

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1970

Том (A) XIV

№ 6

УДК 541.64: 536

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ  
НЕКОТОРЫХ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Н. Р. Ладыгина, Ю. А. Горбаткина, С. С. Епифанова*

Исследование теплового расширения термореактивных полимеров приобретает особое значение при рассмотрении механизма совместной деформации полимера и армирующих волокон при низких и высоких температурах. Большое различие в коэффициентах расширения полимеров и волокон является одной из причин возникновения остаточных напряжений в армированных системах. Эти напряжения влияют на физико-механические свойства подобных систем, и с ними необходимо считаться при изготовлении изделий из армированных пластиков.

Цель работы — детальное исследование теплового расширения смол, используемых в качестве связующих при производстве стеклопластиков.

Для измерения расширения использовали дилатометр, аналогичный описанному в работах [1, 2]. Образцы полимера представляли собой сплошные цилиндры длиной 40–50 мм и диаметром 3–4 мм. Точность измерения удлинений составляла 1,5–2 мк. Надежный контакт образца с торцевой стенкой трубы дилатометра с одной стороны и с кварцевым стержнем — с другой обеспечивается давлением пружины. В наших измерениях сила давления на образец равнялась 6–18 г, что соответствовало давлению 0,05–0,15 кГ/см<sup>2</sup>. Температуру измеряли медно-константавой термопарой. Испытания проводили в интервале –150—+200°. Скорость охлаждения и нагревания в дилатометре составляла 1 град/мин. Были изучены типичные представители термореактивных связующих, применяемых для изготовления стеклопластиков. Марки смол и режимы их полимеризации представлены в табл. 1.

Характер теплового расширения заполимеризованных образцов при их первичном нагреве виден из рис. 1, а. Оказалось, что для всех исследуемых смол, кроме ЭЦТ-1, в области стеклования обнаружены «аномальные» из-

Таблица 1  
*T<sub>c</sub>* и *a* исследуемых смол

Марка связующего	Режим полимеризации			$\alpha_1 \cdot 10^6, \text{ см}^{-1}$	$\alpha_2 \cdot 10^6, \text{ см}^{-1}$	Марка связующего	Режим полимеризации			$T_c, ^\circ\text{C}$	$\alpha_1 \cdot 10^6, \text{ см}^{-1}$	$\alpha_2 \cdot 10^6, \text{ см}^{-1}$
	время, часы	<i>T</i> , °C	<i>T<sub>c</sub></i> , °C				время, часы	<i>T</i> , °C	<i>T<sub>c</sub></i> , °C			
ЛМИ-6	1	80	40	90	170	ЭД-5 + + ТЭА	2	80				
	6	130					2	100	95	65	165	
	6	160					2	120				
К-63А	3	80				ЭД-5 + + ТЭАТ	6	160				
	5	150	97	80	172		2	80				
	5	170					2	100	110	52	160	
ЭЦТ-1	1	80				ПН-1	6	120				
	5	130	135	70	165		2	160				
	5	150					мес.	18	15	56	132	

менения длины; на дилатометрической кривой в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое появлялась «яма».

Известно, что подобный вид кривых наблюдается иногда при нагревании линейных полимеров и простых аморфных веществ [3]. «Аномальное» изменение длины определяется при этом тепловой предысторией. Действительно, если нагревать полимер (или простое аморфное вещество) со скоростью, значительно меньшей, чем скорость, с которой он был охлажден, то область размягчения располагается на температурной кривой ниже области стеклования; кинетические едини-

