

УДК 541.64:681.142

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭВМ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ВЯЗКОУПРУГИХ
СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ
МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА**

**Зеленев Ю. В., Новиков В. Я., Савельева Л. Н.,
Овчинников А. Н., Голубков Г. Е.**

С применением метода математического планирования эксперимента изучены механические и диэлектрические релаксационные свойства полимерных систем на основе эпоксидной диановой смолы. Оценка экспериментальных параметров полимерных материалов, подвергавшихся различным способам термообработки, сопоставлена с результатами расчета. Установлено содержание отвердителя, соответствующее минимальным значениям модулей упругости.

Вязкоупругие свойства эпоксидных смол зависят от их молекулярного строения и, в частности, от густоты пространственной сетки, которая определяется такими технологическими факторами, как тип и соотношение смолы и отвердителя, температура и продолжительность отверждения.

Анализируя литературные данные [1, 2] по исследованию вязкоупругих свойств эпоксидных полимеров, мы предположили, что такие свойства, как температура стеклования T_c , модуль упругости в стеклообразном и высокоэластическом состоянии (E_1' и E_∞), температуры проявления релаксационных переходов в электрическом и механическом полях, имеют максимум на зависимостях от перечисленных технологических факторов.

В подобных случаях поведение полимерных систем можно описать с помощью математической модели, имеющей вид полинома второго порядка

$$y = b_0 + \sum_i^k b_i x_i + \sum_{i < j}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_i^k b_{ii} x_i^2, \quad (1)$$

где y — функция отклика — определяемое свойство, например, модуль упругости; x_i , x_j — факторы воздействия; b_0 , b_i , b_{ij} и т. д. — коэффициенты.

В данной работе исследовали вязкоупругие свойства диановой эпоксидной смолы, отверждаемой изометилтетрагидрофталевым ангидридом. При постановке эксперимента был применен метод математического планирования [3], позволивший найти коэффициенты математической модели (1).

В качестве варьируемых факторов были выбраны соотношения смолы и отвердителя x_1 , температура x_2 и длительность дополнительной термообработки x_3 . Варьирование этих технологических факторов проводили на трех уровнях.

Для нахождения раздельных оценок коэффициентов b_0 и b_{ii} добавляли шесть звездных точек с координатами $(0, \pm\alpha, 0)$ и одну центральную точку с координатами $(0, 0, 0)$, где α для трех независимых переменных равно 1,21. В табл. 1 и 2 приведена схема планирования эксперимента для

трех переменных и уровни переменных в условных и натуральных единицах.

Подобная постановка эксперимента позволила ограничиться 15 вариантами вместо 27, как это потребовалось бы для решения полного факторного эксперимента типа 3^3 . В качестве объекта исследования была выбрана близкая по своему составу к монодисперсной эпоксидной смоле с молекулярной массой около 380. Отверждение производили изометилтетрагидрофталевым ангидридом. Все образцы предварительно отверждали при 120° в течение 10 час., а затем подвергали термообработке в соответствии с режимом, приведенным в табл. 2.

Таблица 1
Схема планирования эксперимента для трех переменных

Перемен- ная	Средний уровень переменных	Шаг варьирования	Значение уровней переменных				
			-1,21	-1	0	1	1,21
x_1	1,0	0,33	0,60	0,67	1,0	1,33	1,40
x_2	180	25	150	155	180	205	210
x_3	24	6	16	18	24	30	32

Таблица 2
Уровни переменных в условных и натуральных единицах

Условные единицы			Натуральные значения		
x_1	x_2	x_3	x_1 , моля	x_2 , °C	x_3 , часы
-1	-1	-1	0,67	155	18
+1	-1	-1	1,33	155	18
-1	+1	-1	0,67	205	18
+1	+1	-1	1,33	205	18
-1	-1	+1	0,67	155	30
+1	-1	+1	1,33	155	30
-1	+1	+1	0,67	205	30
+1	+1	+1	1,33	205	30
-1,21	0	0	0,60	180	24
+1,21	0	0	1,40	180	24
0	-1,21	0	1,00	150	24
0	+1,21	0	1,00	210	24
0	0	-1,21	1,00	180	16
0	0	+1,21	1,00	180	32
0	0	0	1,00	180	24

Изучали влияние описанных выше факторов на температурные зависимости динамического модуля упругости E' , диэлектрической проницаемости ϵ' , $\operatorname{tg} \delta$ диэлектрических и механических потерь $\operatorname{tg} \delta_a$, $\operatorname{tg} \delta_m$ в диапазоне температур 77 – 480° К. Динамические механические характеристики снимали на приборе резонансного типа. Ошибка измерения составляла $\sim 5\%$ для модуля и $\sim 10\%$ для $\operatorname{tg} \delta_m$. Изучение диэлектрических характеристик проводили на мосте МЛЧ-1АМ на частотах 10^2 , 10^3 , 10^4 Гц. Ошибка определения ϵ' не превышала 2% , а $\operatorname{tg} \delta_a \sim 5\%$. На основе полученных для 15 составов результатов с помощью ЭВМ рассчитаны математические модели для следующих параметров, характеризующих вязкоупругое поведение полимера:

