

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1978

УДК 541.64:542.952/954

### ОПТИМАЛЬНЫЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ В УСЛОВИЯХ АДГЕЗИОННОГО КОНТАКТА

*Ольховик О. Е.*

Экспериментально изучена кратковременная прочность и свободный объем двух типов эпоксидных связующих стеклопластиков, отверженных в свободном и стесненном состояниях. Установлено, что снижение прочности полимера, отверженного в условиях адгезионного контакта, обусловлено увеличением свободного объема. Показано, что в случае отверждения при возрастающей температуре, обеспечивающей постоянство объема полимера, снижение прочности не наблюдается.

Существующие процессы получения сетчатых полимеров обычно приводят к образованию сильно дефектных полимерных сеток [1], что является первопричиной низкой технической прочности, отличающейся на несколько порядков по сравнению с теоретической. Обычно кратковременная прочность при растяжении блочных образцов на основе эпоксидных и полиэфирных смол находится в пределах 800–1500 кГ/см<sup>2</sup> [2]. Причем также хорошо известно, что прочность этих же полимеров в изделии еще в ряде случаев примерно на порядок ниже по сравнению с лабораторными блочными образцами. Так, прочность намоточных изделий в трансверсальном направлении должна определяться прочностью слабейшего звена, например связующего или стекловолокна. Однако в действительности прочность намоточных изделий в трансверсальном направлении находится в пределах 150–200 кГ/см<sup>2</sup> [2].

Цель данной работы – анализ причин низкой прочности полимеров сетчатого строения, отверженных в условиях адгезионного контакта, и поиск оптимальных температурно-временных условий отверждения. В работах [3, 4] на примере эпоксидных и полиэфирных смол показано, что их прочность и глубина отверждения имеют экстремальную зависимость в функции начальной температуры отверждения в момент гелеобразования, т. е. одним из основных факторов повышения прочности является выбор оптимальной начальной температуры отверждения. Отверждение выше некоторой температуры приводит к тому, что в момент гелеобразования вследствие большой скорости реакции отверждения фиксируется жесткая сетка с малой плотностью спшивок, и в дальнейшем высокая глубина отверждения не достигается.

Вторым фактором, влияющим на прочность сетчатых полимеров, является наличие адгезионного контакта. При отверждении сетчатых полимеров в изотермических условиях и при наличии адгезионного контакта полимер находится в стесненных условиях и не может свободно уменьшаться в объеме вследствие химической усадки. В таком случае в полимере образуются усадочные напряжения. Их величина не столь существенна в сравнении с кратковременной прочностью и составляет для поли-

меров холодного отверждения 30–150, горячего – 3–15  $\text{kG}/\text{cm}^2$  [5]. Однако этих напряжений достаточно, чтобы оказать существенное влияние на прочность отверженного полимера. Максимальная величина усадочных напряжений достигается при малых глубинах превращения полимера, причем одновременно происходит их релаксация, и к моменту окончания отверждения усадочные напряжения уменьшаются по сравнению с максимальными в несколько раз. Следует отметить, что процессы ползучести или релаксации, внешне проявляющиеся в изменении во времени напряжений или деформаций, имеют и другую сторону этого явления, которая заключается в том, что в процессе ползучести (релаксации) при растяжении происходит увеличение объема полимера. При этом любое неупругое увеличение объема следует рассматривать как изменение дефектности, непосредственно ответственной за прочность. А поскольку неупругое увеличение объема, например в режиме ползучести при постоянном напряжении, не может происходить за счет изменения расстояний между атомными связями, то неупругое увеличение объема равно приращению объема дефектов (свободного объема).

