие образца из смолы ЭД-10 ($c_f = 0,12$) давлением $p_e = 49,1$ МПа при $T = 293$ К вызывает увеличение контактного давления с $p_f = 18,7$ МПа до $p_f = 81,1$ МПа ($\Delta p_f =$

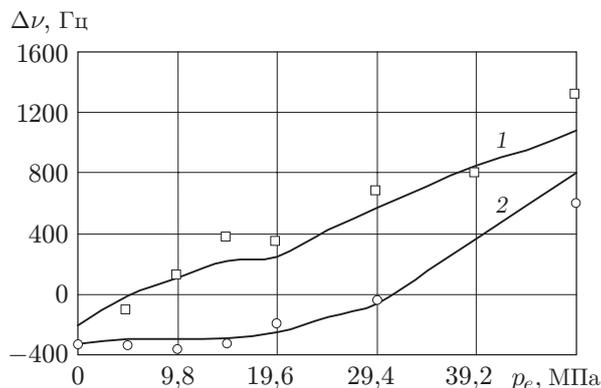


Рис. 2. Развитие напряжений в системе матрица — наполнитель, вызванных ступенчатым увеличением гидростатического давления:
1 — $T = 363$ К; 2 — $T = 368$ К

62,4 МПа). Кривая 4 на рис. 1 характеризует изменение контактного давления при нагреве нагруженного образца. Давление масла в камере поддерживалось на уровне $p_e = 49,1$ МПа. Нелинейность температурной зависимости контактного давления свидетельствует о наличии релаксационного процесса в напряженной матрице. При приближении к температуре стеклования крутизна наклона кривой 4 возрастает, однако при $T = T_g = 356$ К смола не переходит в высокоэластическое состояние, о чем свидетельствует наличие контактного давления, превышающего внешнее давление на 8 МПа. На рис. 1 ординаты $\Delta\nu = (\partial\nu/\partial p)(p_f - p_e)$ точек на кривых 3 и 4 соответствуют значениям контактного давления p_f без учета внешнего гидростатического давления p_e , приложенного к образцу.

2.3. Стеклование матрицы под действием внешнего давления. Обнаружено образование медленно релаксирующих напряжений в системе матрица — наполнитель при температурах, превышающих температуру стеклования (рис. 2). Ступенчатое увеличение гидростатического давления p_e на образец из смолы ЭД-10 ($c_f = 0,12$) на 4,91 МПа через каждые 30 мин при температуре, превышающей температуру стеклования на 7 К (кривая 1 на рис. 2) и 12 К (кривая 2), приводит к возникновению контактного давления $p_f = p_e + \Delta\nu/(\partial\nu/\partial p)$, превышающего внешнее давление.

Наклон кривых $\partial(p_f - p_e)/\partial p_e \leq 0,08$ значительно меньше, чем в случае наложения давления на образец при комнатной температуре [5]: $\partial(p_f - p_e)/\partial p_e = 0,27$. Следовательно, одновременно с ростом напряжений происходит их релаксация, причем по мере сжатия образца время релаксации увеличивается с 10 до 10^3 с. Реакцию на всестороннее сжатие можно рассматривать как переход матрицы в неравновесное (стеклообразное) состояние вследствие сокращения “свободного объема”, необходимого для конформационных движений полимерных цепей.

2.4. Релаксация напряжений при температурах, близких к температуре стеклования. Время релаксации напряжений в отвержденных эпоксидных смолах при комнатной температуре очень большое, поэтому целесообразно проводить исследование при температуре, близкой к температуре перехода смолы в высокоэластическое состояние T_g . Однако по мере приближения к T_g температурные напряжения в системе матрица — наполнитель стремятся к нулю (кривые 1 на рис. 1). Для создания напряжений в матрице при $T \approx T_g$ образцы нагревались до температуры $T = 423$ К, затем охлаждались под гидростатическим давлением $p_e = 49,1$ МПа до комнатной температуры (кривая 3 на рис. 1).

