

УДК 678.01:(53+54):678.55

О ВЛИЯНИИ РЕЖИМА ОТВЕРЖДЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ЭДТ-10*А. Д. Бернацкий, С. С. Епифанова*

Многочисленные исследования влияния структуры на механические свойства полимеров можно условно разделить на две группы. В первой группе работ исследовалось влияние структуры на результативные стандартные характеристики полимеров, такие как прочность при растяжении, сжатии и изгибе, твердость и т. д. [1]. Вторая группа работ включает исследования влияния структуры на релаксационные характеристики полимеров [2, 3]. Следует подчеркнуть, что подобное деление является условным, поскольку при определенной постановке эксперимента релаксационные характеристики могут быть получены также и из стандартных испытаний.

На практике чаще всего используются методы первой группы, так как они отличаются простотой аппаратного оформления и малыми затратами времени на испытание. Однако при больших глубинах отверждения, соответственно больших степенях полимеризации для линейных полимеров, стандартные методы оказываются малочувствительными [1, 4]. Кроме того, как будет показано ниже, эти методы могут привести иногда к противоречивым результатам.

С другой стороны, принятые в настоящее время методики измерения релаксационных характеристик [2, 3] являются трудоемкими и поэтому не нашли широкого распространения в качестве экспресс-методов.

Цель настоящей работы — выбор достаточно простых методик механических испытаний, позволяющих определить приведенные релаксационные характеристики, чувствительные к изменению структуры при больших глубинах отверждения полимера.

## Экспериментальная часть

Изучали влияние режима отверждения на механические свойства эпоксидного компаунда ЭДТ-10. Для изготовления образцов отливали бруски размером  $15 \times 15 \times 100$  мм. Применяемое связующее не содержало растворителя. Режимы отверждения и результаты экстракции отвержденного полимера представлены в таблице.

Образцы для испытаний вытачивали из брусков. Термомеханические исследования проводили путем измерения деформации ползучести при сжатии на цилиндрических образцах высотой 10 мм и диаметром 7 мм.

В вискозиметре Хепплера образец нагревали до определенной температуры со скоростью  $1^\circ/\text{мин}$ . и нагружали до напряжения, равного  $10,4 \text{ кг}/\text{см}^2$ . При этом фиксировали величины деформации, развивавшейся в образце, через 1, 3, 10 и 100 сек., т. е. время ползучести или временная база составляла 1, 3, 10 и 100 сек. Затем образец разгружали и повышали температуру на  $5-10^\circ$ , после чего образец вновь нагружали и повторяли указанные измерения.

Для испытаний на растяжение были изготовлены стандартные цилиндрические образцы [5]. Испытания проводили при комнатной температуре и трех постоянных скоростях деформации  $v_e$  ( $v_e \approx 0,0005, 0,01$  и  $1 \text{ мин}^{-1}$ ). Методика испытаний подробно изложена в работе [5].

Для определения  $v_e$  и приближенной оценки величины деформации, соответствующей максимальному напряжению для данного образца, изме-

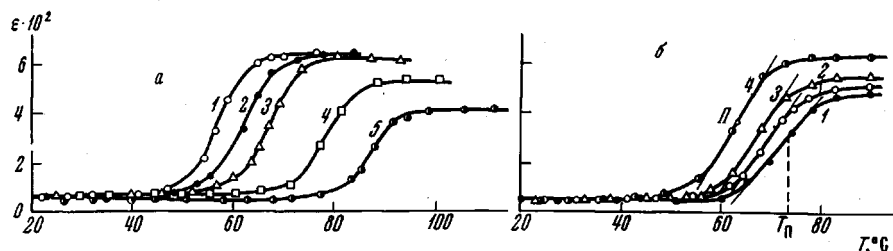


Рис. 1. Термомеханические кривые компаунда ЭДТ-10:

*a* — временная база  $t_6 = 100$  сек. Температура отверждения: 1 — 140; 2 — 160; 3 — 180; 4 — 200 и 5 — 220°; *б* — температура отверждения 160. Временная база  $t_6$ : 1 — 1; 2 — 3; 3 — 10 и 4 — 100 сек.