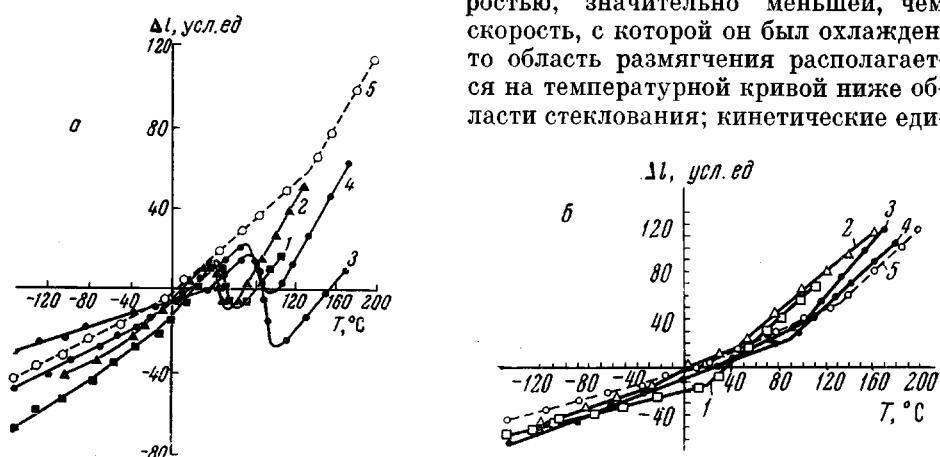


Рис. 1. Линейное тепловое расширение полимеров при первичном (а) и вторичном (б) нагревании:

1 — ПН-1; 2 — ЛМИ-6; 3 — К-6ЗА; 4 — ЭДТ-10 (200°, 1,5 часа) и 5 — ЭЦТ-1

ницы получают подвижность при более низких температурах, и поскольку структура, зафиксированная в образце, более рыхлая, чем структура равновесная при данной температуре, то уменьшение объема, выраженное «ямой» на дилатометрической кривой, объясняется стремлением структуры к равновесной. В данной работе влияние тепловой предыстории было исключено тем, что образцы охлаждали после полимеризации и нагревали в процессе опыта с одной и той же скоростью; таким образом, «аномальное» уменьшение длины в области стеклования не может быть объяснено условиями предварительного охлаждения. При вторичном и последующих нагревах (образцы нагревали до 5—6 раз) «аномальные» изменения длины исчезают — «яма» на кривой длина — температура отсутствует (рис. 1, б), и кривые имеют вид, обычный для стеклющихся веществ.

В работах по изучению расширения термореактивных смол обычно приводятся кривые, не имеющие отмеченного «аномального» изменения длины. Лишь в работе [4] на кривой зависимости длины от температуры для бакелитового лака видна «яма», однако автор не рассматривает условий и причин ее возникновения.

На рис. 1, б видно, что изменение длины образцов ниже и выше области стеклования может быть аппроксимировано отрезками прямых. По их пересечению определяли температуру стеклования  $T_c$ . Значения  $T_c$  и коэффициентов линейного расширения выше  $\alpha_1$  и ниже  $\alpha_2$  области стеклования также приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что  $T_c$  существенно зависит от состава смолы; для эпоксидных смол самая низкая  $T_c$  наблюдается у связующего ЛМИ-6 и наиболее высокая — у связующего ЭЦТ-1 — 40 и 135° соответственно. Возможно, это объясняется тем, что смола ЭЦТ-1 отличается от других эпоксидных смол более жесткой структурой, более плотной упаковкой молекул. В той же таблице приведены результаты испытаний эпоксидной смолы ЭД-5, отверженной триэтаноламином (ТЭА) и триэтаноламинититаном (ТЭАТ). Значения  $T_c$  для композиции ЭД-5 + ТЭА ниже, чем для ЭД-5 + ТЭАТ. При первичном нагреве обоих связующих обнаружены «аномальные» усадки, но величина их для смолы, отвержен-

ной ТЭАТ, меньше, чем для смолы, отверженной ТЭА. Это связано с тем, что отверждающий агент оказывает существенное влияние на строение и свойства смол. Он входит в структуру полимерного продукта, а природа отвердителя определяет участие функциональных групп смолы при реакциях отверждения.