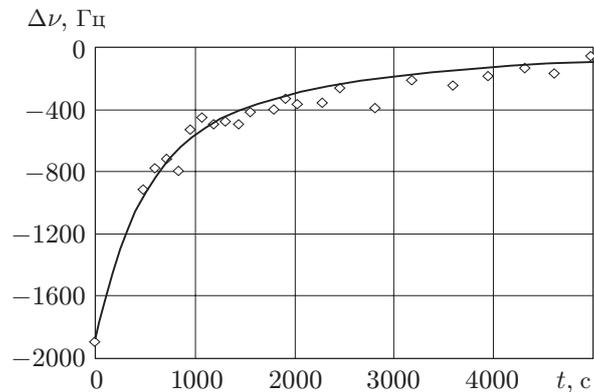


Рис. 3. Процесс релаксации напряжений в системе матрица — наполнитель в образце из смолы ЭД-16 при $T = 358$ К

Всестороннее сжатие образца внешним давлением при $T > T_g$ вызывает появление объемных и сдвиговых деформаций в слоях матрицы, прилегающих к частицам наполнителя. Охлаждение образца под давлением приводит к “замораживанию” созданных деформаций. После снятия внешнего давления при комнатной температуре внутренние напряжения оказываются меньше (точки *C* на кривых 2 рис. 1), чем в образцах, охлажденных без наложения внешнего давления (точки *A* на кривых 1).

Образцы, процесс стеклования которых происходил под давлением, нагревались в масляной ванне термостата при $p_e = 0$. Ожидалось, что контактное давление на частицы наполнителя будет изменяться линейно вплоть до температуры стеклования T_g (линия *CD* на рис. 1, в). Обнаружено, что релаксация напряжений происходит при температурах, значительно меньших температуры стеклования (кривые 2 на рис. 1). Так, для образцов из смолы ЭД-10 релаксационные процессы становятся существенными при $T = 328$ К, из смолы ЭД-16 — при $T = 343$ К, из смолы ЭД-20 — при $T = 358$ К. При этих температурах контактное давление меняет знак, что свидетельствует о появлении растягивающих напряжений в слоях матрицы, прилегающих к поверхности частиц наполнителя. Деформация растяжения сопровождается объемным расширением, поскольку значение коэффициента Пуассона застеклованной смолы меньше 0,5. Существенное уменьшение времен релаксации является следствием увеличения “свободного объема”.

Температурные зависимости контактного давления имеют один и тот же вид для всех образцов, застеклованных под давлением. Было проверено, не происходит ли отслоение матрицы от кристаллов наполнителя при появлении растягивающих напряжений. При температуре, не достигшей температуры стеклования, нагрев образца был прекращен и начато охлаждение, при этом контактное давление сразу начинало линейно возрастать (кривая 5 на рис. 1).

При медленном нагреве образцов с “замороженными” деформациями напряжения в системе матрица — наполнитель практически полностью релаксируют при температуре, меньшей температуры стеклования. Для того чтобы исследовать релаксационный процесс при температуре, близкой к T_g , разогрев образца был проведен максимально быстро. Перед началом опыта масляная ванна нагревалась до выбранной температуры T . После установления температуры в ванну помещался исследуемый образец и отслеживалось изменение частоты сигнала ЯКР наполнителя.

Релаксационные кривые для каждого образца были получены при нескольких значениях температуры, меньших температуры стеклования. Одна из релаксационных зависимостей приведена на рис. 3. При приближении к температуре стеклования время релаксации

напряжений значительно сокращается. Наблюдаемый процесс релаксации имеет неэкспоненциальный характер.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

3.1. Феноменологическая модель релаксационных процессов в системе матрица — наполнитель твердых композитов. В основу модели сетчатого аморфного полимерного материала с зернистым наполнителем положены предположения о макроскопической однородности системы, состоящей из вязкоупругой дисперсионной среды, в объеме которой равномерно распределены упругие частицы дисперсной фазы. В качестве представительного объема использовано составное тело, содержащее одну частицу наполнителя (рис. 4). Напряжения на внешних границах всех составных тел одинаковы и равны напряжениям на внешней границе среды. В качестве исходного ненапряженного состояния принято состояние составного тела при температуре T_g (температуре стеклования матрицы) и внешнем давлении $p_e = 0$. В сферической системе координат, совмещенной с центром составного тела, компоненты тензора напряжений в матрице вблизи поверхности частицы наполнителя имеют вид [4, 5]

$$\sigma_{rr} = -s + c_f s - p_e, \quad \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = s/2 + c_f s - p_e. \quad (2)$$

В выражение для дивергенции тензора напряжений

$$s = 4\mu \frac{(\alpha - \alpha_f)(T_g - T) + (\chi - \chi_f)p_e}{3 + 4\mu[\chi c_f + \chi_f(1 - c_f)]} \quad (3)$$

входят упругие и тепловые характеристики матрицы: α — коэффициент теплового объемного расширения; χ — коэффициент объемной сжимаемости; μ — модуль сдвига; α_f, χ_f — коэффициенты теплового объемного расширения и объемной сжимаемости частицы наполнителя; $c_f = (R_f/R_e)^3$ — объемная концентрация наполнителя.