ряли суммарную деформацию образца по изменению расстояния между захватами испытательной машины. Проведение подобных исследований значительно упрощает аппаратное оформление эксперимента и вполне доступно на обычных испытательных машинах. Однако такие испытания

Таблица

Режимы отверждения и содержания растворимой фракции в отливках эпоксидного компаунда ЭДТ-10

Режим отверждения	Образцы					
	1	2	3	4	5	6
Температура, °C	120	140	160	180	200	220
Время отверждения, часы	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Содержание растворимой фракции, %	70	—	94	99	99	—

не дают возможности получить достоверную диаграмму растяжения, так как суммарная деформация может отличаться от деформации, измеренной на базе [5].

Диаграммы растяжения ЭДТ-10, отвержденной по исследованным режимам, с измерением деформации на базе при  $v_e = 0,01 \text{ мин}^{-1}$  были получены ранее [4]. Диаграммы растяжения имели отчетливо выраженную экстремальную точку, ордината которой носит название предела вынужденной эластичности  $\sigma_v^*$  [2].

На рис. 1, *a* представлены термомеханические кривые, полученные при времени действия постоянной нагрузки (временной базе), равном 100 сек. Как видно из рис. 1, *a*, повышение температуры отверждения приводит к регулярному смещению кривых по оси температур, при этом высота горизонтального плато уменьшается. Эти результаты согласуются с данными, приведенными в работе [6] для эластомеров, где было показано, что с увеличением времени вулканизации модуль высокоэластичности монотонно повышается.

Зависимость положения термомеханических кривых по оси абсцисс от временной базы представлена на рис. 1, *б*. Как указывалось в работах [7], увеличение временной базы приводит к понижению температуры размягчения.

Результаты испытаний на растяжение при постоянной скорости деформации приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, а, испытания при одной скорости деформации могут привести к весьма неоднозначному ответу о влиянии режима отверждения на механические свойства полимера. Так, при  $v_e \approx 0,85 \text{ мин}^{-1}$  зависимость предела вынужденной эластичности от температуры отверждения имела минимум, в то же время при  $v_e \approx 0,0005 \text{ мин}^{-1}$  отмечался максимум. Это является следствием наличия высокоэластической деформации полимеров в стеклообразном

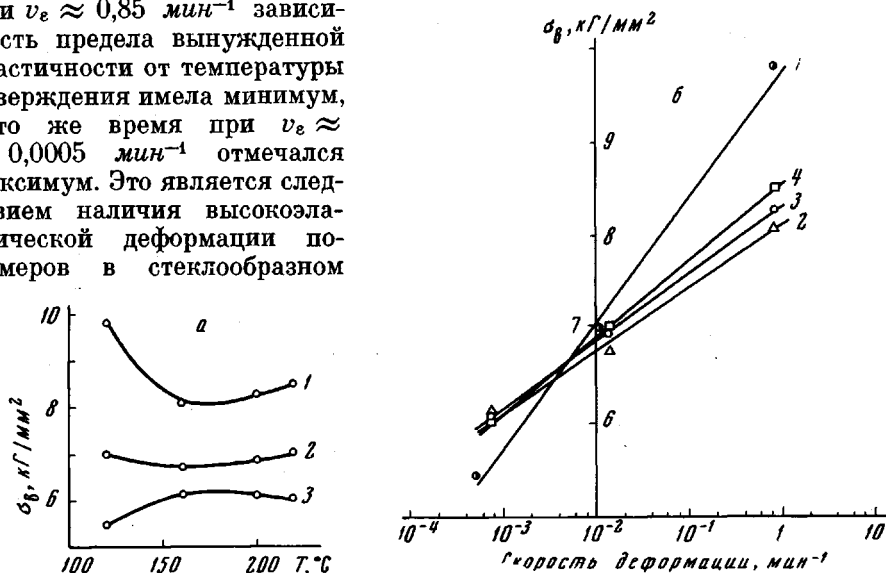


Рис. 2. Зависимость предела вынужденной эластичности от режима отверждения (а) и скорости деформации (б): а — скорость деформации  $v_e$ : 1 — 0,85; 2 —  $10^{-2}$  и 3 —  $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ; б — температура отверждения  $T_{отв}$ : 1 — 120; 2 — 160; 3 — 200 и 4 — 220°