Значения коэффициентов линейного расширения у всех смол мало отличаются друг от друга:  $70-80 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$  ниже области стеклования и  $165-170 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$  выше ее, т. е.  $\alpha$  термореактивных смол по порядку величины такие же, как для линейных полимеров, таких, как например, полиметилметакрилат, полистирол, поливинилхлорид.  $\alpha$  выше области стеклования постоянен, ниже ее — монотонно уменьшается с понижением температуры (рис. 2).

Первые образцы, при расширении которых на дилатометрической кривой наблюдались «ямы», были выточены на станке из массивных отливок. Поэтому, естественно, встал вопрос: нельзя ли объяснить появление «аномалий» напряжениями, возникающими в образцах в процессе механической обработки? Чтобы выяснить это, полученные дилатометрические кривые сравнивали с кривыми теплового расширения образцов, отлитых в трубочках. Трубочки были предварительно обработаны хромпиком, теплым раствором КОН, дистиллированной водой. В качестве антиадгезива использовали полизобутилен.

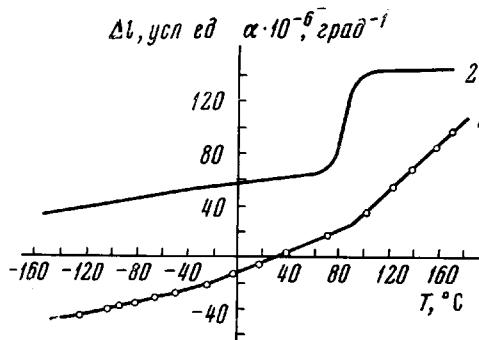


Рис. 2. Температурная зависимость удлинения (1) и  $\alpha$  (2) смолы К-63А

Таблица 2

Влияние режима полимеризации на  $T_c$  и  $\alpha$ -связующего ЭДТ-10

Режим полимеризации		$T_c$ , °C	$\alpha_1 \cdot 10^6$ , град $^{-1}$	$\alpha_2 \cdot 10^6$ , град $^{-1}$	Степень экстракции, %
$T$ , °C	время, часы				
120	1,5	80	65	155	80
140	1,5	82	70	170	90,5
160	1,5	87	70	180	97
160	100	86	80	165	98
180	1,5	95	94	170	98
200	1,5	105	85	138	97,5
220	1,5	105	70	130	

Оказалось, что выточенные и литые образцы расширяются одинаково: в области стеклования при первичном нагреве тех и других существует «яма», исчезающая при последующих нагревах.  $T_c$  и  $\alpha$  образцов, полученных обоими способами, приведены ниже.

Способ получения образцов на связующем ЭДТ-10	$T_c$ , °C	$\alpha_1 \cdot 10^6$ , град $^{-1}$	$\alpha_2 \cdot 10^6$ , град $^{-1}$
Отлитый в стеклянной трубке	92	80	170
Выточенный на станке из отливки	90	75	175

Все дальнейшие измерения проведены на образцах, отлитых в трубочках, без механической обработки.

Можно было предположить, что существование «аномальных» усадок вызвано недостаточной степенью отверждения связующего. Это предположение необходимо было проверить, тем более, что в работе [5], где исследовалось изменение длины в процессе полимеризации, показано, что при нагреве неполностью отверженной смолы (эпоксидная смола, отверженная диаминофенилметаном) дилатометрические кривые очень похожи на