В данной модели контактное давление p_f на все частицы наполнителя одинаково и численно равно нормальной к поверхности частицы компоненте напряжения в матрице [4]:

$$p_f = -\sigma_{rr}. \quad (4)$$

Из выражений (1), (2), (4) следует, что величина s может быть найдена экспериментально по сдвигу частоты ЯКР наполнителя:

$$s = \frac{\Delta\nu}{(1 - c_f)(\partial\nu/\partial p)}. \quad (5)$$

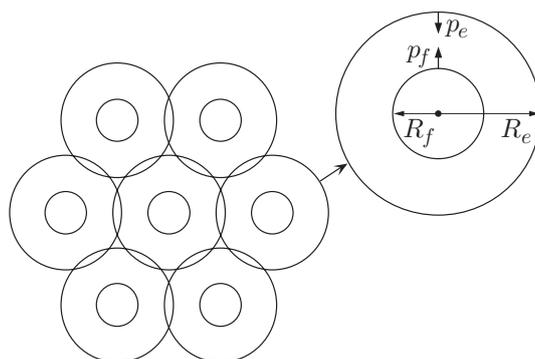


Рис. 4. Структурная модель материала со сферическими включениями

Соотношения (2), (3) не учитывают наличие вязкоупругих свойств у полимерной матрицы. Эти соотношения описывают температурную и барическую зависимости напряжений, если конформационные перегруппировки полимерных цепей не реализуются в течение эксперимента. На рис. 1 этому случаю соответствуют линейные участки кривых 1 и 3 при температурах, меньших температуры стеклования. Наблюдаемая нелинейность температурных зависимостей частот ЯКР наполнителя (кривые 2 и 4 на рис. 1) свидетельствует о наличии релаксационных процессов в напряженной матрице образцов при температурах, меньших температуры стеклования.

Диапазон времен релаксации напряжений в полимерах очень широкий из-за различия подвижности кинетических единиц от отдельных звеньев цепей до надмолекулярных структур [6]. Однако, не рассматривая детально механизм этих движений, можно ввести некоторую эффективную энергию их активации U и для описания температурной зависимости времени релаксации τ использовать соотношение Аррениуса [7]

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(U/(RT)). \quad (6)$$

Здесь $R = 8,31$ Дж/(моль · К) — универсальная газовая постоянная; предэкспоненциальный множитель τ_0 полагается равным периоду колебаний свободного кинетического сегмента: $\tau_0 = 10^{-12}$ с [7].

Необходимо подобрать функцию $U(p, T)$, так чтобы соотношение (6) описывало релаксационные процессы как в высокоэластическом, так и в стеклообразном состоянии матрицы включая переходную область.

Переход из высокоэластического в стеклообразное состояние происходит в некотором узком диапазоне температур $T_g - \delta T \leq T \leq T_g + \delta T$. Объем, в котором возможно движение сегментов молекул, в интервале δT уменьшается настолько, что отдельные сегменты уже не могут совершать некоррелированные движения [8]. Увеличению степени кооперативности молекулярных движений поставим в соответствие приращение эффективной энергии активации:

$$U = U_E \left(1 + g \frac{1}{1 + \exp[(T - T_g)/\delta T]} \right) \quad (7)$$

(U_E — эффективная энергия активации релаксационных процессов в матрице, находящейся в высокоэластическом состоянии).

Из проведенных экспериментов следует, что внешнее давление и внутренние напряжения в материале оказывают влияние на скорость процессов релаксации. В качестве меры увеличения эффективной энергии активации при сжатии материала примем изменение удельной потенциальной энергии упругой деформации

$$\Delta F = \chi p_e^2 / 2.$$

В модели “сетки межмолекулярных связей” [9, 10] внутренние напряжения в материале складываются в основном из напряжений физических межмолекулярных связей. По мере роста напряжений прочность связей уменьшается. Полагая, что сегментарное движение молекул становится возможным только при разрыве физических связей, в уравнение (7) добавим член, характеризующий изменение эффективной энергии активации за счет внутренних напряжений в матрице:

$$\Delta F = -3s^2 / (8\mu).$$

Таким образом, уравнение для эффективной энергии активации принимает вид

$$U = U_E \left(1 + g \frac{1}{1 + \exp[(T - T_g)/\delta T]} \right) - V \left(\frac{3}{8\mu} s^2 - \frac{\chi}{2} p_e^2 \right), \quad (8)$$

где V — молярный объем.