- 1) температуры стеклования, полученной из электрических измерений путем экстраполяции зависимости $\lg 2\pi f - 1/T$ к $\lg 2\pi f = 0$;
- 2) температуры α -переходов из электрических T_{α^e} и механических T_{α^m} измерений при $f = 10^2$ Гц;

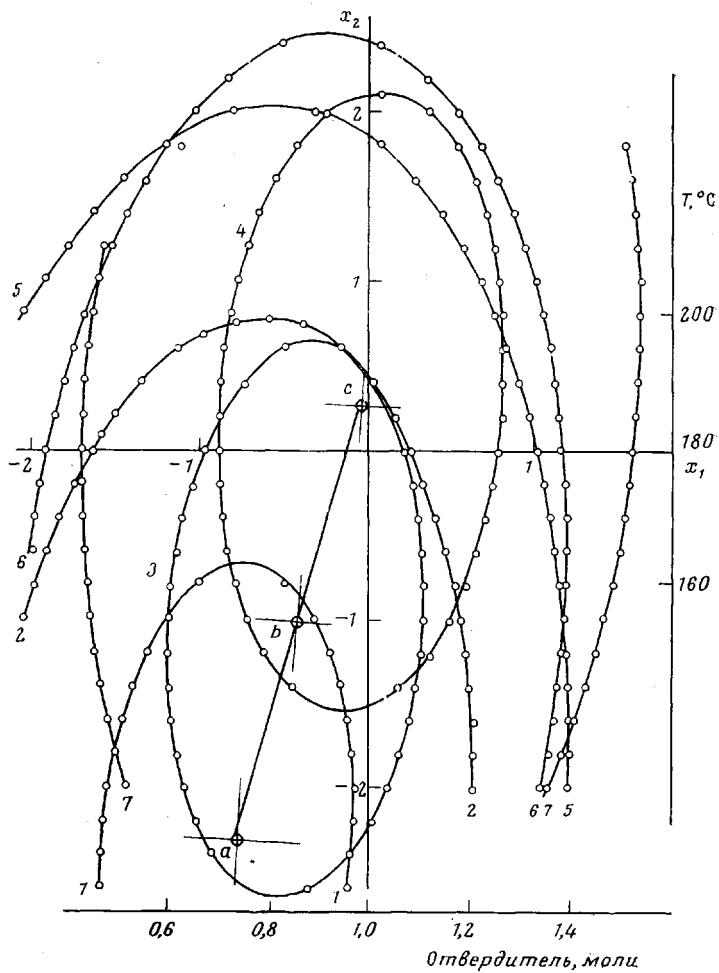


Рис. 1. Сечения поверхности отклика для модуля упругости в стеклообразном состоянии эпоксидного полимера при $x_3=16$ (1, 2, 5, сечение а); 24 (3, 6, сечение б) и 32 час. (4, 7, сечение с) и $E_k \cdot 10^{-10}=2,2$ (1, 2, 5) 2,5 (3, 6) и 2,9 дин/см² (4, 7)

- 3) температуры β -переходов T_β ;
 - 4) динамического модуля в высокоэластическом состоянии E_∞' для $T=T_a^m+50^\circ$ и в стеклообразном состоянии E_k' для $T=295^\circ\text{K}$;
 - 5) максимальных значений $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' для α -перехода при $f=10^2$ гц.
- Уравнения поверхностей отклика имеют

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 \quad (2)$$

В табл. 3 приведены значения коэффициентов в уравнении (2) для указанных параметров. В последней колонке приводится отклонение величины исследуемого параметра δ , полученного расчетом по уравнению (2), от значения этого же параметра, определенного экспериментально. Полученные уравнения справедливы с указанной точностью для любых величин x_i , находящихся в пределах, принятых в данном эксперименте, т. е. для количества отвердителя изо-МТГФА от 0,6 до 1,4 моля на эпоксигруппу, температуры термообработки от 150 до 210°С (при предварительном отверждении при 120° в течение 10 час.) и длительности термообработки от 16 до 32 час.

