

УДК 541.64:539.3

**ОБ ИЗМЕНЕНИИ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ**

*Цыганков С. А., Гольдман А. Я.*

На основании экспериментальных данных, полученных из независимых опытов, приводится методика расчета кинетики изменения модуля упругости термореактивных полимеров как для изотермических, так и для неизотермических режимов отверждения. В качестве примера приведен расчет кинетики изменения модуля упругости для эпоксидной композиции (тетраглицидиловое производное дихлордиаминодифенилметана и триэтаноламинититанат). Полученные данные использовались для теоретического определения величины усадочных напряжений, ожидаемых в исследуемой композиции при различных режимах отверждения.

Для теоретической оценки величины усадочных напряжений, возникающих при изготовлении изделий с применением термореактивных полимеров, необходимо располагать данными о кинетике изменения ряда механических параметров термореактивных полимеров в процессе их отверждения (например, модуля упругости, изменения объема, податливости). В настоящее время эти данные устанавливают, как правило, экспериментально.

В данной работе сделана попытка рассчитать кинетику изменения модуля упругости сетчатых полимеров в процессе отверждения, располагая величиной модуля упругости полностью отверженного материала и кинетическими параметрами отверждения. Отметим, что кинетику изменения модуля упругости исследуют лишь с целью последующей теоретической оценки величины усадочных напряжений, а поскольку величина их до момента гелеобразования пренебрежимо мала [1], прогнозирование осуществляли с момента гелеобразования и до окончания процесса отверждения.

Экспериментально установлено, что между эффективным значением модуля упругости и степенью отверждения материала существует линейная зависимость [2]. Тогда расчетное уравнение можно представить в следующем виде:

$$E = E_0 \eta, \quad (1)$$

где  $E$  — текущее значение модуля упругости,  $\eta$  — мера (степень) отверждения материала на рассматриваемой стадии отверждения ( $1 \geq \eta \geq 0$ ),  $E_0$  — коэффициент пропорциональности, численно равный модулю упругости полностью отверженного материала ( $\eta=1$ ). Сведения о степени отверждения материала наиболее рационально можно получить из экспериментальных данных по химической усадке, поскольку эти данные необходимы для оценки величины усадочных напряжений. Ранее было установлено, что химическая усадка является критерием степени отверждения, причем чем больше усадка, тем больше и степень отверждения [3, 4]. Учитывая сказанное, кинетику изменения степени отверждения можно вычислить с помощью простого соотношения

$$\eta = \frac{V_t}{V_{0 \text{ макс}}}, \quad (2)$$

где  $V_t$  — текущее значение величины химической усадки на рассматриваемой стадии отверждения,  $V_{0 \text{ макс}}$  — максимальное значение химической усадки материала в интервале температур отверждения. В ряде работ показано [3–5], что изменение объема вследствие химической усадки с момента гелеобразования можно в первом приближении описать уравнением, аналогичным уравнению химической кинетики для реакции первого порядка

$$V_t = V_0 [1 - \exp(-kt)] \quad (3)$$

Здесь  $V_0$  — конечная величина химической усадки при данной температуре отверждения на рассматриваемой стадии отверждения;  $k$  — константа скорости процесса отверждения;  $t$  — время, отсчитываемое с момента гелеобразования.

Тогда уравнение для расчета кинетики изменения модуля упругости для изотермических условий отверждения принимает следующий вид:

$$E = E_0 \frac{V_0}{V_{0 \text{ макс}}} [1 - \exp(-kt)] \quad (4)$$

Здесь величина  $E_0 \frac{V_0}{V_{0 \text{ макс}}} = E_0^*$  — представляет собой предсказываемую

величину модуля упругости в конце процесса отверждения. В качестве примера на рис. 1 приведены расчетные кривые изменения модуля упругости для эпоксидной композиции ЭХД + ТЭАТ (тетраглицидиловое производное дихлордиаминодифенилметана + триэтаноламинититанат) для различных температур отверждения. Данные по химической усадке материала в процессе отверждения приведены в работе [6]. Экспериментальная кривая зависимости модуля упругости полностью отверженного материала (отвержение при 125° в течение 20 час.) от температуры приведена на рис. 2, а (кривая 5). Вначале, с увеличением температуры отверждения, предельное значение модуля упругости увеличивается (рис. 1, кривые 1 и 2). При дальнейшем увеличении температуры, несмотря на продолжающееся увеличение конечной глубины отверждения в интервале рассматриваемых температур, предельное значение модуля упругости снижается.