Эксперименты проведены при ступенчатом изменении параметров внешнего воздействия на образец испытываемого материала, поэтому для описания процессов развития и релаксации напряжений в матрице на основании (3), (6), (8) построено рекуррентное соотношение вида

$$s_k = \left(s_{k-1} + \frac{\partial s}{\partial T} \Delta T_k + \frac{\partial s}{\partial p} \Delta p_k \right) \exp \left(- \frac{\Delta t_k}{\tau_k} \right), \quad \tau_k = \tau_0 \exp \left(\frac{U_k}{RT_k} \right),$$

$$U_k = U_E \left(1 + g \frac{1}{1 + \exp [(T_k - T_g)/\delta T]} \right) - \frac{3}{8\mu} V s_{k-1}^2 + \frac{\chi}{6} V p_k^2, \quad (9)$$

где ΔT_k , Δp_k — изменение температуры и внешнего давления на k -м шаге; Δt_k — длительность шага (т. е. время, в течение которого образец находится при заданных T_k и p_k); U_k — эффективная энергия активации, определяющая температурную зависимость времени релаксации; значения коэффициентов $\partial s/\partial T$ и $\partial s/\partial p$ определяются мгновенно-упругими характеристиками χ , μ , α матрицы (3).

В рекуррентное соотношение (9) входят пять подгоночных параметров: U_E — эффективная энергия активации релаксационного процесса в высокоэластической матрице, V — молярный объем кинетического сегмента макромолекулы, $(T_g - \delta T, T_g + \delta T)$ — интервал температур стеклования; g — относительное увеличение энергии активации в переходной области.

3.2. Описание наблюдаемых процессов развития и релаксации напряжений в эпоксидной матрице. Преобразуем рекуррентное соотношение (9) к виду, удобному для описания экспериментальных данных, полученных методом ЯКР. Температура стеклования T_g , входящая в (9), должна быть определена как температура, при которой время релаксации рассматриваемого вида напряжений становится сравнимым с характерным временем эксперимента (продолжительностью шага изменения параметров внешнего воздействия). Ее значение, полученное из релаксационных зависимостей, может совпадать со значением T_g , определенным dilatометрическим методом, только в случае релаксации температурных напряжений. Для того чтобы избежать неоднозначности, исключим T_g из рекуррентного соотношения (9).

Используя соотношения (3) и (5), заменим величины s и $T - T_g$ на соответствующие сдвиги частот ЯКР наполнителя, пренебрегая величинами α_f , χ_f , c_f из-за их малости. Рекуррентное соотношение принимает вид

$$\Delta \nu_k = \left(\Delta \nu_{k-1} + \frac{\partial \Delta \nu}{\partial T} \Delta T_k + \frac{\partial \Delta \nu}{\partial p_e} \Delta p_k + A_k \right) \exp \left(- \frac{\Delta t_k}{\tau_k} \right) - A_k,$$

$$\tau_k = \tau_0 \exp \left(\frac{U_k}{RT_k} \right), \quad (10)$$

$$U_k = U_E \left(1 + \frac{g}{1 + \exp [-b(\Delta \nu_{k-1} + A_{k-1})/(\alpha \delta T)]} \right) - V \left(\frac{2\mu}{3} b^2 (\Delta \nu_{k-1} + A_{k-1})^2 - \frac{\chi}{2} p_k^2 \right),$$

где $b = 3/[4\mu(1 - c_f)(\partial \nu/\partial p)]$.

Мгновенно-упругие характеристики матрицы χ , μ , α , входящие в выражение (10), будем считать равными соответствующим характеристикам этой матрицы в стеклообразном состоянии. Например, для смолы ЭД-10, отвержденной полиэтиленполиамином, они имеют следующие значения [5]: $\alpha = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; $\chi = 0,253 \text{ ГПа}^{-1}$; $\mu = 1,05 \text{ ГПа}$. Учитывая, что упругие характеристики эпоксидных смол, отвержденных одним и тем же отвердителем, имеют близкие значения [11], используем приведенные значения α , χ , μ для всех исследованных образцов.