Таблица 3

Значения коэффициентов в уравнении (2)

Параметр y	Коэффициенты										$\delta, \%$
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}	
$T_c, ^\circ\text{K}$	398,3	7,9	1,7	2,2	-24,2	-1,2	0,5	-2,5	-0,1	1,1	-0,84-0,44
$T_{\alpha}^0, ^\circ\text{K}$	424,5	7,9	1,8	1,5	-25,4	-2,0	-0,3	-3,0	0,5	1,5	-1,15-0,63
$T_{\alpha}^M, ^\circ\text{K}$	426,2	9,9	2,6	1,9	-25,9	-3,2	-1,5	-2,0	0,5	-	-0,51-0,52
$T_p, ^\circ\text{K}$	222,7	9,8	-0,6	0,6	-1,7	-3,4	3,4	0,8	0,3	2,7	-1,62-2,38
$E_\infty' \cdot 10^{-8},$ дин/см ²	2,6	0,3	0,1	0	-0,8	-0,1	-0,1	-0,2	0	0	-13,50-15,40
$E_k' \cdot 10^{-10},$ дин/см ²	24,6	1,5	0,8	-0,2	2,0	0,4	-0,5	-0,3	-1,0	-0,9	-8,90-7,30
$\operatorname{tg} \delta_a \cdot 10^2$	9,0	0,5	-0,3	-0,1	-0,1	-0,2	-0,1	0,1	0	0	-2,80-3,00
E_a'	5,1	0,1	-0,1	0	0,4	0	0	0	0	0	-3,1-2,9

Приложение. δ — отклонение рассчитанных по уравнению (2) значений параметра от эксперимента.

На рис. 1 приведены три сечения поверхности отклика в координатах x_2-x_1 при $x_3=\text{const}$ для модуля упругости в стеклообразном состоянии. Сечения имеют форму эллипсов, центры которых, обозначенные буквами a, b, c , по мере возрастания x_3 (продолжительности термообработки) смещаются в сторону более высоких температур термообработки и большего содержания отвердителя.

На рис. 2, а даны сечения поверхностей отклика в координатах $E_k' = \varphi(x_1)$ при $x_2, x_3=\text{const}$. Они имеют вид кривых с минимумом.

Аналогичные сечения для T_{α}^M и E_k' , приведенные на рис. 2, б и 3, представляют собой кривые с максимумом и описываются уравнением вида

$$y=a+bx_1+cx_1^2 \quad (3)$$

В случае необходимости выявить зависимость любого из изученных параметров от действующих факторов, например для одного из соотношений исходных компонентов от температуры x_2 или продолжительности x_3 термообработки, можно исследовать уравнение (3), с помощью которого соответствующие сечения поверхности отклика описываются уравнениями: а) для исследования влияния температуры термообработки

$$y=a'+b'x_2+c'x_2^2,$$

где

$$a'=b_0+b_1x_1+b_3x_3+b_{11}x_1^2+b_{33}x_3^2+b_{13}x_1x_3;$$

$$b'=b_{12}x_1+b_2+b_{23}x_3; \quad c'=b_{22}$$

$$x_1, x_3=\text{const};$$

б) для изучения влияния продолжительности термообработки

$$y=a''+b''x_3+c''x_3^2$$

при $x_1, x_2=\text{const}$.

Как видно из рисунков, изучаемые параметры имеют максимумы на зависимости от соотношения компонентов; режим термообработки влияет в меньшей степени, и кривые имеют более пологую форму. Это вызвано применением предварительной термообработки при 120° в течение 10 час., при которой успевает завершиться основная часть химических процессов, что находится в согласии с данными работ авторов [4, 5], исследовавших влияние на динамические свойства эпоксидных смол переменного количества диаминов и различных режимов термообработки.

Таким образом, с помощью полученных уравнений, описывающих поведение эпоксидного полимера на основе диановой смолы и изометилте-

