

выми связями, имеются области, где такие связи отсутствуют из-за пространственных и других несоответствий между компонентами.

Солевые межмакромолекулярные связи, не способные к термической диссоциации, образуют последовательности пар связанных звеньев, имеющие лестничную структуру. В этих областях, как показано в работе [10], вплоть до температур разложения ПЭК не реализуется высокоэластичное состояние. В участках ПЭК, где не появляются солевые связи между макромолекулами (дефекты ПЭК — петли), по-видимому, происходит физическое совмещение полиэлектролитов. Такие участки образуют микрообласти, которые характеризуются определенными температурными переходами, занимающими промежуточное положение, или смещеными по отношению к переходам в исходных компонентах, как это наблюдается в случае совмещающихся полимеров.

Термохимическим методом исследовано влияние воды на величину  $T_g$  полиэлектролитных комплексов. Как следует из экспериментальных данных (рис. 3 и 4), значение  $T_g$  для системы ПЭК — вода занимает промежуточное положение между  $T_g$  в ПЭК и температурой стеклования воды. С увеличением концентрации воды происходит понижение всех значений  $T_g$  в ПЭК, так же как для других систем полимер — вода [6—8], что свидетельствует о гомогенности этих систем. Понижение  $T_g$  под влиянием воды указывает на связь  $T_g$  в ПЭК с подвижностью основной цепи. Эффект понижения значений  $T_g$  в ПЭК под влиянием  $H_2O$ , по-видимому, обусловлен гидратацией ионогенных групп, расположенных в дефектных областях ПЭК, сопровождающейся ослаблением межмолекулярного взаимодействия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bixler H. J., Michaels A. S. In: Encycl. of Polymer Science and Technology, 1969, v. 10, p. 765.
2. Зезин А. Б., Рогачева В. Б. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 3.
3. Платэ Н. А., Литманович О. В. В кн.: Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 233.
4. Зеленев Ю. В., Глазков В. И. Высокомол. соед. А, 1972, т. 14, № 1, с. 16.
5. Кайминь И. Ф. Пласт. массы, 1966, № 9, с. 62.
6. Кайминь И. Ф., Озолина Г. А., Плиско Е. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 151.
7. Иоелович М. Я., Кайминь И. Ф., Ткаченко Ф. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 3, с. 249.
8. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я., Озолина Г. А. В кн.: Тез. докл. конф. по кристаллизации полисахаридов и их взаимодействие с водой. Рига: Зиннате, 1979, с. 17.
9. Иазумрудов В. А., Харенко О. А., Харенко А. В., Гулляева Ж. Г., Касаукин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 692.
10. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Комаров В. С., Разводовский Е. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2637.

Институт химии древесины  
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию  
28.XI.1981

УДК 541.64:539.2

#### ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ НА СОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Макаров В. Г., Перлин С. М., Антонов А. А.

Наличие пор ставит сорбционные и прочностные показатели стеклопластиков в зависимость от количества, вида и размеров имеющихся в материале дефектов. Экспонирование стеклопластиков в парах приводит к появлению полимолекулярных слоев на поверхности и стенках макро-дефектов и конденсации жидкости в субмикродефектах. Сорбция жидкости

сти сопровождается как заполнением открытых пор по механизму капиллярного поднятия, так и диффузионным заполнением закрытых нарушенной сплошности.

Макроскопические дефекты размером до 20–40 диаметров частиц стеклонаполнителя играют роль концентраторов напряжения для неуваженных стеклопластиков, ухудшая прочностные свойства.

Для стеклопластиков, работающих в условиях повышенной влажности, наиболее опасны субмикродефекты, заполняющиеся конденсированной фазой.

Монолитные термореактивные смолы обладают свободным объемом – совокупностью замкнутых межмолекулярных промежутков микроскопических размеров, составляющих 3–5% от общего объема высокополимера. При отверждении полимерного связующего в присутствии стекловолокнистого наполнителя наряду с микроскопическими дефектами до 2,0 нм образуются субмикроскопические и макроскопические нарушения сплошности, т. е. поры в виде капилляров, трещин, раковин и других морфологических образований в пределах 1,2–20% [1]. Количество, характер и размеры пустот в композиционном материале, образующихся при формировании его структуры, зависят от химической природы компонентов, режима формования, технологии отверждения [2].