Таблица 1

Степень наклона линейных участков температурных зависимостей сдвига частоты ЯКР наполнителя (см. рис. 1)

Смола	T_g , К	$\partial\Delta\nu/\partial T$, Гц/К	
		для кривой 1	для кривой 2
ЭД-10 + ПЭПА*	356	-110	-103
ЭД-16 + ПЭПА	376	-112	-100
ЭД-20 + ПЭПА	383	-103	-91

* ПЭПА — полиэтиленполиамин.

Таблица 2

Значения подгоночных коэффициентов в рекуррентном соотношении (10)

Смола	U_E , кДж/моль	g , кДж/моль	δT , К	V , м ³
ЭД-10 + ПЭПА	$96,0 \pm 0,5$	$108,0 \pm 0,5$	2	0,02
ЭД-16 + ПЭПА	$101,6 \pm 0,5$	$113,4 \pm 0,5$	3	0,01
ЭД-20 + ПЭПА	$103,5 \pm 0,5$	$114,5 \pm 0,5$	5	0,01

Сдвиги частот ЯКР наполнителя, измеренные при высокоэластическом состоянии матрицы (кривые 1 и 2 на рис. 1), оказались отличными от нуля, причем эти отклонения превысили погрешность эксперимента. По-видимому, причиной таких отклонений являются напряжения в слое матрицы с пониженной молекулярной подвижностью вблизи поверхности кристаллов наполнителя [12]. Их влияние на регистрируемый сдвиг частоты учтено путем введения в рекуррентное соотношение (10) поправок $A_k = B - CT_k$, где B , C — некоторые постоянные, характеризующие упругие свойства приповерхностного слоя матрицы. Их значения находятся при линейаризации участков зависимостей $\Delta\nu(T)$, соответствующих высокоэластическому состоянию матрицы.

Значения коэффициентов $\partial\Delta\nu/\partial T$ в соотношении (10) определены путем линейаризации низкотемпературных участков зависимостей $\Delta\nu(T)$, соответствующих стеклообразному состоянию матрицы (кривые 1 и 2 на рис. 1), и приведены в табл. 1. Значения подгоночных параметров U_E , g , δT , V найдены путем минимизации суммы квадратов отклонений расчетных кривых $\Delta\nu_k(T_k)$ от экспериментальных точек и приведены в табл. 2.

Расчетные кривые температурных зависимостей сдвигов частоты ЯКР наполнителя в процессах нагрева (кривые 2 и 4 на рис. 1) и охлаждения (кривые 1 и 3 на рис. 1) образцов хорошо ложатся на экспериментальные точки при использовании одних и тех же значений подгоночных параметров. Следует отметить, что значительные по величине напряжения приводят к ускорению процессов релаксации в матрице (кривые 2 и 4 на рис. 1).

Процесс релаксации напряжений при фиксированной температуре в образцах с “замороженными” деформациями описывается соотношением (10), в котором значения коэффициентов p_k , Δp_k , ΔT_k , A_k положены равными нулю. Были использованы параметры подгонки (см. табл. 2), полученные при обработке температурных зависимостей $\Delta\nu(T)$. Одна из полученных релаксационных кривых показана на рис. 3. Уменьшение внутренних напряжений со временем имеет многоэкспоненциальный характер.

Из рис. 1, 3 следует, что рекуррентное соотношение (10) достаточно точно описывает процессы релаксации напряжений в матрице при температуре, меньшей температуры стеклования.

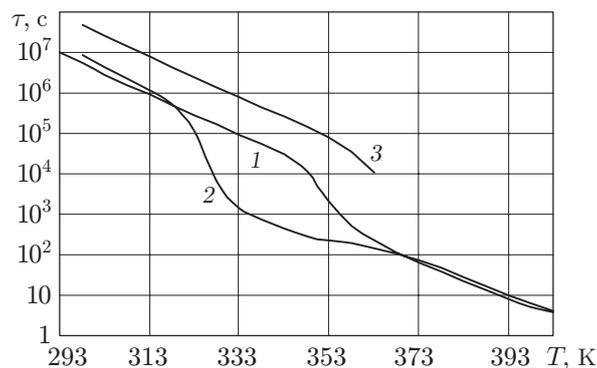


Рис. 5. Зависимость эффективного времени релаксации напряжений от температуры в образце из смолы ЭД-10:

1 — охлаждение образца в отсутствие внешнего давления; 2 — нагрев образца с “замороженными” деформациями без наложенного давления; 3 — охлаждение образца под давлением

Для удовлетворительного описания барических зависимостей внутренних напряжений, полученных в случае ступенчатого наложения давления $\Delta p_k = 4,91$ МПа при температуре, большей температуры стеклования (см. рис. 2), потребовалось уменьшение подгоночного параметра V до значения $V = 0,009$ м³.

