

УДК 678.01:53

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ  
ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ  
НА ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА***Ву Ба Кием, А. Д. Бернацкий, А. Л. Рабинович,  
А. С. Фрейдин, И. М. Гурман*

Для надежного определения упругих и релаксационных параметров жестких пространственных полимеров необходимо производить эксперименты на образцах с окончательно сформированной структурой. В противном случае, незавершенность образования структуры может существенно влиять как на величины констант неупругой деформации, так и на разброс в значениях измеряемых величин.

Между тем, от правильного учета этих показателей зависит выбор рациональных областей применения подобных полимеров.

До сих пор о влиянии структурирования судили главным образом по прочности, изменяя соотношение полимер — отвердитель, изучая полимеры с разной структурой и т. д., причем большинство экспериментов проводили при изгибе и других видах сложного напряженного состояния, что недостаточно [1].

Особо следует отметить работы [2], в которых изучали влияние условий формирования пространственных полимеров на их релаксационные характеристики. Анализ режима релаксации напряжений, проведенный с помощью уравнения Кольрауша, показал, что при малых временах отверждения модуль высокоэластичности заметно растет с увеличением времени отверждения, а затем, достигая определенной величины, изменяется незначительно.

Известно, что при прочих равных условиях получение полимеров с окончательно сформированной структурой зависит как от температуры, так и от времени отверждения. Показано, что температура отверждения существенно влияет на упругие и релаксационные характеристики полиэпоксидов [3].

Цель данной работы — изучение влияния условий формирования структуры полимеров на примере полиэпоксидов, нашедших широкое применение в стеклопластиках, клеевых соединениях и др.

**Образцы и методика эксперимента**

Для исследования был выбран широко применяемый эпоксидно-полиэфиракрилатный компаунд К-115. В качестве отвердителя применяли полиэтиленполиамин (15 вес. ч. на 100 вес. ч. компаунда).

Стандартные образцы для испытаний на растяжение [4] были изготовлены путем литья в форму [5]. Через трое суток отверждения при 20° образцы в течение различного времени прогревали при 120° в песчаной бане, помещенной в термостат, что обеспечивало равномерность прогрева. Скорость подъема и понижения температуры составляла около 1°/мин. Время термообработки для четырех исследуемых режимов составляло 3; 20; 100 и 500 час.

На термообработанных образцах производили исследование изменения физико-химических свойств отвержденного компаунда К-115 от времени прогрева отливков при 120°. При этом определяли температуру стеклования на консистометре Хепплера и глубину отверждения, оценивавшуюся по экстракции в ацетоне измельченной стружки компаунда.

Одновременно проводили физико-механические испытания, в процессе которых определяли приведенные релаксационные характеристики образцов, подвергнутых термообработке при 120°. Для указанной цели образцы испытывали на растяжение при трех постоянных скоростях деформации [3], отличавшихся примерно на три порядка ( $v_s = 0,05; 1$  и  $70\%/мин.$ ). Методика испытаний подробно изложена в работе [4].

### Результаты испытаний

На рис. 1 представлены результаты физико-химических исследований. Точки, соответствующие значениям, полученным из указанных выше четырех режимов термообработки, изображены сплошными линиями.

Из приведенных данных видно, что для четырех выбранных первоначально режимов температура стеклования ( $T_c$ ) (кривая 2) резко возросла, а затем изменялась также незначительно.

Определение потери веса при экстракции (кривая 1) показало, что для исследованных четырех режимов количество экстрагируемых продуктов изменяется незначительно (9—12%).

Результаты физико-механических испытаний при постоянной скорости деформации представлены на рис. 2, 3. Диаграммы растяжения образцов, полученных при прогреве в течение 20 и 80 час. при 120° (рис. 2), построены, исходя из приведенных диаграмм растяжения  $\sigma/\sigma_{\max}(\epsilon)$  с использованием среднего значения максимального напряжения  $\sigma_{\max}$  для данного режима [6].