Преимущественная локализация крупных дефектов вблизи границы раздела компонентов стеклопластика в отличие от статистического характера распределения микродефектов в неармированном связующем обуславливает анизотропию процессов тепло- и массопереноса и структурную чувствительность многих свойств композиционных материалов [3].

Дефектность структуры влияет как на исходные прочностные показатели, ухудшающиеся по мере увеличения общей пористости, так и на стабильность механических характеристик при увлажнении материала [4].

Цель настоящей работы – изучение взаимосвязи пористости стеклопластиков с их прочностными показателями и сорбционными свойствами.

Исследования проводили на высокопрочных эпоксидных стеклопластиках, изготовленных методом намотки стекловолокна бесщелочного состава диаметром 10, 13, 16 и 20 мкм, пропитанных связующим, представляющим собой продукт конденсации эпихлоргидрина с *n*-аминофенолом, отверженным аддуктом диамина. Формование образцов размером 140×140 мм проводили на оправке с последующим горячим прессованием. Содержание связующего в стеклопластиках 27,5–31,6%, удельный вес 1,68–2,05 г/см<sup>3</sup>, открытая пористость 1,3–16,4%. Содержание основных компонентов определяли по методике, описанной в работе [5], путем гидростатического взвешивания и выжигания. При изготовлении образцов пористостью до 2,3–3,2% горячее прессование при давлении 7,5 Мпа проводили по следующему режиму: 3 ч при 373 К, 4 ч при 393 К и 8 ч при 433 К. Варьирование давления прессования, температуры и режима отверждения позволило получать материалы более рыхлой структуры<sup>1</sup>.

Методика сорбционных исследований заключалась в достижении путем длительной экспозиции в кондиционируемых условиях равновесного влагопоглощения образцов размерами 50×50 мм и толщиной до 3,4 мм при различной влажности воздуха, а также величины предельного водопоглощения материалов пористой структуры. Для длительного поддержания 25, 45, 65, 75, 95 и 100%-ной относительной влажности при 295 К применяли насыщенные растворы неорганических солей по ГОСТ 124230-66. Сорбционное равновесие в парах достигалось за период от 2 месяцев до 1 года, при экспозиции в дистиллированной воде – до 3 лет.

Коэффициент вариации весовых определений не превышал 0,1%, механических испытаний 4,8%. Увеличение пористости стеклопластиков, с одной стороны, сокращает время достижения сорбционного равновесия, с другой – способствует возрастанию абсолютной величины водопоглощения. Если у стеклопластиков пористостью до 4% равновесная сорбция достигалась после 8000–9500 ч экспозиции, то для материала пористостью 11% за 4000–6000 ч.

<sup>1</sup> Образцы изготовлены во Всесоюзном научно-исследовательском институте стеклопластиков и стекловолокна.

На рис. 1 представлена зависимость сорбционной емкости стеклопластиков от пористости. Как видно, рост пористости ведет к значительному расхождению равновесной сорбции в жидкости и в среде с различной относительной влажностью. Причина меньшей сорбции паров по сравнению с жидкостью связана, по-видимому, с наличием макроскопических дефектов, количество которых растет с увеличением пористости.

При сопоставлении равновесной сорбции неармированной смолы и стеклопластика при пористости до 4% абсолютная величина водопоглощения оказывается выше в смоле. Это связано с тем, что введение армирующего наполнителя сокращает долю связующего в композиции, а следовательно, и объем, в котором могут располагаться молекулы воды. Однако дальнейшее увеличение пористости приводит к тому, что сорбционная емкость композита начинает превышать равновесную сорбцию неармированного связующего. Например, водопоглощение стеклопластика пористостью 11% почти в 3 раза превышает сорбцию связующего, хотя содержание полимера в композите составляет всего 28,5%.

Эпоксидные связующие смачиваются полярными жидкостями (краевой угол смачивания связующего составляет  $47 \pm 2^\circ$ )<sup>2</sup>, поэтому при контакте с водяными парами, присутствующими в воздухе, происходит капиллярная конденсация, а при воздействии жидкой воды — капиллярное поднятие с заполнением открытых дефектов структуры. В тонких капиллярах образуется мениск жидкости, вогнутый по отношению к паровой фазе. Радиус шарового мениска  $r$ , соответствующий эффективному радиусу капилляра  $r_k$ , определяет понижение давления пара в дефекте по сравнению с давлением пара над плоской поверхностью жидкости  $p^0$  и связан с поверхностным натяжением  $\sigma$ , краевым углом смачивания  $\theta$ , мольным объемом жидкости  $\bar{v}$  и ее температурой  $T$  зависимостью

$$r_k = \frac{2\sigma\bar{v} \cos \theta}{RT \ln(p^0/p)}$$

где  $R$  — газовая постоянная.

