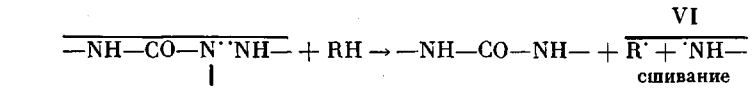
Радикальные пары IV и V стабилизируются в реакции с углеводородом полидиена (RH), по-видимому, по следующей схеме:



с образованием стабильных сшивок. На воздухе радикальные пары типа VI с определенной вероятностью реагируют с растворенным в системе кислородом, что приводит к развитию термоокисления, которое может тормозиться введением стабилизаторов.

В вакууме, как следует из таблицы, стабилизаторы не влияют на скорость релаксации, что в рамках предложенной схемы деструкции свидетельствует об отсутствии реакции стабилизаторов с радикальными парами и согласуется с литературными данными [11] о способности классических антиоксидантов тормозить деструкцию с обрывом цепей лишь на кислород-центрированных радикалах. Отсутствие влияния добавок аминов и мочевин на кинетику химической релаксации напряжений в вакууме свидетельствует также о том, что радикальный механизм термических превращений в исследуемых резинах имеет доминирующий характер и другой возможный путь их деструкции, который должен ускоряться введением аминов, в исследуемых условиях несуществен.

Таким образом, установлено, что в ПДМУ при воздействии повышенных температур деструкция протекает по радикальному механизму. Термоокисление инициируется продуктами термораспада биуретовых и аллофанатных групп и может быть ингибировано известными стабилизаторами.

Авторы благодарны В. В. Седову за помощь в получении экспериментальных данных и обсуждении результатов работы.

Научно-исследовательский
институт шинной промышленности

Поступила в редакцию
2 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. П. Апухтина*, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1970, вып. 7, стр. 137.
2. *Н. П. Апухтина, Э. Н. Сотникова*, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, *19*, 661, 1974.
3. *В. Г. Гольдер, В. Ш. Пастернак, И. М. Тункель, А. С. Лыкин, Л. С. Кофман*, Промышленность СК, 1973, № 11, 10.
4. *И. М. Тункель*, Кандидатская диссертация, Москва, НИИШП, 1975.
5. *Л. И. Дашевский, С. М. Кавун, А. С. Лыкин*, Высокомолек. соед., *А18*, 2758, 1976.
6. *Е. Г. Анисимова, З. Н. Котова, И. М. Тункель, Л. А. Галата*, Каучук и резина, 1972, № 9, 7.
7. *А. М. Снисаренко, З. Н. Тарасова*, Каучук и резина, 1962, № 2, 37.
8. *I. C. Kogon*, J. Organ. Chem., *23*, 1594, 1958.
9. *В. К. Беляков, А. А. Берлин, И. И. Букин, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов*, Высокомолек. соед., *А10*, 599, 1968.
10. *Ф. Файгль*, Капельный анализ органических веществ, Госхимиздат, 1962, стр. 437.
11. *И. Фойгт*, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, «Химия», 1972, стр. 84.

УДК 541.64:542.3

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ОБЪЕМА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Цыганков С. А., Гольдман А. Я.

Процесс изготовления композиционных материалов с применением полимеров сетчатого строения сопровождается образованием в них усадочных напряжений, которые необходимо учитывать при изучении дальнейшего поведения конструкций из этих материалов под действием различного рода

нагрузок [1–3]. Для расчета этих напряжений необходимо располагать данными о кинетике изменения объема полимера в процессе отверждения, протекающем обычно в неизотермических условиях. Однако в настоящее время все методы оценки и описания изменения объема ограничены частными рассмотрениями [4, 5].

В данной работе сделана попытка найти простые выражения, описывающие изменение объема сетчатых полимеров в процессе неизотермического отверждения.

При отверждении полимеров в условиях изменяющейся температуры протекают два конкурирующих процесса: тепловое расширение и усадка в процессе химической реакции. Тогда изменение объема можно выразить следующим уравнением:

$$V=V_T-V_t, \tag{1}$$

где V_T – изменение объема вследствие изменения температуры; V_t – изменение объема вследствие химической усадки.