Как видно из представленных данных, в ряде случаев были полу-

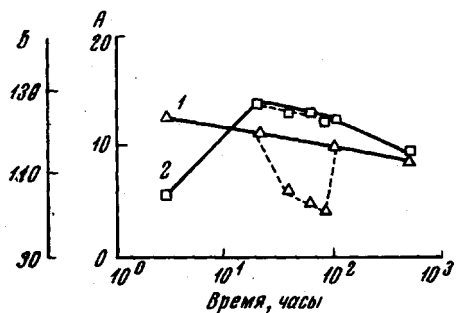


Рис. 1. Влияние режима термообработки на физико-химические свойства компаунда К-115. А — потери веса при экстракции, % (1), Б —  $T_c$  (2)

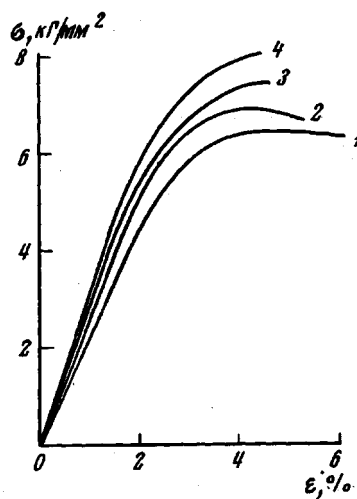


Рис. 2. Диаграммы растяжения образцов, термообработанных при 120° в течение 20 (1, 2) и 80 час. (3, 4). Скорость деформации  $v_s = 0,05$  (1, 3) и  $1\%/мин.$  (2, 4)

чены монотонные диаграммы растяжения (кривые 3 и 4), в то время как для малых времен прогрева имели место диаграммы с экстремальной точкой (кривые 1 и 2), называемой пределом вынужденной высокоэластичности ( $\sigma_v^*$ ). Следует отметить, что для каждого времени прогрева деформация  $\epsilon_v$ , соответствовавшая  $\sigma_v^*$ , мало зависела от скорости деформации  $v_s$ , так же как и  $\epsilon_{\max}$  в случае монотонной диаграммы растяжения.

Для построения зависимости  $\sigma_{\max}(\sigma_v^*)$  от  $v_s$  использовали значения  $\sigma_v^*$  для образцов, имевших диаграмму растяжения с экстремальной точ-

кой, и  $\sigma_{\max}$  для образцов, имевших монотонную диаграмму. Зависимость  $\sigma_{\text{в}}^* (\lg v_{\text{в}})$  для исследованных режимов представлена на рис. 3, а, а зависимость  $\sigma_{\text{в}}^*$  от времени термообработки — на рис. 3, б (сплошные линии).

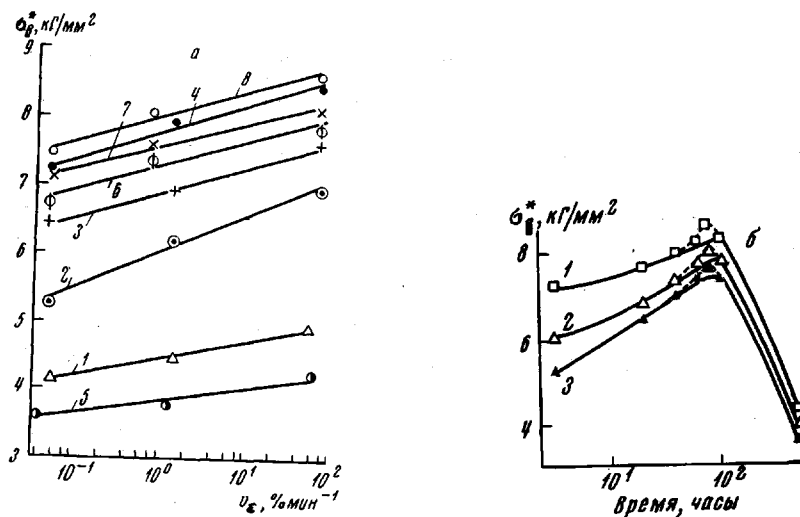


Рис. 3. Зависимость предела прочности  $\sigma$ :

а — от скорости деформации  $v_{\text{в}}$  для образцов, термообработанных при  $120^\circ$  в течение: 1 — без термообработки; 2 — 3; 3 — 20; 4 — 100; 5 — 500; 6 — 40; 7 — 60 и 8 — 80 час.; б — от режима термообработки. Скорость деформации: 1 — 0,05; 2 — 1; 3 — 70%/мин.

Как видно из данных, приведенных на рис. 3, а, зависимость  $\sigma_{\text{в}}^* (\lg v_{\text{в}})$  оказалась близкой к линейной, что совпадает с результатами работ [3, 6, 7].