При отверждении в условиях адгезионного контакта в полимере одновременно происходит как рост свободного объема, так и образование новых химических связей, причем, поскольку последние не воспринимают ранее приложенной нагрузки, в этих условиях будут образовываться дополнительные начальные напряжения, которые также способствуют снижению прочности. При этом следует привести два важных примера, иллюстрирующих влияние условий отверждения на свойства сетчатых полимеров. Во-первых, расчет температурных напряжений в полимере, отверженном в стальной трубе в условиях адгезионного контакта, по упругой теории при следующих данных:  $\alpha=60 \cdot 10^{-6} \text{ rad}^{-1}$ ,  $E=30 \cdot 10^3 \text{ kG}/\text{cm}^2$  и  $\Delta T=-100^\circ$ , показывает, что их величина составляет не более 200  $\text{kG}/\text{cm}^2$ , что свидетельствует о почти четырехкратном запасе прочности и невозможности разрушения в процессе охлаждения. И, во-вторых, в процессе охлаждения эпоксидного полимера от температуры отверждения ( $140^\circ$ ) до комнатной в условиях адгезионного контакта (в стальных трубах) более половины образцов разрушалось.

Количественную оценку свободного объема (объема дефектов) производили из изотермы сжатия по методике, изложенной в [3]. На рис. 1 приведены изотермы сжатия ряда полимеров. Подробно рассмотрим изотерму сжатия на примере полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) (кривая 1). Характерную особенность этой изотермы (наличие трех изломов) трудно объяснить исходя из однородной упаковки полимерного тела. Результаты рис. 1 свидетельствуют о структурной неоднородности исследуемых полимеров и о существовании в них нескольких уровней надмолекулярной организации. При сжатии ПЭНП в интервале давлений от атмосферного до  $700 \text{ kG}/\text{cm}^2$  (до первого излома) уменьшение объема происходит главным образом за счет сокращения слабоупакованной межсферолитной аморфной фазы. Объемный модуль упругости на этом участке не зависит от давления и равен  $33 \cdot 10^3 \text{ kG}/\text{cm}^2$ . При дальнейшем гидростатическом сжатии сопротивление полимера увеличивается; по-видимому, это происходит в силу того, что кристаллические области сближаются и вступают во взаимодействие. При этом возникающие в кристаллах сдвиговые напряжения могут привести к их разрушению и к образованию новых поверхностей раздела, которые, очевидно, закрываются при давлении  $P$  порядка  $1500 \text{ kG}/\text{cm}^2$ , т. е. при давлении, соответствующем второму излому на изотерме сжатия. Можно предположить, что третий излом, при  $P=2500 \text{ kG}/\text{cm}^2$ , обусловлен уплотнением межфибрillной и внутрифибрillной аморфной фазы до уровня кристаллической. При давлении выше  $2500 \text{ kG}/\text{cm}^2$  объемный модуль упругости  $E=64 \cdot 10^3 \text{ kG}/\text{cm}^2$ . Столь существенное отличие в сжимаемости ПЭНП (в 2 раза) при переходе от атмосферного давления к  $P=2500 \text{ kG}/\text{cm}^2$  не может быть объяснено влиянием

давления; оно обусловлено большим свободным объемом полимера при атмосферном давлении. Экстраполируя прямую на последнем участке изотермы сжатия до пересечения с осью объемной деформации, получим значение свободного объема (объем дефектов) при атмосферном давлении. Свободный объем при любом другом давлении будет определяться отрезком между экстраполируемой прямой и изотермой сжатия. Как следует из рис. 1, для ПЭНП объем дефектов (свободный объем) составляет 2,40, для полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) — 0,70% (кривая 2).