состоянии («вынужденная» высокоэластичность [2]), приводящей к зависимости  $\sigma_v^*$  от  $v_e$ .

Зависимость  $\sigma_v^*$  от  $\lg v_e$  оказалась линейной (рис. 2, б). Подобные результаты для большинства аморфных полимеров хорошо известны [2]; здесь необходимо лишь отметить, что в описываемых экспериментах деформация, соответствующая достижению  $\sigma_v^*$ , почти не зависела от  $v_e$ .

### Обсуждение результатов

Анализ результатов эксперимента проводили на основании обобщенного уравнения Максвелла [8], позволяющего удовлетворительно описывать напряженное и деформированное состояние ряда пространственных полимеров, обладающих лишь обратимыми составляющими суммарной деформации [9, 10]. Строгое определение параметров указанного уравнения с учетом спектра времен релаксации возможно лишь при использовании четырех режимов нагружения [9, 11]. Однако, как указывалось выше, проведение полного комплекса испытаний весьма сложно и требует большой затраты времени. Поэтому был принят ряд упрощающих допущений, позволивших получить для контроля режима отверждения лишь некоторые приведенные характеристики компаунда ЭДТ-10.

Как и в работе [2], было принято, что для описания напряженного и деформированного состояний полимеров можно ограничиться лишь одним членом спектра времен релаксации высокоэластической деформации, а также пренебречь влиянием объемной деформации на время релаксации. Следует отметить, что принятые упрощения позволяют описать количественно процесс деформации только в отдельных случаях [10], поэтому полученные ниже параметры ЭДТ-10 могут служить лишь для сравнения режимов отверждения.

В этом случае при наличии лишь обратимых составляющих суммарной деформации для изотермического одноосного растяжения обобщенное уравнение Максвелла можно записать в следующей форме [9]:

$$v_\varepsilon \equiv \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{f^*}{\eta_0^*} \exp \frac{f^*}{m^*} \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon$  — суммарная деформация;  $t$  — время;  $\sigma$  — напряжение,

$$f^* = \sigma - E_\infty \varepsilon^* \equiv \sigma(1 + E_\infty / E) - E_\infty \varepsilon,$$

где  $E_\infty$  — модуль высокоэластичности;  $\varepsilon^*$  — высокоэластическая составляющая суммарной деформации,  $m^*$  — модуль скорости, а

$$\eta_0^* = 3GT_0^*(1 + G_\infty / G) \exp(U / k\theta) \quad (2)$$

коэффициент начальной релаксационной вязкости. В выражении (2)  $G$  — модуль сдвига,  $G_\infty$  — модуль высокоэластичности при сдвиге, связанный с  $E_\infty$  известным соотношением  $E_\infty = 3G_\infty$ ,  $U$  — энергия активации,  $k$  — постоянная Больцмана и  $\theta$  — абсолютная температура.

Следует отметить, что параметры уравнения (1) являются функциями температуры, вид которых определяется из макроскопического эксперимента [9, 11].

Известно [7], что термомеханическая кривая представляет собой сечение по времени кривых ползучести, полученных в широком интервале температур при одинаковом достаточно малом напряжении.

Для случая изотермической ползучести ( $\sigma = \text{const}$ ) из уравнения (1) получим:

$$d\xi / dt = (-E_\infty / \eta_0^*) \xi \exp \xi, \quad (3)$$

где  $\xi = f^* / m^*$ .

