

4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 153.  
 5. Hart R., Janssen R. Makromolek. Chem. 1961, № 3, v. 43, p. 242.  
 6. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972, с. 347.

Московский институт тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
27.VII.1982

Научно-исследовательский физико-  
химический институт им. Л. Я. Карпова

УДК 541.64:536.4

## О ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВОЛОКНИСТЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

**[ Дудина Л. А., Анискина Т. А., Ефремова А. И.,  
Золотухин С. П., Иржак В. И., Иванова Л. Л.,  
Пономарева Т. И., Штейнберг В. Г., Розенберг Б. А. ]**

В ряде работ [1–3] были обнаружены незначительные изменения температуры стеклования полимерной матрицы в стеклопластиках в сторону как более низких (по сравнению с чистым блочным связующим), так и более высоких температур. Понимание механизма этих явлений крайне важно для целенаправленного регулирования одного из важнейших свойств композиционных материалов – теплостойкости.

В настоящей работе предпринята попытка систематического изучения влияния на теплостойкость композиционных материалов химической природы волокнистого наполнителя и полимерной матрицы, характера их адгезионного взаимодействия, термической предыстории композита и ряда других факторов.

В качестве объектов исследования использовали композиционные материалы на основе волокнистых наполнителей (органические волокна СВМ, Кевлар, стекловолокно) и эпоксидных связующих, состоящих либо из диглицидилового эфира резорцина (ДГР), отверженного *m*-фенилендиамином (ФДА), либо тетраглицидилового эфира 3,3-дихлор-4,4-аминофенилметана (ЭХД), отверженного малеиновым ангидридом (МА). Методика очистки ДГР описана в работе [4]. Смола ЭХД представляла собой технический продукт [5]. ФДА и МА использовали марки ч.д.а. Для определения релаксационных свойств блочного связующего и композитов использовали метод обратного крутильного маятника [4], вынужденных изгибных резонансных колебаний [6] и термомеханического анализа [7].

Из рис. 1 видно, что температура  $\alpha$ -перехода  $T_a$  полимерной матрицы в композиционном материале смешена (по сравнению с блочным связующим) в сторону низких температур на  $48^\circ$  (кривые 1 и 2). Это смещение могло быть связано с изменением природы сетчатого полимера за счет взаимодействия связующего с функциональными группами волокна или сорбированных на нем веществ, предпочтительной сорбции одного из компонентов связующего волокном [8], а также за счет внутренних напряжений, возникающих в системе вследствие химической и термической усадки при формировании органопластика [7, 9].

Рассмотрим влияние каждого из факторов.

1. Калориметрическое изучение тепловыделения в системе волокно СВМ – эпоксидный олигомер показало, что эпоксидные группы могут непосредственно взаимодействовать с волокном лишь при температуре выше  $423\text{ K}$ . При выбранном режиме отверждения композиционного материала эта реакция не играет существенной роли, так как в присутствии МА эпоксидные группы связующего практически полностью расходуются при более низких температурах (до  $400\text{ K}$ ). Вместе с тем, как

видно из рис. 2, отверждение связующего существенно ускоряется в присутствии исходного волокна СВМ. Это ускорение исчезает полностью, если волокно предварительно высушить в вакууме. Однако несмотря на то что кинетика отверждения чистого связующего и связующего с сухим волокном СВМ идентична,  $T_a$  последнего понижается еще в большей степени по сравнению с чистым связующим (рис. 1). Отметим, что обнаружен-

Рис. 1. Температурная зависимость относительного изменения модуля сдвига ( $\alpha$ ) и тангенса угла механических потерь ( $\delta$ ), измеренная методом обратного крутильного маятника. Здесь и на рис. 2: 1 — блочное связующее ЭХД — МА; 2, 3 — композиционный материал с исходным (2) и сухим волокном СВМ (3)

Рис. 2. Калориметрические кинетические кривые отверждения в ступенчатом температурном режиме: I — 335, II — 393, III — 338, IV — 398 К

Рис. 3. Изменение релаксационных свойств матрицы (по данным термомеханического анализа). Расстояние от наполнителя 0,1 ( $3, 3'$ ) ( $3'$  — после отжига) и 2 мм (2). 1 — блочное связующее ЭХД — МА