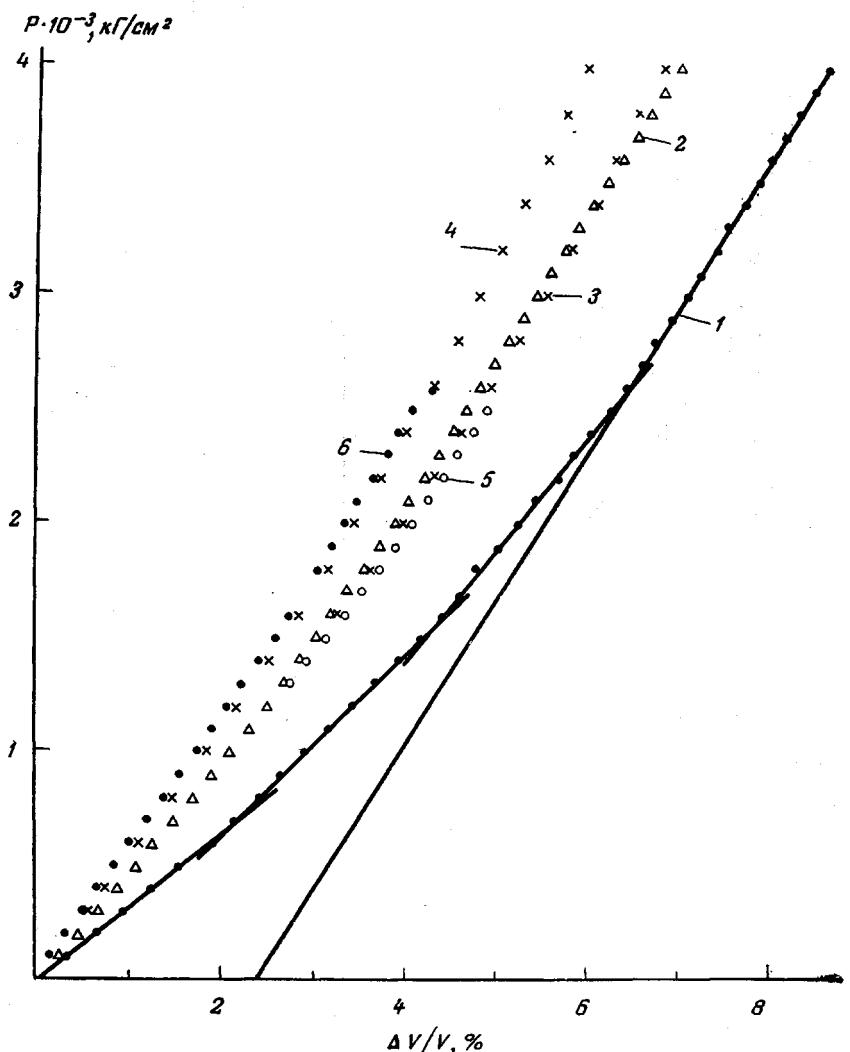


Рис. 1. Изотермы сжатия:

1 — ПЭНП, 2 — ПЭВП, 3, 4 — ПММА, отжиг при  $P=1$  (3) и  $3500 \text{ кГ}/\text{см}^2$  (4); 5, 6 — эпоксидная смола, отверженная в стесненном (5) и в свободном состоянии (6)

Различие в свободном объеме соответствует дефекту плотности при переходе от ПЭВП к ПЭНП. В области  $P > 2500 \text{ кГ}/\text{см}^2$  объемные модули упругости двух типов ПЭ практически равны, что свидетельствует об одинаковой плотности упаковки при этом давлении.

Правомерность определения объема дефектов по изотермам сжатия подтверждается опытами по объемной ползучести. На рис. 2 в качестве примера приведены кривые объемной ползучести ПЭНП. Упругие деформации на этом рисунке исключены. Из кривых 1—3 следует, что с повы-

шением давления величина неупругой деформации убывает при одинаковых временах наблюдения, т. е. из этих данных следует, что чем выше давление, тем меньше объем дефектов, поскольку объемную ползучесть при всестороннем сжатии следует рассматривать только как закрытие дефектов. Кривые 4–9 получены при ступенчатом увеличении давления каждый раз на  $300 \text{ кГ/см}^2$  через 70 мин. Эти данные еще более убедительно свидетельствуют об убывании неупругого уменьшения объема с ростом давления.