Температурные зависимости эффективного времени релаксации напряжений τ , соответствующие рекуррентному соотношению (10), показаны на рис. 5. Возрастание степени кооперативности движения сегментов макромолекул матрицы в диапазоне температур, соответствующем переходу к стеклообразному состоянию, приводит к увеличению эффективной энергии активации релаксационных процессов и изменению времени τ более чем на порядок (кривая 1 на рис. 5). Время релаксации зависит не только от температуры, но и от напряженного состояния системы матрица — наполнитель. При сжатии материала внешним давлением $p_e = 49,1$ МПа время релаксации увеличивается (кривая 3). Напряжения растяжения, появляющиеся при нагреве образца с “замороженными” деформациями, приводят к уменьшению τ при температуре, значительно меньшей T_g (кривая 2 на рис. 5).

4. ВЫВОДЫ

Экспериментально исследовано влияние температуры и внешнего давления на величину внутренних напряжений в зернистом композите с эпоксидным связующим. При температурах, больших температуры стеклования связующего, напряжения близки к нулю. При комнатной температуре напряжения вблизи поверхности частиц наполнителя достигают $\sigma_{rr} = 19 \div 27$ МПа.

Всестороннее сжатие материала внешним давлением приводит к увеличению времени релаксации напряжений, появлению медленно релаксирующих напряжений при температурах, соответствующих высокоэластическому состоянию матрицы, в то время как при увеличении внутренних напряжений сокращается время их релаксации. Температура стеклования, определенная по степени активации релаксационных процессов, изменяется в зависимости от внешнего давления, напряжений и деформаций.

Экспериментально наблюдаемые температурные и барические зависимости внутренних напряжений описываются одним феноменологическим соотношением. Поиск подгоночных параметров осуществлялся при совместной обработке измеренных значений сдвигов частоты во всех проведенных экспериментах. В результате для каждого образца получен

набор параметров подгонки. Предложенные расчетные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными для всех исследованных образцов.

Таким образом, использование методов ЯКР-спектроскопии расширяет возможности экспериментального исследования термомеханических процессов в системе матрица — наполнитель твердого композиционного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермолаев К. В., Тарасов В. П., Ерофеев Л. Н. и др. Импульсный метод ЯКР для измерения внутренних напряжений в отвержденных эпоксидях // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 1998. Т. 40, № 10. С. 1715–1719.
2. Ainbinder N. E., Azheganov A. S., Danilov A. V., Shestakova N. K. Application of the NQR method for studying polymer materials // J. Molecular Structure. 1995. V. 345. P. 105–112.
3. Hewitt R. R., Mazelsky B. Nuclear quadrupole resonance as a nondestructive probe in polymers // J. Appl. Phys. 1972. V. 43, N 8. P. 3386–3392.
4. Айнбиндер Н. Е., Ажеганов А. С., Бегишев В. П., Шестакова Н. К. Применение метода ЯКР для измерения напряжения в системе матрица — наполнитель в композиционных материалах // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23, № 9. С. 14–18.
5. Ажеганов А. С., Бегишев В. П., Горинов Д. А. и др. Использование метода ядерного квадрупольного резонанса для изучения упругих и термических свойств твердых композиционных материалов // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2004. Т. 46, № 9. С. 1638–1648.
6. Рот Г.-К., Келлер Ф., Шнайдер Х. Радиоспектроскопия полимеров. М.: Мир, 1987.
7. Релаксационные явления в полимерах / Под ред. Г. М. Бартенева, Ю. В. Зеленева. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1972.
8. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1982.
9. Шардаков И. Н., Труфанов Н. А., Бегишев В. П. и др. Определяющие соотношения термомеханического поведения аморфных полимеров в высокоэластическом и стеклообразном состояниях / УрО АН СССР. Ин-т механики сплошных сред. Препр. Свердловск, 1990.
10. Иржак Т. Ф., Варюхин С. Е., Ольхов Ю. А. и др. Модель физической сетки: релаксационные свойства полимеров в высокоэластическом состоянии // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1997. Т. 39, № 4. С. 671–676.
11. Справочник по композиционным материалам: В 2 кн. / Под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение, 1988.
12. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980.

Поступила в редакцию 29/IX 2005 г.