По мере увеличения относительной влажности воздуха происходит заполнение дефектов с большими размерами. Для изученного связующего при 298 К и 45% влажности ( $p/p^0=0,45$ ) происходит заполнение влагой пор диаметром до 1,8 нм, при 65% влажности — размером до 3,45 нм. В макроскопических дефектах размерами выше 100–150 нм образование мениска невозможно. На стенках подобных нарушений сплошности образуется лишь полимолекулярный слой воды, толщина которого, как показывает расчет, составляет 1,7–1,9 нм. Существование незаполненных капилляров приводит к пониженной сорбционной емкости рыхлых стеклопластиков в условиях низкой и средней относительной влажности, а также меньшей равновесной сорбцией в парах по сравнению с жидкостью.

Таким образом, в тех случаях, когда в расчетах необходимо учитывать переменную вследствие колебаний атмосферной влажности массу изделия, необходимо принимать во внимание особенности сорбционного поведения наполненных пластиков, связанные со структурной неоднородностью материала.

Рассмотрим теперь влияние дефектов на прочностные свойства стеклопластиков. В соответствии с мнением Кортэна [6] пористость армированного пластика проявляется себя лишь в увеличении кажущейся площади сечения образца, в связи с чем зависимость прочности от пористости может аппроксимироваться следующим выражением:

$$\sigma = \sigma_0 \left[ 1 - \left( \frac{V_a}{V} \right)^{\eta} \right],$$

<sup>2</sup> В определении краевого угла смачивания принимала участие Муковнина Г. С.

где  $\sigma_0$  — прочность бездефектного материала,  $V_p$  и  $V$  — объем пор и образца.

Эта зависимость для изученного стеклопластика приведена на рис. 2 с 95%-ным доверительным интервалом. Сопоставляя экспериментальные данные по прочности с расчетными, нетрудно отметить, что совпадение происходит лишь для материалов с пористостью до 4%. Дальнейшее разрыхление структуры приводит к существенному отклонению наблюдае-

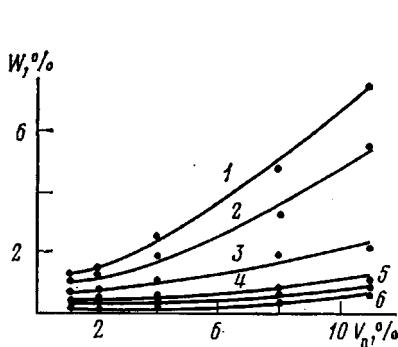


Рис. 1

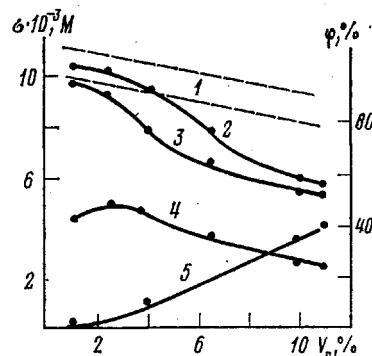


Рис. 2

Рис. 1. Влияние пористости  $V_p$  на равновесную предельную сорбционную емкость  $W$  в воде (1) и в средах со 100 (2), 95 (3), 75 (4), 65 (5) и 45%-ной влажностью (6)

Рис. 2. Влияние пористости  $V_p$  на разрушающее напряжение  $\sigma$  и концентрацию  $\varphi$  субмикродефектов (4) и макродефектов (5). Показаны диапазон теоретического изменения  $\sigma$  (1), а также значения  $\sigma$  для неуважненных (2) и влажных образцов (3)

мой прочности от расчетных значений. Анализируя кривую роста макродефектов (рис. 2, кривая 5), можно отметить ее экспоненциальный характер. По-видимому, именно увеличение количества макродефектов приводит к появлению межтекстурных нарушений сплошности размером 20–40 диаметров стекловолокна, выступающих как концентраторы напряжений. Поскольку в более пористых стеклопластиках вероятность появления дефектов таких размеров выше, снижение прочности по сравнению с расчетными значениями становится все более заметным.