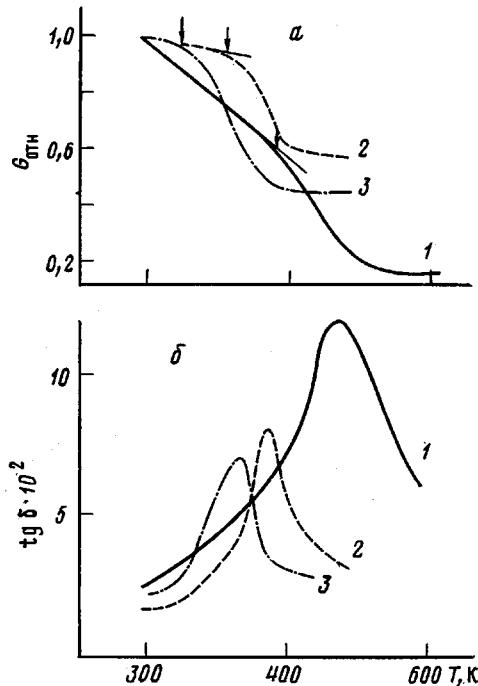


Рис. 1

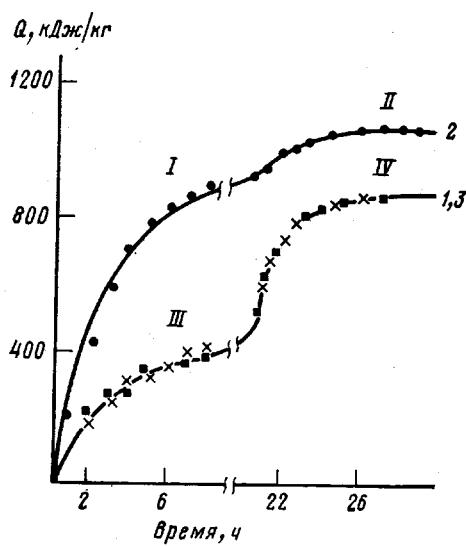


Рис. 2

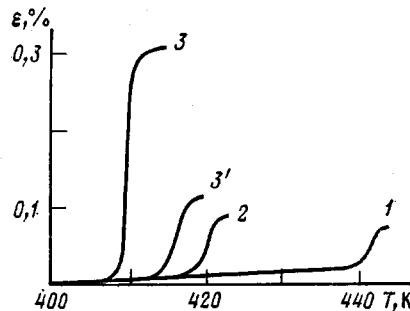


Рис. 3

ный эффект влияния воды на величину  $T_a$  в органопластиках весьма интересен и будет подробно обсужден в последующих работах.

2. Температура стеклования блочных связующих, полученных с недостатком или с избытком смолы ЭХД, незначительно отличается от  $T_a$  свя-

Температура  $\alpha$ -перехода и изменение  $T_\alpha$  в композиционном материале по сравнению с блочным полимером ( $\Delta T_\alpha$ )

Связующее	Волокно	$T_\alpha^*$	$\Delta T_\alpha$
ЭХД — МА (стехиометрическое соотношение)	—	438/430	—
ЭХД — МА (избыток ЭХД 20%)	СВМ исходное	440/430 390/371	—/—59
ЭХД — МА (недостаток ЭХД 20%)	—	456/—	—
ЭХД — МА (стехиометрическое соотношение)	Кевлар	396/413	—42/—17
	Стекло	400/390	—38/—40
	СВМ сухое, отжиг на оправке	—/384	—/—46
	СВМ сухое, отжиг в свободном состоянии	—/395	—/—35
	СВМ сухое, расщепление и отжиг в свободном состоянии	—/405	—/—25
	Стекло с антиадгезионной обработкой	440/453	2/23
ДГР — ФДА	—	384/390	—
	Кевлар	386/393	2/3
	Стекло	394/408	10/08

\* В числителе указаны данные, полученные методом обратного крутильного маятника, в знаменателе — методом вынужденных резонансных изгибных колебаний.

зующего, взятого в стехиометрическом отношении. В то же время  $T_\alpha$  органопластика с избытком ЭХД уменьшается существенно. Более того, в композиционных материалах с волокнами Кевлар и стеклянными, в которое связующее не проникает, также наблюдается значительное понижение  $T_\alpha$  (таблица).