Положим, что изменение усадки описывается кинетическим уравнением для реакции первого порядка. Тогда для изотермических условий отверждения уравнение, описывающее изменение объемной усадки полимера, будет иметь вид

$$V_t=V_0[1-\exp(-kt)] \tag{2}$$

Здесь V_0 – максимальное значение усадки при данной температуре отверждения; k – константа общей скорости процесса отверждения; t – время.

Рассмотрим следующую модель для описания изменения объема при неизотермическом отверждении. Пусть за промежуток времени $(t,\ t+\Delta t)$ изменение объема вследствие химической усадки может быть представлено в форме

$$\Delta V_t=V_0\{1-\exp[-k(t+\Delta t)]\}-V_0[1-\exp(-kt)] \tag{3}$$

Здесь величины V_0 и k соответствуют температуре T, установившейся к моменту времени t, и остаются постоянными в течение времени $(t,\ t+\Delta t)$. Считая промежуток времени $(t,\ t+\Delta t)$ достаточно малым к соотношению (3), можно применить теорему Лагранжа: $\Delta V_t=(\partial V_t/\partial t)\Delta t$. Тогда изменение объема вследствие химической усадки в любой момент времени в процессе неизотермического отверждения можно выразить следующим образом:

$$V_t=\int_0^t V_0(T_t)k(T_t)\exp[-k(T_t)t]dt, \tag{4}$$

где $V_0(T_t)$, $k(T_t)$ – температурная зависимость максимальной усадки и константы общей скорости отверждения соответственно. Для наглядности на рис. 1, *а*, *б* для рассматриваемой модели приведен характер изменения химической усадки при неизотермическом отверждении. Типичные кривые усадки для различных значений температуры $T(T_1<T_2<T_3)$ показаны на рис. 1, *а*. Предсказываемая кривая усадки при дискретном изменении температуры (рис. 1, *б*) представляет собой совокупность сегментов усадочных кривых при различных температурах, выделенных на рисунке жирной линией.

Изменение объема вследствие изменения температуры рассчитывается по формуле:

$$V_T=\int_0^T \alpha_T dT,$$

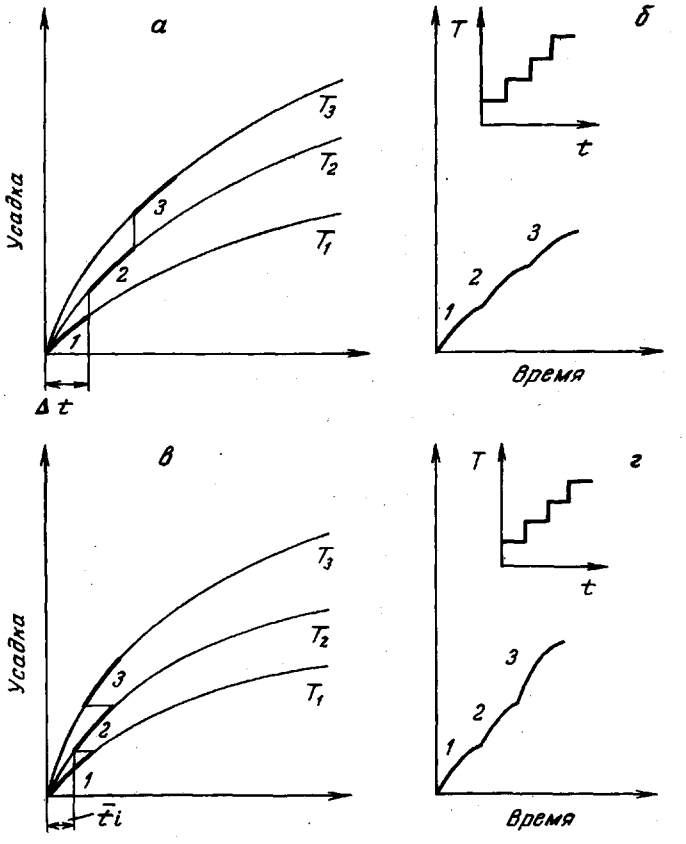


Рис. 1. Схемы изменения объема вследствие усадки при неизотермическом отверждении по первой (*а*, *б*) и второй моделям (*в*, *г*):