Сопоставление кривых 3 и 4 рис. 1 иллюстрирует уменьшение свободного объема ПММА при отжиге под давлением. Кривая 3 получена после

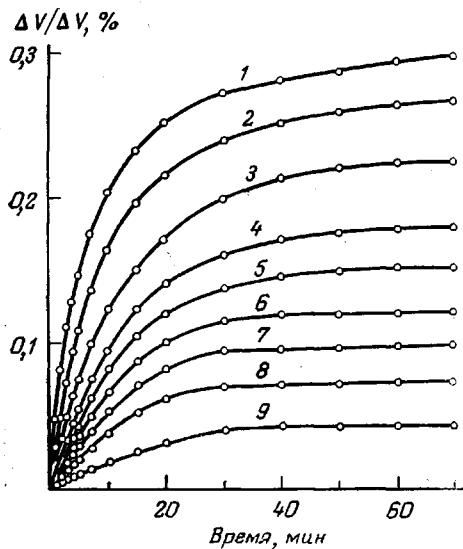


Рис. 2

Рис. 2. Объемная ползучесть ПЭНП при  $P=100$  (1), 200 (2), 300 (3), 600 (4), 900 (5), 1200 (6), 1500 (7), 1800 (8) и  $2100 \text{ кГ/см}^2$  (9).

Рис. 3. Схема описания химической усадки при переменной температуре

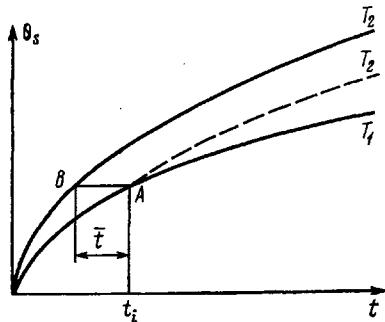


Рис. 3

отжига при  $130^\circ$  и атмосферном давлении; кривая 4 — после охлаждения от  $130^\circ$  до комнатной температуры при  $P=3500 \text{ кГ/см}^2$ . Из этих кривых видно, что при отжиге под давлением объемный модуль упругости в области малых давлений увеличивается, что указывает на большую дефектность контрольного образца. Кривые 5 и 6 показывают влияние адгезионного контакта (кривая 5) на свободный объем смолы ЭД-13 в сравнении с контрольным опытом (кривая 6), где образец отверждался в эластичной форме.

Таким образом, причиной низкой прочности сетчатых полимеров, которые, как правило, синтезируются непосредственно при изготовлении изделий, является наличие адгезионного контакта и отсутствие возможности свободного уменьшения объема (усадки) в процессе отверждения в изотермических условиях. Исключение факторов, снижающих прочность, может быть достигнуто при отверждении в неизотермических условиях, отвечающих условию

$$\theta_s = \theta_t, \quad (1)$$

где  $\theta_s$  и  $\theta_t$  — усадка и деформация теплового расширения отверждающегося полимера соответственно.

Условие (1) означает, что в процессе отверждения в условиях адгезионного контакта температуру полимера следует повышать так, чтобы в любой момент времени уменьшение объема вследствие усадки компенсировалось его увеличением вследствие нагревания. При выполнении условия (1) в полимере, отверждающемся в стесненных условиях, будут отсутствовать источники механических напряжений.

Деформацию теплового расширения полимера можно вычислить следующим образом

$$\theta_T = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_v dT, \quad (2)$$

где  $\alpha_v$  — коэффициент объемного расширения.

Согласно данным работы [6],  $\alpha_v$  является переменной величиной в функции глубины отверждения

$$\alpha_v = A + B \exp [-kt] \quad (3)$$

По смыслу параметр  $A$  является предельной величиной  $\alpha_v$  полностью отверженного полимера, причем его величина практически не зависит от термопредыстории процесса отверждения. Второй коэффициент в уравнении (3) показывает границы изменения  $\alpha_v$  при переходе полимера от жидкого агрегатного состояния в твердое, т. е. так же, как и параметр  $A$ , является постоянной для данного полимера. Тогда аналитическое выражение для  $\alpha_v$  при неизотермическом отверждении будет равно

$$\alpha_v = A + B \int_0^t \theta_s(T) k(T) \exp [-kt] dt, \quad (4)$$

где  $\theta_s(T)$  — температурная зависимость усадки,  $k(T)$  — константы общей скорости отверждения,  $t$  — время.