Это объясняется тем, что отвержение материала протекает при температурах выше температуры стеклования  $T_c$  и вследствие сильной зависимости модуля упругости от температуры в этой области предельное значение его снижается. Все это качественно хорошо согласуется с экспериментальными данными, приведенными в работах [2, 5]. Для неизотермических условий отверждения уравнение (1) принимает следующий вид:

$$E = E_0(T) \eta(t, T) = E_0(T) \frac{V_t(t, T)}{V_{0 \text{ макс}}} \quad (5)$$

Для расчета кинетики изменения химической усадки при неизотермическом процессе отверждения проводили моделирование на ЭВМ неизотермического процесса отверждения по схеме рис. 3. Согласно схеме, при

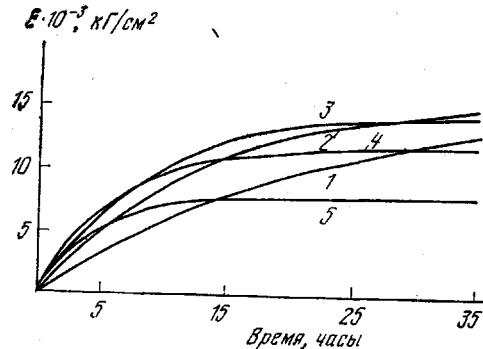


Рис. 1. Расчетные кривые изменения модуля упругости ЭХД+ТЭАТ при изотермическом отверждении,  $T^\circ \text{C}$ : 1 — 90; 2 — 95; 3 — 100; 4 — 105; 5 — 110

мгновенном изменении температуры от  $T_1$  до  $T_2$  в момент времени  $t_i$  изменение химической 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. Прогнозируемая кривая химической усадки в условиях изменения

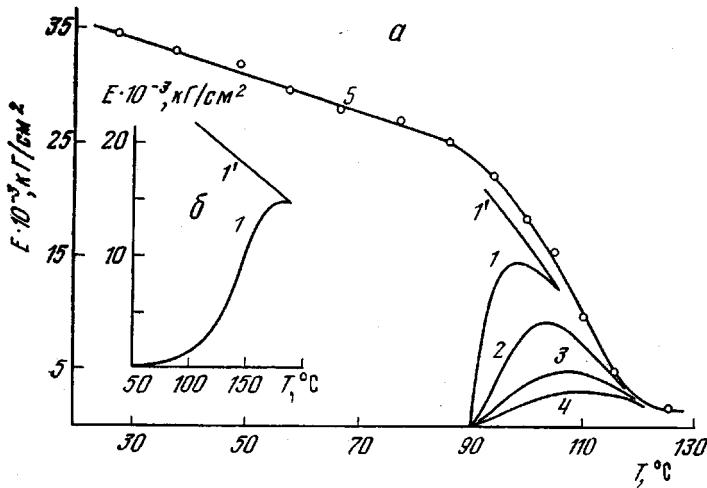


Рис. 2. а – Расчетные кривые изменения модуля упругости ЭХД+ТЭАТ при условии изменения температуры отверждения по линейному закону со скоростью  $v_t$ , град/час: 0,2 (1); с последующим отверждением (1'); 1 (2); 3 (3); 5 (4),  $T_{\text{ нач}}=90^\circ$ ; экспериментальная кривая зависимости модуля упругости от температуры полностью отверженного материала (5); б – экспериментальная кривая изменения модуля упругости наполненного полимера в процессе неизотермического отверждения (1) и последующего охлаждения (1'), согласно работе [7]

того поля температур представляет собой совокупность сегментов усадочных кривых, соединенных между собой путем горизонтального сдвига. Уравнение для расчета  $i$ -го сегмента в этом случае можно представить в следующем виде:

$$V_{t_i} = V_0(T_{t_i}) \{1 - \exp \{-k(T_{t_i})[\bar{T}_i + \Delta t]\}\}, \quad (6)$$

где  $\bar{T}_i$  – модифицированное время, численное значение которого находится из равенства величин усадок двух соседних кривых

$$\bar{t}_i = - \frac{\ln \left\{ 1 - \frac{V_0(T_{t_{i-1}}) \{1 - \exp \{k(T_{t_{i-1}})[\bar{T}_{i-1} + \Delta t]\}\}}{V_0(T_{t_i})} \right\}}{k(T_{t_i})} \quad (7)$$