а, *в* — характерные кривые усадки при постоянной температуре; *б*, *г* — изменение усадки при дискретном изменении температуры

где α_T — коэффициент объемного расширения *. Согласно [5], коэффициент объемного расширения в процессе отверждения является функцией глубины (степени) отверждения, характеризующей плотность эффективных цепей сетки в единице объема. Ранее было показано [6], что химическая усадка материала является критерием глубины отверждения и ее можно вычислить с помощью простого соотношения

$$\eta = V_t / V_{0\,\text{макс}}, \tag{5}$$

где $V_{0\,\text{макс}}$ — максимальная усадка материала во всем интервале температур отверждения.

Тогда, принимая во внимание [5], коэффициент объемного расширения в процессе неизотермического отверждения может быть представлен уравнением

$$\alpha_T = A - B\eta = A - \frac{B}{V_{0\,\text{макс}}} \int_0^t V_0(T_t) k(T_t) \exp[-k(T_t) t]\, dt, \tag{6}$$

где A и B — параметры материала.

* В расчетах принимается, что $\alpha_T = 3\alpha_T^*$, где α_T^* — коэффициент линейного термического расширения.

Подставляя (4) и (6) в уравнение (1), получим

$$V=\int_0^{T_t}\left\{A-\frac{B}{V_{0\,\text{макс}}}\int_0^t V_0(T_t)k(T_t)\exp[-k(T_t)t]dt\right\}dT_t-$$

$$-\int_0^t V_0(T_t)k(T_t)\exp[-k(T_t)t]dt \qquad (7)$$

Рассмотренная модель для описания объема в процессе неизотермического отверждения достаточно проста. Она основана на том допущении, что при мгновенном изменении температуры мгновенно происходит и изменение состояния системы (рис. 1, *б*).

Рассмотрим другую возможность описания неизотермического процесса отверждения сетчатых полимеров, при котором увеличение усадки при дискретном изменении температуры происходит по схеме (рис. 1, *в*, *г*), более близкой к реальным условиям. В этом случае при мгновенном изменении температуры от T_1 до T_2 в момент времени t изменение усадки описывается кривой *2*, начиная с уровня, достигнутого к моменту изменения температуры. Далее эта схема предполагается справедливой и при мгновенном изменении температуры от T_2 к T_3 и т. д. Сдвиг по времени $\bar{t}_i$ (рис. 1, *в*), необходимый для расчета соответствующих сегментов, находится из равенства величин усадок двух соседних кривых. Уравнение для расчета i-го сегмента кривой усадки при неизотермическом отверждении в этом случае можно представить в следующем виде:

$$V_{t_i}=V_0(T_{t_i})\{1-\exp\{-k(T_{t_i})[\bar{t}_i+\Delta t]\}\}, \qquad (8)$$

где $\bar{t}_i$—модифицированное время, рассчитываемое по уравнению

$$\bar{t}_i=-\frac{\ln\left\{1-\dfrac{V_0(T_{t_{i-1}})\{1-\exp[-k(T_{t_{i-1}})(\bar{t}_{i-1}+\Delta t)]\}}{V_0(T_{t_i})}\right\}}{k(T_{t_i})}, \qquad (9)$$

остальные обозначения те же, что и в уравнении (4). Тогда, аналогично уравнениям (6) и (7), изменение объема отверждающейся системы в момент времени $t_{i=n}$ можно рассчитать по уравнению

$$V=\sum_{i=1}^{n}\left\{A-\frac{BV_0(T_{t_i})}{V_{0\,\text{макс}}}\{1-\exp[-k(T_{t_i})(\bar{t}_i+\Delta t)]\}\right\}\Delta T-$$

$$-V_0(T_{t_n})\{1-\exp[-k(T_{t_n})(\bar{t}_n+\Delta t)]\} \qquad (10)$$

Следует отметить, что полученные аналитические выражения (7) и (10) не учитывают экзотермический характер реакций отверждения, поэтому их необходимо рассматривать в качестве первого приближения.

