

**ПРОЦЕСС α -РЕЛАКСАЦИИ В ГУСТОСЕТЧАТЫХ
ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ
ДЕФОРМИРОВАНИЯ**

**Глотова Ю. К., Пономарева Т. И., Штейнберг В. Г.,
Иржак В. И., Розенберг Б. А.**

Изучая влияние предварительно деформированного наполнителя на структуру и свойства густосетчатого эпоксидного полимера [1–3], мы пришли к выводу, что решающим фактором в наблюдаемых изменениях оказывается деформация матрицы под воздействием наполнителя. Для подтверждения этого заключения были поставлены прямые эксперименты, изложению которых посвящена настоящая работа. В качестве характеристики структурных изменений, происходящих в полимерной матрице, был выбран процесс α -релаксации.

Деформирование матрицы полимера в процессе синтеза осуществлялось двумя способами: 1) непосредственно путем изгиба пластины полимера, формирующегося на металлической подложке; 2) в результате релаксации предварительно деформированного до заданной величины включения в процессе синтеза эпоксидной полимерной матрицы.

Полимер получали отверждением смолы ЭД-20 эквимольным количеством *m*-фенилендиамина в режиме: 5 ч при 80° и 5 ч при 150° с дальнейшим отжигом и медленным охлаждением полимера. В этих условиях достигалась предельная конверсия 94–95%.

Температуру стеклования T_g определяли термомеханическим способом на приборе УИП-70 с программируанным нагревом и автоматической записью деформации. Давление на образец составляло 2·10 Н/м², скорость подъема температуры 1,25 К/мин.

Таблица 1

**Данные термомеханического анализа для эпоксиполимеров,
отверженных в режиме деформации изгиба**

Тип деформации	R , см	δ , см	ϵ , %	T_g , °	T_h , °
P	7,5	0,45	4,3	146	134
P	4,5	0,05	7,2	140	87
C	2,7	0,05	13,0	140	87
C	3,7	0,10	9,9	145	91
C	7,5	0,88	7,0	140	135
H	—	0,72	4,6	143	137
H	—	0,84	3,8	146	140

Примечание. P — растяжение, C — сжатие, H — недеформированные образцы.

Динамический модуль сдвига измеряли методом обратного крутильного маятника на частоте ~10 Гц в интервале температур 100–450 К.

Деформирование матрицы эпоксиполимера в процессе синтеза осуществляли двумя способами: внесением в реакционную систему деформированного включения и путем изгиба полимерной пластины на подложке. Цилиндр из эпоксисмолы, полученный по указанному выше двухстадийному режиму, используемый как включение, деформировали одноосным сжатием при 80°, а затем охлаждали до комнатной температуры под нагрузкой.

Синтез полимера, деформированного изгибом, проводили в 2 стадии: 5 ч при 80° на ровной металлической подложке и затем 5 ч при 150° на той же, но уже изогнутой подложке. Подложку покрывали реакционной смесью с обеих сторон. При изгибе пластины нижний слой полимера испытывал сжатие, а верхний — растяжение.

При изгибе варьировали радиус кривизны R и толщину δ пластины. Термомеханические измерения проводили в области максимальной кривизны и плоского недеформированного участка.

Исследование релаксационного поведения образцов полимера, полученных на одной и той же подложке, но в различных условиях, показало, что

хотя положение максимумов релаксационных переходов практически иссмешено по температуре, однако ширина α -перехода деформированного образца существенно шире, чем недеформированного (рис. 1).

На это же указывают результаты термомеханических исследований образцов полимера, представленные в табл. 1, где кроме T_c приведены значения температуры начала расстекловывания T_a , а также величины предельных деформаций ε . Если характер перехода в области стеклования для недеформированного образца близок к тому, что наблюдается для блочного полимера, то переход в деформированном образце значительно

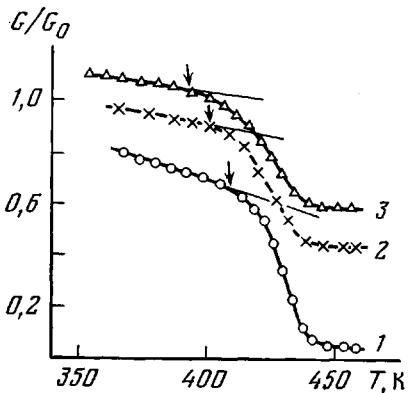


Рис. 1

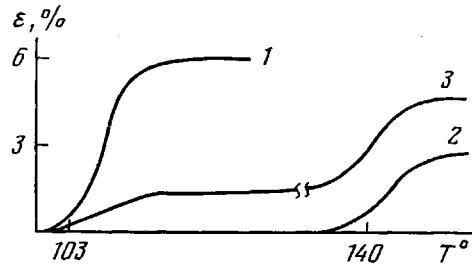


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость относительного изменения динамического модуля сдвига G/G_0 для образцов эпоксидполимера недеформированных (1) и деформированных путем изгиба с радиусом кривизны 7,5 (2) и 4,5 см (3). Стрелка указывает начало расстекловывания

Рис. 2. Термомеханические кривые для блочных эпоксидполимеров с $T_c=103^\circ$ (1) и 140° (2), а также для сандвичевого композита из слоев полимеров (1) и (2), обращенных к индентору полимера с $T_c=140^\circ$ (3). Толщина слоев полимера в блоке и композите одинакова и равна 1 мм

уширен, причем тем сильнее, чем меньше радиус кривизны деформации, т. е. чем сильнее был деформирован полимер.