Уменьшение объема эпоксидных [5] и полиэфирных [4] смол в процессе изотермического отверждения отвечает зависимости

$$\theta_s = \theta_0 [1 - \exp (-kt)] \quad (5)$$

Изменение объема вследствие химической усадки при переменной температуре может быть получено с помощью изотермических кривых усадки (рис. 3). Предположим, что отверждение происходит при температуре  $T_1$ , а изменение объема следует нижней кривой. В момент времени  $t_i$  мы находимся в точке  $A$  этой кривой. Пусть температура внезапно увеличится до значения  $T_2$ . Дополнительная деформация теплового расширения на графике не откладывается, так как усадка есть функция только времени и температуры; следовательно, кривая усадки пойдет из точки  $A$  со скоростью, которая согласно уравнению (5) определяется максимальной усадкой  $\theta_0$  и константой  $k$ , зависящей от температуры. Эта скорость представляет собой угловой коэффициент касательной к верхней кривой в точке  $B$ , имеющей ту же координату, что и точка  $A$ . Сужение интервала  $\Delta T$  позволяет перейти от дискретного к непрерывному закону изменения температуры. Величина фиктивного времени  $\bar{t}_i$  находится из равенства усадок двух соседних кривых. При этом уравнение (5) для описания усадки, начиная с момента времени  $t_i$ , следует представить в виде

$$\theta_s = \theta_0 \{1 - \exp [-k_i(\bar{t}_i + \Delta t)]\} \quad (6)$$

Тогда полную деформацию отверждающейся полимерной системы при переменной температуре можно рассчитать по зависимости

$$\theta = \sum_{i=1}^n \{A + B \theta_0 [1 - \exp (k_i(\bar{t}_i + \Delta t))] \Delta T - \theta \{1 - \exp [-k_i(\bar{t}_i + \Delta t)]\}\} \quad (7)$$

Расчетные и экспериментальные кривые изменения температуры во времени, обеспечивающей выполнение условия (1), показаны на рис. 4. Влияние адгезионного контакта на кратковременную прочность смолы ЭД-13, отверженной триэтаноламинититаном (ТЭАТ), исследовали на модельных образцах, представляющих собой стальные трубы (внутрь кото-

рых заливали полимер) диаметром 20 и толщиной 2,5 мм при отношении длины к диаметру, равном десяти. После отверждения металл снимали токарной обработкой и затем вытачивали образцы нужной формы для испытаний. Отверждение проводили по двум режимам: в изотермических условиях при 120° и при постоянном объеме полимера (начальная температура до момента гелеобразования 90°). Контрольные образцы, отверженные при 120° в резиновой форме, имели прочность при растяжении 800 кГ/см<sup>2</sup>. Прочность полимера, отверженного в стесненных условиях при постоянной температуре, находилась в пределах 150–300 кГ/см<sup>2</sup>. Величина свободного объема, полученного из изотерм сжатия, в этих образцах была 1,2 и 0,4% соответственно. Образцы, отверженные по оптимальному температурному режиму в условиях адгезионного контакта, имели