### Обсуждение результатов

Данные, полученные физико-химическими методами (см. рис. 1), не дают возможности достаточно надежно выбрать режим термообработки, а изменение времени прогрева от 20 до 100 час. — режим для данного компаунда. Поэтому была сделана попытка оценить влияние режима термообработки на релаксационные характеристики компаунда К-115.

Известно [8], что стандартные механические характеристики на последних стадиях структурирования полимеров также оказываются малочувствительными. Кроме того, как видно из рис. 3, б (сплошные линии), для того чтобы по величине  $\sigma_{\text{в}}^*$ , полученной при одной скорости деформации, судить о соотношении процессов структурирования и деструкции, необходимо иметь кривую с достаточно точно определенной экстремальной точкой.

Строгое определение релаксационных характеристик полимера, чувствительных даже к незначительным изменениям структуры, весьма трудоемко [9—11]. Поэтому, очевидно, нерационально проводить широкие физико-механические исследования, связанные со строгим определением релаксационных параметров полимеров, с целью установления оптимального режима структурирования.

В данной работе оптимальный режим структурирования устанавливали путем оценки приведенных релаксационных характеристик полимера, определяемых из результатов испытаний при различных значениях постоянной скорости деформации [3, 9].

Как и в работе [3], при анализе экспериментальных данных на основе обобщенного уравнения Максвелла, удовлетворительно описывающего напряженное и деформированное состояние ряда пространственных

полимеров [9], было принято, что для описания режима нагружения с  $v_e = \text{const}$  можно ограничиться лишь одним членом спектра времен релаксации высокоэластической деформации, а именно тем, который играет преобладающую роль в данном режиме, и не учитывать влияния объемной деформации на время релаксации.

Тогда на основе анализа уравнения теоретической диаграммы растяжения [9] можно получить следующие выражения для приближенной оценки релаксационных параметров:

$$\sigma_v^* = \sigma_{v_0}^* + m^* \ln(v_e / v_{e_0}) \dots \quad (1)$$

$$\lg \eta_0^* = \sigma_{v_0}^* / m^* + \lg \sigma_{v_0}^* - \lg v_{e_0}^* \dots, \quad (2)$$

где  $\sigma_v^*$  — предел прочности (соответственно предел вынужденной эластичности);  $m^*$  — модуль скорости;  $\eta^*$  — коэффициент начальной релаксационной вязкости, индекс 0 относится к фиксированной скорости деформации, например  $v_e = 0,01 \text{ мин}^{-1}$ .

Из выражения (1) видно, что  $m^*$  определяется по наклону прямой  $\sigma_v^* = \sigma_{v_0}^* (\lg v_e)$  ( $m^* = k / 2,302$ , где  $k$  — тангенс угла наклона прямой в координатах  $[\sigma_v^*, \lg v_e]$ ). Сопоставление формулы долговечности, полученной при определенных предположениях из обобщенного уравнения Максвелла [9], с эмпирической формулой Журкова [10] показывает, что значение  $1/m^*$  тесно связано с величиной  $\gamma/RT$ , зависящей от структурно-чувствительного параметра  $\gamma$ . Как и в исследованиях [10], величина  $m^*$  оказалась чувствительной к изменению структуры (рис. 4). При этом минимальное значение  $m^*$  соответствует наиболее стабильной структуре. Как видно из приведенных данных (сплошная часть кривой 2 на рис. 4), минимальное значение  $m^*$  было получено при термообработке при  $120^\circ$  в течение 20 час.

Вывод обобщенного уравнения Максвелла [9] дает основание предполагать, что более чувствительным к изменению структуры должен быть коэффициент начальной релаксационной вязкости  $\eta_0^*$ .

Значения  $\lg \eta_0^*$ , вычисленные по формуле (2), также представлены на рис. 4. В отличие от  $m^*$  для наиболее полно отвержденной структуры значение  $\eta_0^*$  должно быть максимальным [3, 11]. Однако, как видно из рис. 4 (сплошные линии), максимум  $\lg \eta_0^*$  и минимум  $m^*$  не совпадают.

Это послужило основанием для проведения дополнительных опытов с целью получения точек внутри интервала времен прогрева при  $120^\circ$  от 20 до 100 час.

Следует отметить, что уменьшение  $m^*$  после термообработки в течение 500 час. вызывалось изменением характера разрушения, которое сказывалось на виде диаграммы растяжения. Разрушение носило хрупкий характер, а диаграмма растяжения оставалась прямолинейной вплоть до разрыва.