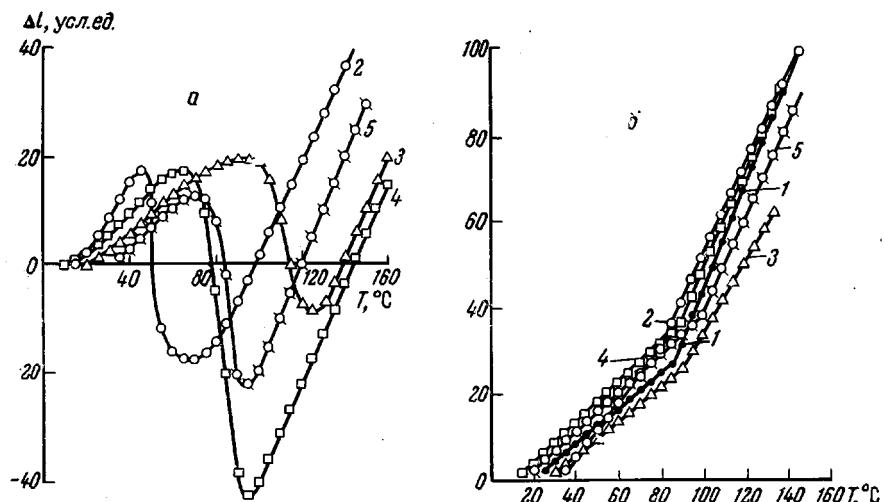


Рис. 3. Влияние режима отверждения на тепловое расширение связующего ЭДТ-10 после первичного (а) и вторичного (б) нагревания:

1 — 120°, 1,5 часа; 2 — 160°, 1,5 часа; 3 — 160°, 100 час.; 4 — 200°, 1,5 часа; 5 — 220°, 1,5 часа

полученные нами: на них также есть «ямы», причем глубина «ямы» уменьшается по мере отверждения смолы. По мнению автора, при полном отверждении смолы «яма» должна отсутствовать. Однако получить такую полностью отверженную смолу автору не удалось. Как ведут себя смолы различной степени отверждения при вторичном нагреве, в работе не исследовалось.

Для проверки предположения о недостаточной степени отверждения связующее ЭДТ-10 было заполимеризовано в течение 1,5 час. при темпе-

Таблица 3

Влияние режима охлаждения заполимеризованных образцов на  $T_c$  и  $\alpha$  смолы ЭД-5

Режим охлаждения	$T_c$ , °С	$\alpha_1 \cdot 10^6$ , $\text{град}^{-1}$	$\alpha_2 \cdot 10^6$ , $\text{град}^{-1}$
60 град/час	95	63	173
10 град/час	94	67	162
Охлаждение в воде	96	68	154
Охлаждение во льду	95	64	165
Охлаждение в жидк. азоте	95	65	170

Таблица 4

Влияние дополнительной термообработки (система ЭД-5 — ТЭА) на  $T_c$  и  $\alpha$

Режим дополнительной обработки		$T$ , °С	$\alpha_1 \cdot 10^6$ , $\text{град}^{-1}$	$\alpha_2 \cdot 10^6$ , $\text{град}^{-1}$
$T$ , °С	время, часы			
40	2	83	75	154
60	2	85	65	156
80	2	107	70	164
100	2	106	60	160
120	2	101	69	168

ратурах 120, 140, 160, 180, 200, 220°, а также в течение 8 и 100 час. при 160° (табл. 2). Экстракция отверженных образцов в ацетоне, хотя и весьма приближенно, характеризующая степень отверждения, показала, что образцы были явно недополимеризованы при 120° и практически полностью отверждены при 160° в течение 100 час. (табл. 2). При первичном нагреве всех образцов независимо от режима полимеризации в области размягче-

ния наблюдается уменьшение длины. При вторичном нагреве «яма» у всех образцов исчезает. Увеличение температуры отверждения от 120 до 200° повышает  $T_c$  на 25° (рис. 3, табл. 2) вследствие увеличения жесткости структуры.

Таким образом, «аномальное» изменение длины в области перехода не связано однозначно со степенью отверждения. Действительно, за время первого нагрева от комнатной температуры до 180° и при последующем охлаждении до 20° образец находится всего 2–3 часа при температурах, при которых происходит сшивание полимера. Степень отверждения при этом изменяется незначительно, однако «аномальные» усадки исчезают. В то же время даже 100-часовая выдержка при оптимальной температуре полимеризации 160° не снимает этих усадок.

На примере смолы ЭД-5, отверженной ТЭА, было выяснено, что скорость охлаждения образцов после полимеризации не влияет на характер теплового расширения при первичном нагреве образцов. Часть образцов после отверждения охлаждали до комнатной температуры со скоростью 0,7 град/мин. Остальные образцы были взяты из термошкафа при 160° и опущены в воду комнатной температуры (18°), затем — в сосуд со льдом и в сосуд Дьюара с жидким азотом.