3. Внутренние напряжения могут приводить к эффектам двоякого рода. Во-первых, они понижают энергию активации  $\alpha$ -перехода в соответствии с уравнением Александрова — Лазуркина — Гуревича [10] и тем самым уменьшают  $T_\alpha$ , во-вторых, приводят к необратимым структурным изменениям матрицы. В данном случае, по-видимому, проявляются оба эффекта. В пользу первого предположения свидетельствует четко выраженное повышение  $T_\alpha$  при увеличении степени отжига композита (таблица). Из таблицы видно, что отжиг шестигранника на оправке уже приводит к некоторому (хотя и небольшому) повышению  $T_\alpha$ . Если шестигранник разрезать и проводить отжиг отдельных пластинок, то величина  $\Delta T_\alpha$  составит уже  $35^\circ$ , что связано со снятием осевых напряжений. Наконец, расщепляя пластину по толщине и частично снимая радиальные напряжения, мы можем понизить  $\Delta T_\alpha$  до величины  $25^\circ$ .

Аналогичные результаты получены на модельных образцах (рис. 3): в непосредственной близости от волокна  $T_\alpha$  матрицы на  $30^\circ$ , а на расстоянии 2 мм на  $20^\circ$  ниже, чем в блочном связующем. Характер изменения  $T_\alpha$  при изменении расстояния от волокна соответствует характеру распределения напряжений в образце [9]. Отжиг образцов, разрезанных вдоль диаметра по высоте цилиндра, полностью снимает внутренние напряжения в матрице. Одновременно наблюдается повышение  $T_\alpha$  слоев матрицы, прилегающих к наполнителю. Однако  $\Delta T_\alpha$  не становится равным нулю. Как и в работе [9], в данном случае имеет место наличие неотжигаемых «внутренних напряжений», т. е. некоторых структурных изменений матрицы, возникающих вследствие наложения внутренних напряжений непосредственно при ее формировании.

Есть основание считать [11], что основные структурные изменения в матрице под действием внутренних напряжений формируются в сравнительно узком интервале глубин превращения — вблизи точки гелеобразования, причем внутренние напряжения могут иметь различное происхождение. Это может быть результат химической усадки или ступенчатого температурного режима синтеза, или, как в работах [7, 9] — следствие релаксации объема предварительно деформированного наполнителя. Таким образом, режим синтеза определяет интервал глубин превращения, в котором происходят температурные скачки и возникают напряжения, а следовательно, структурные изменения в матрице. Поскольку режим синтеза связан с химической природой связующего, наблюдаемый эффект должен зависеть от типа связующего. Как видно из таблицы, в случае связующего ДГР — ФДА понижения температуры стеклования в композиционном материале (по сравнению с блочным полимером) не наблюдается.

Отметим, что обнаруженное нами увеличение  $T_g$  матрицы в композите со стекловолокном, покрытым антиадгезивом (таблица), связано со значительным понижением внутренних напряжений.

Приведенные в настоящей работе экспериментальные результаты со всей очевидностью указывают на то, что в зависимости от типа связующего, характера его взаимодействия с волокнистым наполнителем, режима синтеза и охлаждения композиционного материала матрица по теплостойкости может сильно отличаться от блочного связующего. Таким образом, выбор полимерного связующего с максимальной теплостойкостью может оказаться далеко не оптимальным с точки зрения ее реализации в композиции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тамхина И. В., Звонарж В. Механика полимеров, 1965, № 1, с. 146.
2. Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Попова Н. Г., Носалевич И. М. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 1601.
3. Магомедов Г. М., Зеленев Ю. В. В кн.: Машины и технология переработки каучуков, полимеров и резиновых смесей: Межвузовский сб. Ярославль: Ярославск. политехн. ин-т, 1981, с. 13.
4. Штейнберг В. Г., Ефремова А. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1259.
5. Справочник по пластическим массам/Под ред. Катаева В. М., Попова В. А., Сажина Б. И. М.: Химия, 1975, т. 2, с. 209.
6. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 60.
7. Глотова Ю. К., Пономарева Т. И., Штейнберг В. Г., Закиров И. Н., Дериновский В. С., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 339.
8. Дудина Л. А., Алиев А. Д., Джавадян Э. А., Заспинок Г. С., Иванова Л. Л., Ильин М. И., Чалых А. Е., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 3, с. 670.
9. Глотова Ю. К., Бугаков И. И., Демидова И. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9.
10. Александров А. П. В кн.: Тр. I и II конференций по высокомолекулярным соединениям. М.: Изд-во АН СССР, 1945, с. 49.
11. Майзелия В. В., Кузауб Л. И., Столин А. М., Иржак В. И., Золотухин С. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 473.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
2.VIII.1982