Термообработка при  $120^\circ$  в течение 40, 60 и 80 час. (см. рис. 1 (пунктирные линии)) подтвердила предположение о наличии оптимального режима термообработки, лежащего в интервале от 20 до 100 час. При этом экстремальные значения  $m^*$  и  $\eta_0^*$  отвечали прогреву (при  $120^\circ$ ) в течение одного и того же времени — 60 час. В то же время максимальные значения  $\sigma_v^*$  для изученного интервала скоростей соответствуют 80 час. прогрева при  $120^\circ$  (рис. 3, б).

Этот результат находится в кажущемся несоответствии с предложенным критерием выбора режима отверждения. Однако хорошо известно, что прочность зависит от времени действия нагрузки [10]. При этом для об-

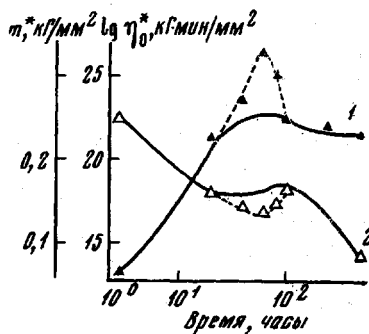


Рис. 4. Изменение коэффициента начальной вязкости  $\eta_0^*$  (1) и модуля скорости  $m^*$  (2) в зависимости от режима термообработки

разцов, прогретых в течение 60 час., зависимость прочности от скорости менее сильная. Это позволяет предположить, что в режиме ползучести для времен, больших чем 100 час. (см. рис. 3, а), длительная прочность образцов, прогретых при 120° в течение 60 час., будет выше длительной прочности образцов, прогретых в течение 80 час.

### Выводы

1. На примере эпоксидного компаунда К-115 исследовано влияние времени термообработки на формирование структуры пространственных полимеров.

2. Показано, что определение релаксационных параметров является более чувствительным методом для изучения кинетики структурирования, нежели стандартные механические характеристики.

3. Определение релаксационных параметров при растяжении с постоянной скоростью деформации дает возможность оценить режим термообработки, ведущий к получению окончательно сформированного полимера.

Научно-исследовательский институт  
строительных конструкций  
им. В. Л. Кучеренко  
Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
24 V 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Шолохова, А. С. Фрейдин, С. Р. Ясовский, И. М. Гурман, М. С. Акутин, Сб. Адгезия и прочность адгезионных соединений, Изд-во МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, т. II, 1968, стр. 3.
2. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Ю. И. Корзенева, Высокомолек. соед., **Б9**, 16, 1967; Ю. И. Корзенева, Диссертация, 1968.
3. А. Д. Бернацкий, С. С. Епифанова, Высокомолек. соед., **A11**, 1262, 1969.
4. ГОСТ 11262-65. Метод испытания на растяжение; А. Д. Бернацкий, А. Л. Рабинович, Стандартизация, 1965, № 3, 46.
5. Ву Ба Кiem, А. Д. Бернацкий, И. М. Гурман, И. Н. Сокольников, А. С. Фрейдин, М. С. Акутин, Сб. Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон, НИИПМ, 1968, стр. 50.
6. А. Д. Бернацкий, А. А. Никишин, А. Л. Рабинович, Э. П. Донцова, Е. Э. Заборовская, В. И. Николайчик, Сб. Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков, изд-во «Наука», 1967, стр. 129.
7. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
8. Г. М. Бартеков, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластичных материалов, изд-во «Химия», 1965.
9. А. Л. Рабинович, Диссертация, 1965.
10. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., **3**, 441, 450, 1961; **4**, 1703, 1962.
11. А. Д. Бернацкий, А. Л. Рабинович, Высокомолек. соед., **6**, 1060, 1964; A. D. Bernazki, J. M. Sivergin, II Internationale Tagung über glasverstärkte Kunststoffe und Giessharze, E20, Berlin, 1967.

### EFFECT OF SETTING CONDITIONS ON PHYSICO-MECHANICAL BEHAVIOR OF CROSSLINKED POLYMERS

*Vu Ba Kiem, A. D. Bernatskiĭ, A. L. Rabnovich,  
A. S. Freidin, I. M. Gurman*

#### Summary

Effect of time of isothermal treatment on physico-mechanical behavior of epoxy-compound K-115 has been studied. Conventional physico-chemical and mechanical methods do not allow to reliably choose setting regime. Relaxation parameters obtained at drawing with constant rate permit to estimate time of thermal treatment required for completed structure.