Окончательно уравнение для расчета модуля упругости в процессе неизотермического отверждения в момент времени  $t_i$  имеет вид

$$E_{t_i} = E_0(T_{t_i}) \frac{V_0(T_{t_i}) \{1 - \exp \{-k(T_{t_i})[\bar{T}_i + \Delta t]\}\}}{V_{0\text{ макс}}} \quad (8)$$

На рис. 2 показаны расчетные кривые изменения модуля упругости ЭХД+ТЭАТ при линейном изменении температуры отверждения, начиная с  $T_{\text{ нач}}=90^\circ$ , с различной скоростью  $v_t$  (0,2–5 град/час). Шаг дискретизации при расчете составлял  $\Delta t=0,05$  часа. Анализ полученных результатов рассмотрим на примере кривой 1. С ростом температуры на величину

модуля упругости одновременно влияют два фактора – увеличение степени отверждения и вследствие этого возрастание модуля упругости и размягчение материала под действием температуры и, как следствие этого, уменьшение модуля упругости. В начальный период, когда скорость процесса отверждения велика, существенное влияние оказывает степень отверждения и модуль упругости плавно возрастает. Затем в зависимости от скорости нагревания наступает равновесное состояние ( $\approx 98^\circ$  для кривой 1), после чего под влиянием высокой температуры величина модуля упругости уменьшается. При последующем охлаждении модуль упругости, согласно уравнению (8), возрастает аналогично модулю упругости полностью отверженного материала, но отличаясь от него по величине в зависимости от степени отверждения, достигнутой к началу охлаждения (рис. 2, а, кривая 1'). Расчетные данные качественно хорошо согласуются с аналогичными экспериментальными данными, заимствованными из [7] (рис. 2, б, кривые 1 и 1').

Располагая такими данными, можно теоретически рассчитать величину полимеризационных напряжений, ожидаемых в той или иной композиции при различных режимах отверждения. В качестве примера рассмотрим простейшую с точки зрения граничных условий задачу о расчете усадочных напряжений, возникающих в отверждающемся полимерном стержне с зафиксированными концами при неизотермическом режиме отверждения. Материал стержня – эпоксидная композиция ЭХД+ + ТЭАТ. Введем следующие предположения: пусть материал является гипоупругим, а отвержение протекает равномерно по всему объему. Тогда механическое уравнение состояния для рассматриваемой среды имеет следующий вид [8]:

$$\sigma = H(\varepsilon_m - \theta), \quad (9)$$

где  $\sigma$  – тензор напряжений,  $\varepsilon_m$  – тензор механических деформаций,  $\theta$  – тензор структурных деформаций, учитывающий химическую усадку и тепловое расширение,  $H$  – линейный оператор, соответствующий модулю упругости материала. Данные об изменении структурной деформации в процессе неизотермического отверждения (изменение объема) для рассматриваемой композиции приведены в [6]. С учетом граничных условий поставленной задачи уравнение для расчета кинетики изменения напряжений в процессе неизотермического отверждения имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \sigma = \frac{1}{3} \int_0^t E(T_t) [\dot{V}_T(T_t) - \dot{V}_t(T_t)] dt = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n \left\{ E_0(T_{t_i}) \frac{V_0(T_{t_i})}{V_{0\max}} (1 - \right. \right. \\ \left. \left. - e^{-k(T_{t_i})(\bar{t}_{t_i} + \Delta t)}) \left[ A - \frac{BV_0(T_{t_i})}{V_{0\max}} (1 - e^{-k(T_{t_i})(\bar{t}_{t_i} + \Delta t)}) \right] \Delta T_t - \right. \right. \\ \left. \left. - [V_0(T_{t_i}) (1 - e^{k(T_{t_i})(\bar{t}_{t_i} + \Delta t)} - V_0(T_{t_i}) (1 - e^{-k(T_{t_i})(\bar{t}_{t_i})}))] \right] \right\}, \end{aligned}$$