Сравнение результатов расчета изменения объема в процессе неизотермического отверждения, выполненное с помощью двух предложенных моделей, было проведено на примере анализа процесса отверждения с момента гелеобразования эпоксидной композиции ЭХД+ТЭАТ (тетраглицидиловое производное дихлордиаминофенилметана и триэтаноламинтитанат). Для расчета по уравнениям (7) и (10) данные по температурным зависимостям максимальной усадки и константы общей скорости отверждения были заимствованы из [7]. Величины параметров A и B определяли из экспериментальных данных по дилатометрии частично отвержденных образцов. Были получены следующие значения: $A=300\cdot10^{-6}$ *град*$^{-1}$, $B=105\cdot10^{-6}$ *град*$^{-1}$. Расчет производили на ЭВМ для случая линейного изменения температуры, начиная с $T_{\text{нач}}=90°$. Шаг дискретиза-

ции по времени варьировался от 0,01 до 0,1 часа. При этом было установлено, что, начиная с Δt=0,05 часа, уменьшение шага дискретизации ведет к незначительному повышению точности, поэтому это значение и было принято для расчета. Анализ результатов расчета (рис. 2) показывает, что расхождение расчетных кривых для этих моделей весьма существенно. Поскольку вторая расчетная модель ближе к реальным условиям, в дальнейшем будет использоваться лишь уравнение (10).

Качественный анализ полученных результатов рассмотрим на примере кривой *4* (рис. 2). В начальный период отверждения (до ≈3 час.) де-

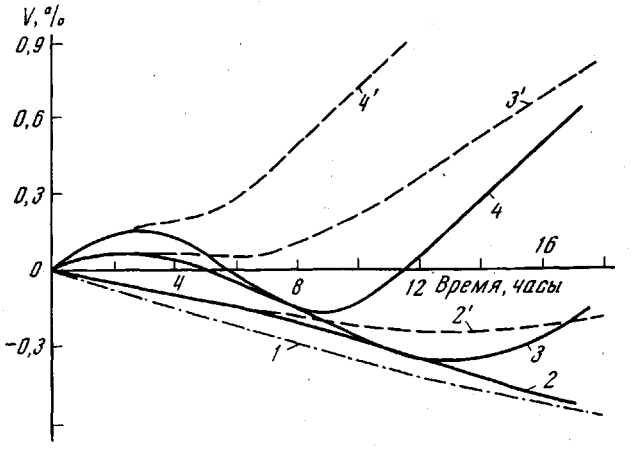


Рис. 2. Экспериментальная кривая изменения объема V эпоксидной композиции ЭХД+ТЭАТ в процессе изотермического отверждения при 90° (*1*) и расчетные кривые изменения объема полимера в процессе неизотермического отверждения при условии изменения температуры отверждения по линейному закону со скоростью v_T=1 (*2*, *2'*), 3 (*3*, *3'*) и 5 *град/час* (*4*, *4'*); *2'—4'* — расчет по первой модели; *2—4* – по второй

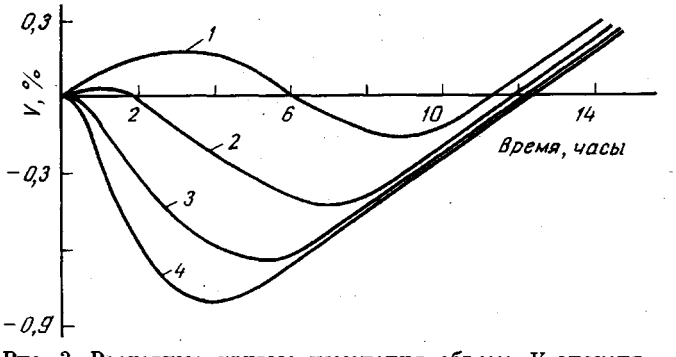


Рис. 3. Расчетные кривые изменения объема V эпоксидной композиции ЭХД+ТЭАТ при изменении температуры отверждения со скоростью v_T=5 *град/час* при $T_{нач}$=90 (*1*), 100 (*2*), 110 (*3*) и 120° (*4*)