Так как значение  $\sigma$  мало, то как правило  $\xi \ll 1$ ; в исследуемом случае  $\xi < 0,5$ . На основании этого  $\exp \xi$  можно заменить двумя членами степенного ряда (для  $\xi = 0,5$  ошибка от такой замены не превышает 12%), после чего, учитывая начальные условия

$$\varepsilon_0 = \sigma / E \quad (\xi_0 = \sigma / m^*) \quad \text{при } t = 0, \quad (4)$$

интеграл уравнения (3) можно получить в замкнутом виде:

$$t = \frac{\eta_0^*}{E_\infty} \left\{ \ln C - \ln \frac{\xi}{1 + \xi} \right\}, \quad (5)$$

где  $C = \sigma / (\sigma + m^*)$ .

Уравнение термомеханической кривой получается непосредственно из уравнения (5), если предположить, что временная база  $t_0 = \text{const}$  и использовать экспериментальные зависимости параметров уравнения (1) от температуры [9, 11].

В работе [9] было показано, что для компаунда ЭДТ-10:

$$\lg \eta_0^* = A + a / \theta \quad (6)$$

$$E_\infty = B - b\theta \quad (7)$$

и в узком интервале  $\theta$ :

$$m^* \approx \text{const}, \quad (8)$$

где  $A$ ,  $a$  и  $B$ ,  $b$  — постоянные. Поэтому при анализе термомеханических кривых ЭДТ-10 были использованы выражения (6) — (8).

Логарифмируя (5) и используя (6) — (8), получим:

$$\ln t_0 = \frac{a}{\theta} + \ln(B - b\theta) + \left\{ A + \ln \left[ \ln \frac{C(1 + \xi)}{\xi} \right] \right\} \quad (9)$$

Рассмотрим участок термомеханической кривой вблизи точки перегиба (рис. 1). Как видно зависимость  $\epsilon$  от  $\phi$  вблизи точки перегиба близка к линейной. Поэтому из выражений (3), (7) и (8) следует, что  $\zeta$  в точке перегиба является квадратичной функцией температуры. Последнее обстоятельство позволяет упростить выражение (9) и получить простую связь температуры, соответствующей точке перегиба термомеханической кривой, с временной базой.

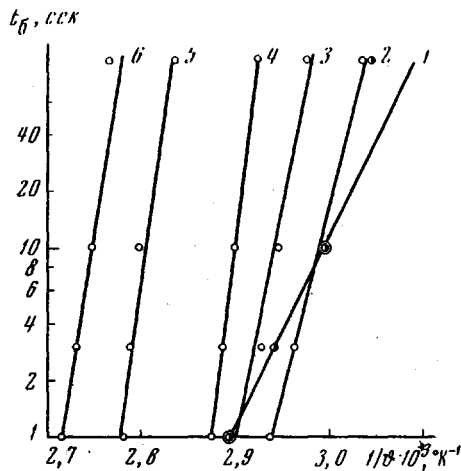


Рис. 3. Зависимость температуры  $\phi_{п}$ , соответствующей точке перегиба термомеханических кривых, от временной базы  $t_{\phi}$

Температура отверждения  $\phi_{отв}$ : 1 — 120; 2 — 140; 3 — 160; 4 — 180; 5 — 200 и 6 — 220°

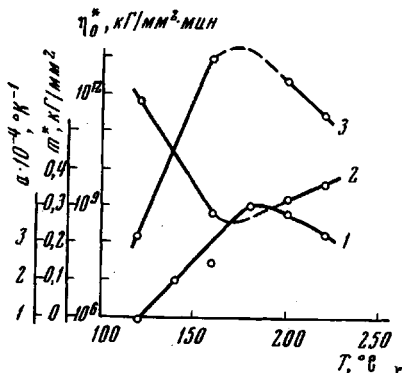


Рис. 4. Зависимость релаксационных параметров ЭДТ-10 от температуры отверждения  $\phi_{отв}$ :

1 —  $a = a(\phi_{отв})$ ; 2 —  $m^* = m^*(\phi_{отв})$  и 3 —  $\eta_0^* = \eta_0^*(\phi_{отв})$