При первичном нагреве образцов, охлажденных различными способами, характер дилатометрической кривой не изменился — в области стеклования осталась «яма». При вторичном и последующих нагревах образцов «аномальные» усадки исчезли. Данные эксперимента приведены в табл. 3. Значительное уменьшение скорости охлаждения (в 5 раз) образцов после полимеризации также не изменило картины теплового расширения исследуемых полимеров.

На примере эпоксидной смолы ЭД-5, отверженной ТЭА, выяснялось также, как влияет дополнительная термообработка на характер теплового расширения. После полимеризации и охлаждения до комнатной температуры со скоростью 1 град/мин образцы прогревали в термошкафу в течение 2 час. при температурах, ниже области стеклования — 40, 60, 80° и выше нее — 100 и 120°. Для образцов, подвергнутых прогреву при температурах ниже области перехода, «яма» на дилатометрической кривой сохранилась. При испытании образцов, прогретых при температурах 100 и 120°, «аномальных» изменений длины при первичном нагреве не обнаружено. С увеличением температуры дополнительного прогрева увеличивалась и  $T_c$  (на 15°). Значения  $\alpha$  не изменились. Результаты испытаний приведены в табл. 4 (рис. 4).

Таким образом, можно предположить, что существование «аномальных» усадок в области стеклования вызвано неравновесным состоянием структуры отверженного полимера. Дополнительная термообработка, проведенная после охлаждения заполимеризованного образца, очевидно, уменьшает эту неравновесность.

### Выводы

1. Исследование теплового расширения термореактивных (полиэфирных, эпоксициклических, эпоксициановых) связующих показало, что при первичном нагреве заполимеризованных образцов в области размягчения наблюдается «аномальное» изменение длины, исчезающее при вторичном и последующих нагревах.

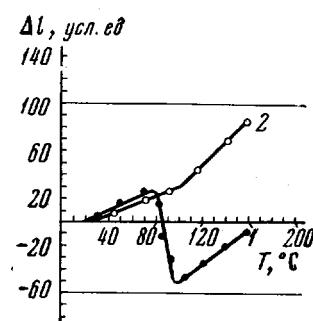


Рис. 4. Влияние дополнительного прогрева отверженных образцов на характер дилатометрической кривой для системы ЭД-5+ТЭА  
1 — 40°; 2 — 120°; время прогрева — 2 часа

2. Способ изготовления образцов и изменение скорости охлаждения отверженных образцов не изменяют характера дилатометрической кривой при первичном нагреве.

3. Дополнительная термообработка при температурах, выше области стеклования, приводит к исчезновению «аномальных» изменений длины.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25 IV 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, Ю. А. Горбаткина, И. А. Лукьянов, Пласт. массы, 1963, № 1, 56.
2. Г. М. Бартенев, Ю. А. Горбаткина, Высокомолек. соед., 1, 769, 1959.
3. Г. М. Бартенев, И. А. Лукьянов, Ж. физ. химии, 29, 1463, 1955.
4. Б. А. Киселев, Б. И. Паншин, З. П. Аблекова, В. Н. Бруевич, Пласт. массы, 1967, № 2, 65.
5. J. Durand, Societe du Verra Textile, Chambery, France, Sixth international reinforced plastics conference, 1968.

---

#### THERMAL EXPANSION OF SOME THERMOREACTIVE POLYMERS

*I. R. Ladygina, Yu. A. Gorbatkina, S. S. Epifanova*

#### Summary

Thermal expansion of some typical thermoreactive resins has been measured in linear dilatometer. All resins (except of ETTs-1), show anomalous changing of the length (shrink) in the region of glass temperature transition. The anomalies vanish at repeated heatings. It proves that shrink in the region of  $T_g$  is due to nonequilibrium structure of the set polymers.

---