формация теплового расширения значительно преобладает над усадочной. По мере увеличения глубины отверждения уменьшается величина коэффициента термического расширения, и наступает первое «равновесное» состояние, после которого усадочная деформация явно преобладает над деформацией теплового расширения. Через некоторое время наступает второе «равновесное» состояние (≈9 час.), которое объясняется окончанием процесса отверждения. При дальнейшем нагревании преобладает деформация теплового расширения, и кривая вновь поднимается вверх. Все

это качественно согласуется с экспериментальными данными, приведенными, например, в [8].

На рис. 3 представлены расчетные кривые изменения объема ЭХД+ +ТЭАТ с момента гелеобразования при изменении температуры отверждения со скоростью 5 *град/час* при различных начальных температурах $T_{нач}$. Видно, что с увеличением начальной температуры отверждения усадочная деформация преобладает над деформацией теплового расширения. Это и должно быть, ибо с ростом начальной температуры возрастает и скорость протекания реакции, и химическая усадка.

Таким образом, полученные аналитические зависимости качественно хорошо описывают кинетику изменения объема в процессе неизотермического отверждения и могут быть использованы, например, при расчете начальных напряжений в гетерогенных материалах.

Охтинское
научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
5 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Л. Поляков, Ю. А. Горбаткина,* Физ.-химич. мех. материалов, *5*, 94, 1969.
2. *А. А. Абибов, Г. А. Молодцов,* Механика полимеров, 1965, № 4, 76.
3. *Н. А. Юречко, В. А. Линская, И. М. Шологон, В. П. Сорокин, Л. М. Богданова, Г. С. Заспинок, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг,* Высокомолек. соед., *А19*, 357, 1977.
4. *А. Я. Гольдман, О. Е. Ольховик,* Механика полимеров, 1972, 236.
5. *О. Е. Ольховик, А. Я. Гольдман,* Механика полимеров, 1973, 763.
6. *Л. Н. Седов, Л. И. Зотов,* Пласт. массы, 1967, № 7, 59.
7. *О. Е. Ольховик, Л. В. Петрова, Э. С. Григорян, В. Е. Бахарева,* Технология судостроения, 1975, № 2, 102.
8. *А. Я. Гольдман, О. Е. Ольховик, Е. Н. Прокофьев,* Пласт. массы, 1970, № 11, 65.

УДК 541.64:539.199:543.422.23

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В СМЕСЯХ ЭЛАСТОМЕРОВ МЕТОДОМ ЯМР

Новиков Н. А., Козлова В. И., Гамил-Оглы Ф. А., Зайцева В. Д.

Для некоторых смесей полимеров физические характеристики индивидуальных компонентов (температура стеклования, удельный объем, вязкость разбавленных растворов и др.) обнаруживают отличные от аддитивных значения, указывающие на возможность взаимодействия их на сегментальном уровне [1—3].

Данные, полученные методом ЯМР, свидетельствуют о микрогетерогенности таких систем, но при этом отмечается неполное разделение фаз, т. е. существование промежуточных областей со взаимным проникновением полимерных сегментов [2]. Поэтому задача изучения свойств смесей полимеров включает исследование структуры таких переходных слоев и взаимосвязь ее с молекулярной подвижностью полимеров в смеси. С этой точки зрения представляет интерес изучить характер взаимодействия в смесях эластомеров, отличающихся по химическому строению и молекулярной подвижности.

В качестве объектов исследования выбраны смеси серийных неполярных и полярных эластомеров: 1) стереорегулярного полиизопренового каучука СКИ-3 с полиизобутиленом (ПИБ); 2) полихлоропренового каучука марки Неопрен М-40 с бутадиен-нитрильным СКН-40.