В узком интервале изменения временной базы смещение точки перегиба на термомеханических кривых по оси  $\phi$  составляет 6—15°, поэтому изменение логарифма  $E_{\infty}$ , а также изменение отношения квадратичных функций  $\phi$  будут малыми, откуда

$$\ln t_{\phi} \approx a / \phi_{п} + D = U_0' / (k\phi_{п}) + F. \quad (9a)$$

Здесь  $D$  и  $F$  — постоянные, индекс «п» указывает значение  $\phi$  в точке перегиба, а связи  $t_{\phi}$  с  $\phi_{п}$  придана форма, полученная ранее в работах [7] для колебательных процессов.

Зависимость  $t_{\phi} = t_{\phi}(\phi_{п})$ , полученная из термомеханических кривых (рис. 1), представлена на рис. 3. Как видно из приведенных данных, зависимость (9a) удовлетворительно выполняется в исследованном интервале временных баз. Тангенс угла наклона прямых на рис. 3 дает возможность вычислить  $a$ .

Так как в макроскопическом эксперименте определяется значение коэффициента начальной (релаксационной) вязкости, то значения  $a$  могут отличаться от величины энергии активации  $U$  (см. уравнение (2)). С другой стороны, сопоставление (6) и (2) показывает, что изменения  $a$  связаны с изменением  $U$ .

Известно, что пластификатор [2] снижает энергию активации. Поэтому зависимость  $a = a(\phi_{отв})$  (рис. 4) дает возможность оценить жесткость полученной структуры. Как видно из рис. 4, на кривых  $a = a(\phi_{отв})$  имеется максимум, что позволяет определить оптимальную температуру отверждения при времени выдержки, равном 1,5 час.

Здесь уместно отметить, что определение значений  $a$  этим способом дает весьма приближенные результаты, так как в исследованном интервале

временных баз  $\vartheta_{\text{Д}}$  изменялась всего на 6—15°, что приводит к очень незначительным изменениям величины обратной температуры.

Режим постоянной скорости деформации при изотермическом растяжении позволяет определить величину модуля скорости и оценить коэффициент начальной (релаксационной) вязкости [11].

При этом из зависимости предела «вынужденной» эластичности  $\sigma_{\text{в}}^*$  от логарифма скорости деформации  $v_{\text{е}}$  сразу же вычисляли модуль скорости  $m^*$  [11]:

$$\sigma_{\text{в}}^* \simeq \sigma_{\text{в}_0}^* + m^* \ln (v_{\text{е}} / v_{\text{е}_0}) \quad (8)$$

Здесь индекс «0» относится к фиксированной скорости деформации (например,  $k v_{\text{е}} = 0,01 \text{ мин}^{-1}$ ).

Значения  $m^*$ , определенные по тангенсу угла наклона прямых  $\sigma_{\text{в}}^* = \sigma_{\text{в}}^*(\lg v_{\text{е}})$ , также приведены на рис. 4. В отличие от  $a = a(\vartheta_{\text{отв}})$  зависимость  $m^* = m^*(\vartheta_{\text{отв}})$  проходила через минимум.

Логарифм приведенной величины коэффициента начальной релаксационной вязкости был вычислен по приближенной формуле [11]:

$$\lg \eta_0^* \simeq \sigma_{\text{в}_0}^* / 2,302m^* + \lg \sigma_{\text{в}_0}^* - \lg v_{\text{е}_0}. \quad (9)$$

Как видно из рис. 4, характер зависимости  $\eta_0^* = \eta_0^*(\vartheta_{\text{отв}})$  весьма сходен с характером зависимости  $a = a(\vartheta_{\text{отв}})$ , что можно объяснить экспоненциальной зависимостью  $\eta_0^*$  от  $U$  (см. уравнение (2)). Однако прямой корреляции между  $a$  и  $\eta_0^*$  не должно быть, так как в выражении (2) наряду с  $U$  изменяются и другие параметры уравнения (4).