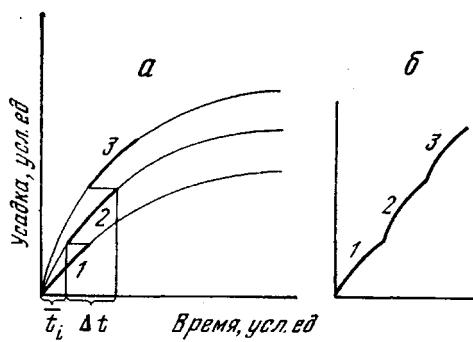


Рис. 3. Схематическое изображение изменения химической усадки при неизотермическом отверждении:

а – характерные кривые усадки при постоянных температурах  $T_1$  (1),  $T_2$  (2),  $T_3$  (3); б – изменение усадки при дискретном изменении температуры (пояснения в тексте)

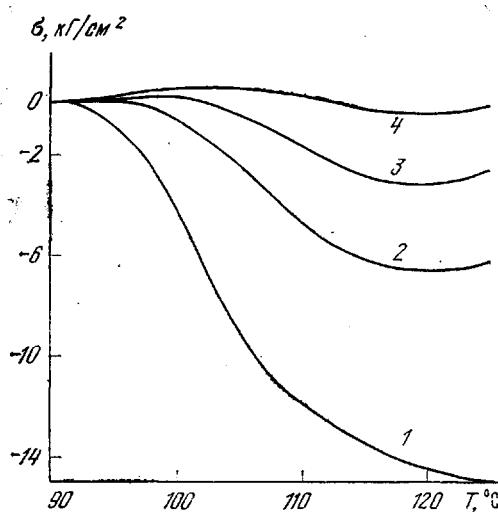


Рис. 4. Расчетные кривые изменения усадочных напряжений при неизотермическом отверждении ЭХД+ТЭАТ при условии изменения температуры по линейному закону со скоростью  $v_t$ , град/час: 1 (1), 2 (2), 3 (3), 5 (4);  $T_{\text{нач}}=90^\circ$

ного материала, эти расчеты могут служить критерием при выборе оптимального температурного режима отверждения.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
15 VIII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Поляков, Ю. А. Горбаткина, Физико-химич. механика материалов, 5, 94, 1969.
2. О. Е. Ольховик, А. Я. Гольдман, Механика полимеров, 1970, 163.
3. А. Н. Седов, Л. Н. Зотов, Пласт. массы, 1967, № 7, 59.
4. О. Е. Ольховик, Т. А. Анкина, С. С. Иванчев, И. М. Альшиц, Х. В. Цубина, Е. С. Григорян, С. А. Цыганков, Высокомолек. соед., А19, 1430, 1977.
5. О. Е. Ольховик, А. Я. Гольдман, Механика полимеров, 1973, 763.
6. С. А. Цыганков, А. Я. Гольдман, Высокомолек. соед., Б20, 219, 1978.
7. М. Килья, Д. Сирлин, В сб. Вязкоупругая релаксация в полимерах, «Мир», 1974, стр. 240.
8. В. В. Болотин, Труды Московского энергетического института, Динамика и прочность машин, 1972, вып. 101, стр. 7.

#### ON THE CHANGE OF THE ELASTICITY MODULUS OF THERMOREACTIVE POLYMERS IN THE PROCESS OF CURING

*Tsygankov S. A., Goldman A. Ya.*

#### Summary

On the basis of the experimental data obtained from independent tests the technique for the calculation of a kinetics of the elasticity modulus variation of thermoreactive polymers is given for both the isothermal and nonisothermal conditions of curing. As an example, the calculation of the kinetics of the elasticity modulus variation for the epoxy composition: tetraglycidol derivative of dichlorodiaminodiphenylmethane and triethanolamine titanate. The data obtained have been used for the theoretical determination of the value of shrink stresses being expected in the composition under study under different conditions of curing.

где  $\dot{V}_t$  — изменение объема отверждающейся композиции вследствие изменения температуры,  $A$  и  $B$  — параметры, зависящие от материала.

На рис. 4 показаны расчетные кривые кинетики изменения усадочных напряжений ЭХД + ТЭАТ при условии изменения температуры отверждения по линейному закону. Из рисунка видно, что с помощью температуры можно регулировать величину напряжений в процессе отверждения. Поскольку наличие этих напряжений показывает, что стадия формирования свойств самого материала протекает в неблагоприятных условиях и материал может структурироваться с образованием дефектов, что в значительной степени ухудшает показатели полностью отвержен-