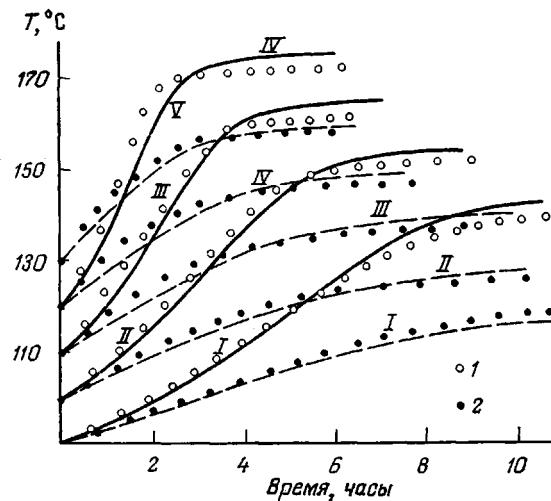


Рис. 4. Временная зависимость оптимального температурного режима для смолы ЭД-13 (пунктир) и эпоксидной хлорсодержащей смолы (ЭХД) (сплошные кривые) отверженных ТЭАТ. Опытные данные для ЭХД (1) и ЭД-13 (2). Отверждение до момента гелеобразования при 90 (I), 100 (II), 110 (III), 120 (IV) и 130° (V)

прочность 600 кГ/см<sup>2</sup>, т. е. несколько ниже контрольных, но существенно выше отверженных в изотермических условиях при наличии адгезионного контакта.

В заключение укажем еще один вариант уменьшения дефектности и повышения прочности полимеров сетчатого строения, отверждающихся в условиях адгезионного контакта, с помощью гидростатического давления. Увеличение объема отверждающегося полимера с целью компенсации химической усадки в изотермических условиях можно достичь, если процесс отверждения начать при некотором гидростатическом давлении, которое затем следует снижать с целью выполнения условия (1). При этом расчетное увеличение объема можно найти по известной зависимости

$$\theta_p = \beta(s)P, \quad (8)$$

где  $\beta(s)$  — изотермическая сжимаемость в функции глубины отверждения. Заменяя в выражении (1)  $\theta_t$  на  $\theta_p$ , получим расчетную формулу для изменения давления во времени при изотермических условиях отверждения

$$P = \theta_0 / \beta(s) [1 - \exp(-kt)] \quad (9)$$

Уравнение (9) предполагает независимость константы общей скорости отверждения от давления. Такое допущение является правомерным, по-

скольку известно [7], что  $k$  может в некотором интервале давлений оставаться постоянной. Второй вариант оптимального режима отверждения технически более сложен, но позволяет условие постоянства объема полимера выполнить более четко, поскольку в случае больших габаритов изделий по первому варианту невозможно создать переменное поле температур без больших градиентов температуры по объему.

Ленинградский технологический институт  
холодильной промышленности

Поступила в редакцию  
10 I 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Доклады юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям, ИХФ АН СССР, 1970.
2. Пластики конструкционного назначения, под ред. Е. Б. Тростянской, «Химия», 1974.
3. О. Е. Ольховик, Высокомолек. соед., A18, 1012, 1976.
4. О. Е. Ольховик, Т. А. Анкина, С. С. Иванчев, И. М. Альшиц, Х. В. Цубина, Е. С. Григорян, С. А. Цыганков, Высокомолек. соед., A19, 1430, 1977.
5. С. А. Цыганков, О. Е. Ольховик, Т. А. Анкина, И. М. Альшиц, Х. В. Цубина, Сб. Вопросы судостроения, Серия «Технология судостроения», 1976, вып. 12, стр. 152.
6. О. Е. Ольховик, А. Я. Гольдман, Механика полимеров, 1973, 763.
7. О. Е. Ольховик, Е. М. Бляхман, Высокомолек. соед., B18, 36, 1976.

---

#### THE OPTIMUM TEMPERATURE CONDITION FOR THE SOLIDIFICATION OF POLYMERS OF A CROSSLINKED STRUCTURE SUBJECTED TO ADHESIONAL CONTACT

*Olkhovik O. E.*

#### Summary

The short strength and free volume of the two type epoxy adhesives of the glass plastics solidified under the free and confined conditions have been studied experimentally. It has been found that the decrease in strength of the polymer solidified under the conditions of adhesive contact is caused by increasing in a free volume. It is shown that in the case of the solidification at increasing temperature that provides for the polymer volume to be constant, decreasing in strength is not observed.

---