Таким образом, оценка зависимости коэффициента начальной релаксационной вязкости и модуля скорости по данным испытания в режиме  $v_{\text{е}} = \text{const}$  также позволяет оценить влияние режима отверждения на структуру полимерного связующего ЭДТ-10. При этом величина  $\eta_0^*$  изменяется более значительно, чем  $a$ .

К сожалению, образцы, отвержденные при 180°, не были изготовлены, поэтому не удается указать на полное соответствие экстремальных точек зависимостей, полученных обоими методами.

В заключение отметим, что предложенные механические методы оценки режима полимеризации вполне удовлетворительно коррелируются с физико-химическими и химическими методами (ИК-спектроскопия, экстракция и др.), однако сопоставление этих методов не входит в задачу настоящей работы и будет опубликовано отдельно.

Авторы благодарят А. Л. Рабиновича и Г. И. Гуревича, принявших участие в обсуждении результатов работы.

### Выводы

1. Предложены простые механические методы оценки структуры жестких пространственных полимеров.
2. Релаксационные параметры, определяемые по указанным методам, чувствительны к изменению структуры при больших глубинах отверждения эпоксидного компаунда ЭДТ-10.
3. Релаксационные параметры ЭДТ-10, полученные из термомеханических кривых при разных временных базах, удовлетворительно коррелируют с параметрами, рассчитанными из изотермического растяжения при постоянной скорости деформации.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
15 III 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Прочность полимеров, изд-во «Химия», 1964; Т. И. Соколова, Механика полимеров, 1965, № 1, 3.
2. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
3. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, изд-во «Химия», 1964; С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 450, 1963, 4, 1703,

- 1962; Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, *Механика полимеров*, 1965, № 1, 36; Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. И. Павлов, *Механика полимеров*, 1966, 738; А. Д. Бернацкий, А. Л. Рабинович, *Высокомолек. соед.*, 6, 1064, 1964; А. Д. Бернацкий, Я. М. Сивергин, II International Tagung uher glasfaserverstärkte Kunststoffe und Giessharze; Berlin, 1967, E20.
4. А. Д. Бернацкий, Ю. А. Горбаткина, С. С. Епифанова, Г. А. Молодцов, Б. А. Киселев, А. М. Куперман. *Сб. Применение стеклопластиков в промышленности*, изд-во МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1966, стр. 55.
  5. ГОСТ 11262-65. Метод испытания на растяжение; А. Д. Бернацкий, А. Л. Рабинович, *Стандартизация*, 1965, № 3, 46.
  6. Г. М. Бартнев, Ю. С. Зуев. *Прочность и разрушение высокоэластических материалов*, изд-во «Химия», 1964.
  7. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, *Ж. техн. физики*, 9, 1249, 1939; Ю. С. Лазуркин, *Ж. техн. физики*, 9, 1261, 1939; П. Кобеко, Г. Гуревич, *Ж. техн. физики*, 9, 1270, 1939; Г. М. Бартнев, В. Д. Зайцева, *Высокомолек. соед.*, 1, 1309, 1959.
  8. Г. И. Гуревич, *Ж. техн. физики*, 17, 1491, 1947; *Труды Физического института АН СССР*, 1958, № 21 (148), 49.
  9. В. Ф. Бабич. *Диссертация*, 1966.
  10. А. Д. Бернацкий, *Сб. Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков*, изд-во «Наука», 1967, стр. 116.
  11. А. Л. Рабинович. *Диссертация*, 1965.

---

**EFFECT OF SETTING REGEME OF MECHANICAL BEHAVIOUR  
OF EPOXIDE RESIN EDT-10**

*A. D. Bernatskii, S. S. Epifanova*

Summary

Techniques for determination of relaxational behaviour of crosslinked polymers showing reversible elastic and high elastic deformations have been proposed. Determined relaxational characteristics (by thermomechanical curves and by isothermic elongation) are sensible to setting regeme of epoxide resin EDT-10. Both techniques show similar results.