Может показаться удивительным, что в работе [1] отмечалось сильное падение T_c как результат деформирования, в данном же случае максимальная температура стеклования остается приблизительно на уровне матрицы, а наблюдается уширение области α -перехода. Причина этого становится ясной, если учесть, что при изгибе деформация полимерного слоя протекает неодинаково, а значит, появится градиент значения T_c на толщине.

Именно так себя проявляет полимер в релаксационных экспериментах. Специальные опыты показали, что если взять двухслойный полимер, причем каждый из слоев имеет различную температуру стеклования, и снимать термомеханическую кривую (рис. 2), то каждый из слоев проявляет себя, причем в большей степени тот, который непосредственно соприкасается с индентором.

Сопоставление полимерных образцов, взятых с внешней (выгнутой) и внутренней (вогнутой) сторон подложки, показывает, что вид деформации в данном случае существенной роли не играет: и та, и другая эффективно снижают T_c формирующегося полимера.

Аналогичные результаты получаются и в случае использования предварительно деформированных включений, когда деформация матрицы в процессе ее синтеза осуществляется в результате релаксации объема включения. В табл. 2 приведены результаты термомеханического исследования образцов полимера, вырезанных на различном расстоянии x от включения. Как видно из приведенных данных, релаксационные свойства слоев полимера, отстоящих от поверхности включения приблизительно до $x=1$ мм,

существенно отличаются от свойств блочного полимера, или, что то же, матрицы, достаточно удаленной от включения. T_c такого образца несколько понижена, но главное — существенно уширен α -переход. Максимальная деформация ε , наблюдающаяся при термомеханических испытаниях, также значительно выше у образца, лежащего ближе к поверхности.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что вне зависимости от способа проведения деформация, которой подвергается сетчатый полимер в процессе своего формирования, существенным образом влияет на его свойства. Воздействие деформации при этом распространяется в макроскопическом масштабе: это не ангстремы и микрона, а миллиметры, т. е. вся область, которая подвергается деформированию.

Таблица 2

Результаты термомеханического анализа
композита с однородным цилиндрическим
включением

$\varepsilon, \%$	T_H°	T_c°	$x, \text{мм}$
2,4	123	147	0,5
1,5	132	150	1
1,4	145	154	5

Примечание. Величина предварительного сжатия
включения 12,9%.

С другой стороны, данные, полученные для образцов с макроскопическими включениями, вполне однозначно согласуются с данными, полученными для наполнителя в работе [1]. Величины напряжений и возникающих деформаций, которые включения производят в матрице, согласно данным, приведенным в работе [2], имеют тот же порядок, что и деформации, возникающие при изгибе пластин. Это дает основание утверждать, что основной причиной понижения T_c , которое наблюдалось в работе [1], является деформация, возникающая в матрице полимера под действием напряженного наполнителя.

Полученные данные не позволяют сделать однозначный вывод о причинах обнаруженного выше явления понижения T_c образца, отвержденно-го в условиях деформирования. Однако принимая во внимание тот факт, что характеристические времена быстрой стадии релаксации напряжения в области выше температуры стеклования не больше 10^2 с, а медленной стадии релаксации (химическое течение) порядка 10^6 — 10^9 с [3], следует считать, что последний механизм не может привести к структурным изменениям в ходе реакции во второй стадии процесса отверждения (при 150°) после деформирования.

Выполненная нами ранее работа по исследованию влияния деформирования на структуру формирующегося спитого полимера [4] позволяет с большой вероятностью считать, что и в данном случае основным фактором является химическое течение полимера, т. е. его механодеструкция именно в момент деформирования в узкой области глубин превращения, соответствующих гелеобразованию в системе.

ЛИТЕРАТУРА

- Глотова Ю. К., Иржак В. И., Штейнберг В. Г., Пономарева Т. И., Закиров И. И., Дериновский В. С., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 4, с. 339.
 - Бугаков И. И., Глотова Ю. К., Демидова И. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. В кн.: Тез. докл. на IV Всес. симпозиуме по механике конструкций из композиционных материалов. Новосибирск: Ин-т гидродинамики, 1982, с. 91.
 - Бартенев Г. М. В кн.: Релаксационные явления в полимерах. Л.: Химия, 1972, с. 249.
 - Иржак В. И., Столин А. М., Кузуб Л. И., Майзелия В. В., Розенберг Б. А., Мержанов А. Г., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 4, с. 876.
- Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
26.IV.1982