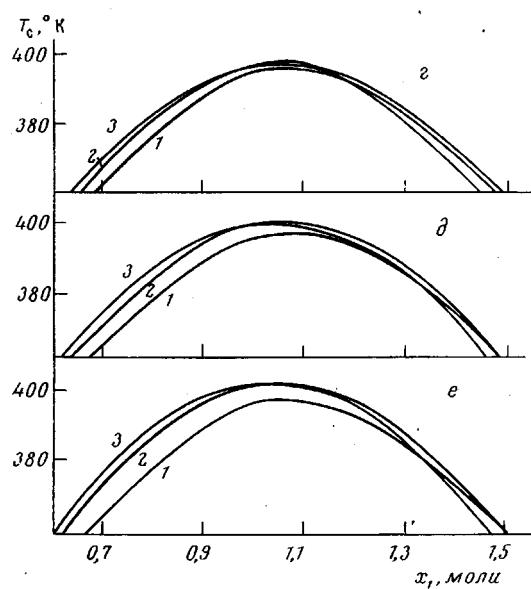
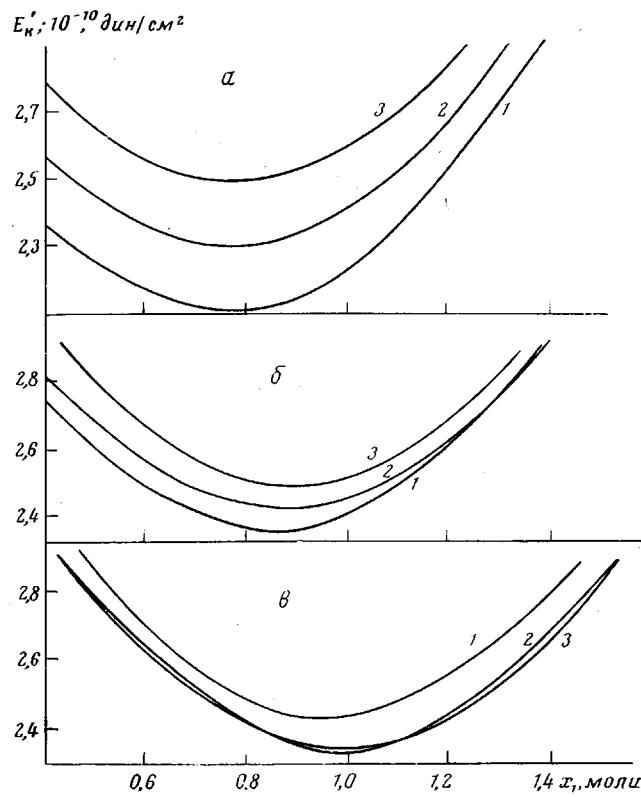


Рис. 2. Сечения поверхности отклика для модуля упругости в стеклообразном состоянии эпоксидного полимера ($\alpha-\epsilon$) и температуры стеклования ($\varepsilon-\epsilon$) при фиксированных температурах 150 (1), 180 (2) и 200° (3) и длительности термообработки 16 (α, ε), 24 (β, δ) и 32 час. (γ, ϵ)

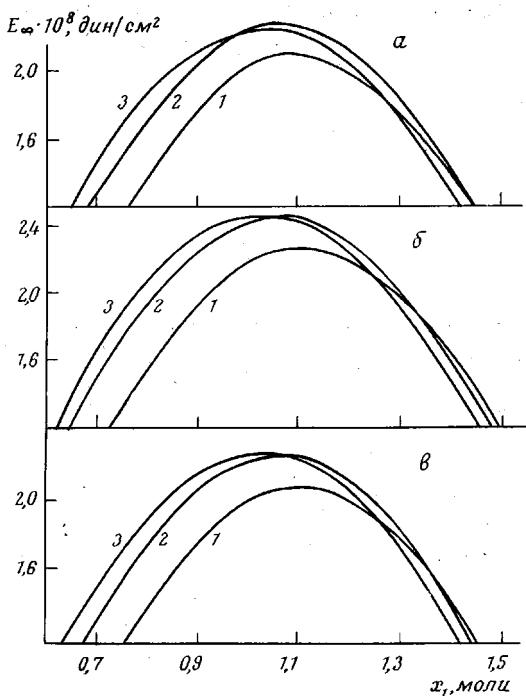


Рис. 3. Сечения поверхности отклика для модуля упругости в высокоэластическом состоянии эпоксидного полимера при температурах 150 (1), 180 (2) и 200° С (3) и длительности термообработки 16 (а), 24 (б) и 32 час. (в)

трагидрофталевого ангидрида, изучены параметры вязкоупругих свойств и влияние на них условий термообработки. Показано, что содержание отвердителя, при котором параметры экстремальны, не одинаково. Так, максимум $T_{\alpha''}$ и $T_{\alpha'}$ соответствует содержанию отвердителя 1,07–1,08 моля на эпоксигруппу. Для β -процесса $T_{\beta'}$ максимальное находится за пределами значений x_1 , принятymi в данном эксперименте — около 2 молей. Минимальное значение $\varepsilon_{\alpha'}$ соответствует содержанию отвердителя 0,95–0,97 моля, а E_k' — 0,8–0,9 моля.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
электроизоляционных материалов
и фольгированных диэлектриков

Поступила в редакцию
14 I 1977

Московский текстильный институт
Московский областной педагогический
институт им. Н. К. Крупской

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Е. Голубков, В. И. Елинек, Б. К. Артемьев, Электротехника, 1966, № 8, 33.
2. R. C. Arridge, J. H. Speake, Polymer, 13, 443, 1972.
3. В. В. Налимов, Н. А. Чернова, Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, «Наука», 1965.
4. T. Hirai, D. Kline, J. Appl. Polymer Sci., 17, 31, 1973.
5. T. Hirai, D. Kline, J. Appl. Polymer Sci., 16, 3145, 1972.