Таким образом, пути повышения прочности неуважненных композитов — снижение общей пористости и гомогенизация порового пространства, ведущие к уменьшению вероятности появления макродефектов.

Наличие открытых дефектов, образующих сообщающуюся между собой систему, в сочетании с гидрофильтрностью полимерной матрицы обуславливает значительную чувствительность прочностных свойств стеклопластиков к температурно-влажностным условиям эксплуатации. Открытые дефекты можно рассматривать как своеобразную вакуумную систему, всасывающую пары воды из окружающей среды. При этом в тонких капиллярах размером до 20 нм происходит изменение многих физических свойств жидкой фазы, например, вязкости и т. п. [5]. Учитывая это, субмикродефекты по сравнению с более крупными должны в случае их заполнения низкомолекулярным веществом оказывать более существенное влияние на прочностные свойства увлажненных материалов.

Субмикроскопические нарушения сплошности представляют собой в основном трещины на границе раздела компонентов, возникающие вследствие усадки полимерного связующего и различных коэффициентов ли-

нейного расширения смолы и наполнителя. Изменение количества субмикродефектов (рис. 2, кривая 4) носит экстремальный характер: при увеличении общей пористости до 3,4–4% концентрация дефектов увеличивается до 43%, а затем постепенно снижается. Наиболее интенсивное падение прочности увлажненных стеклопластиков (до 19–20% от исходной величины) приходится на максимум содержания субмикродефектов (рис. 2). Для материалов с пористостью до 2% и выше 7,8% снижение прочности по сравнению с исходной не превышает 8–10%.

Если кратковременное увлажнение (до 1000 ч) приводит к полностью обратимому снижению прочности, длительное воздействие воды ведет к необратимой потере прочности. Пористая структура обуславливает возможность реализации процессов переноса кинетически активных частиц к поверхности раздела компонентов и продуктов выщелачивания стекловолокна, идущих в противотоке к ионам  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ . Эти процессы определяют, по-видимому, возможность описания разрушения стеклопластиков с помощью формально-кинетической модели [7]. Таким образом, один из способов повышения надежности и безотказности стеклопластиковых изделий в условиях повышенной влажности — исключение возможности капиллярных явлений и процессов массопереноса. Это может быть достигнуто либо герметизацией конструкционных стеклопластиков слоем термопласта, либо созданием диффузационного барьера в виде поверхностного, слабоармированного слоя связующего, выполняющего защитные функции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова Г. П., Павлов В. В. Механика полимеров, 1970, № 4, с. 585.
2. Альперин В. И., Корольков Н. В., Мотавкин А. В., Рогинский С. Л., Телешов В. А. Конструкционные стеклопластики. М.: Химия, 1979, с. 362.
3. Зинченко В. Ф. Механика полимеров, 1971, № 3, с. 522.
4. Кортэн Х. Т. Разрушение армированных пластиков. М.: Химия, 1967, с. 167.
5. Малицкая И. Г., Юрьев С. В., Лущик В. В. Физико-химическая механика материалов, 1974, т. 10, № 5, с. 64.
6. Герасимов И. Я., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Шлыгин А. И. Курс физической химии. М.: Госхимиздат, 1963, т. 1, с. 624.
7. Макаров В. Г., Перлин С. М., Маенков Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2087.

Куйбышевский политехнический  
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию  
1.XII.1981

УДК 541.64:542.952

#### НАЧАЛО АВТОУСКОРЕНИЯ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ МЕТАКРИЛОВОГО РЯДА В МАССЕ

Череп Е. И., Лачинов М. Б., Зубов В. П.,  
Кабанов В. А.

В последнее время появился ряд работ [1–3], посвященных изучению условий наступления гель-эффекта при радикальной полимеризации в массе. Общим для этих работ является предположение о том, что начало автоускорения связано со структурообразованием реакционных систем. Поскольку возможность структурообразования определяется природой мономера и образующегося полимера, а также их взаимодействием, представляло интерес изучить начало гель-эффекта при полимеризации мономеров однотипного строения. Цель данной работы — изучение кинетических параметров, определяющих начало автоускорения, в ходе радикальной полимеризации гомологического ряда алкилметакрилатов на примере полимеризации метилметакрилата (ММА), *n*-бутилметакрилата (БМА) и *n*-октилметакрилата (ОМА).