

**ДЕФОРМАТИВНО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ  
МАТРИЦ В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ**

*Прут Э. В.*

В работе [1] было показано, что деформативно-прочностные свойства густосшитых полимеров на основе эпоксидных олигомеров и ароматических аминов при температурах выше температуры  $\alpha$ -перехода, т. е. температуры стеклования  $T_c$ , определяются в основном топологией (связанностью) сетки.

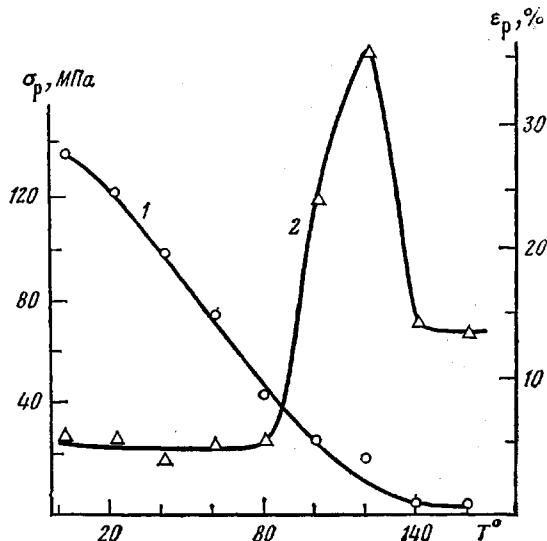


Рис. 1. Температурные зависимости  $\sigma_p$  (1) и  $\varepsilon_p$  (2) для эквимольного соотношения компонентов в системе ДГЭР - МФДА

В настоящей работе исследованы деформативно-прочностные свойства в стеклообразном состоянии полимеров на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) и *m*-фенилендиамина (МФДА), диглицидилового эфира дифенилолпропана (ДГЭДФП) и 4,4'-диаминодифенилсульфона (ДАДФС). Ранее аналогичные результаты для композиции ДГЭР - ДАДФС были представлены в работе [2].

В работе использовали хроматографически и масс-спектрометрически чистые (количество примесей  $<1\%$ ) исходные вещества. Все вещества очищали по стандартным методикам [3].

Образцы для механических испытаний готовили по методике, описанной в работе [2]. Диаграммы деформирования  $\sigma$ - $\varepsilon$  при растяжении были получены на испытательной машине «Инстрон-1122» в термошкафу этой фирмы.

На рис. 1 для ДГЭР - МФДА представлены температурные зависимости предела прочности  $\sigma_p$  и разрывного удлинения  $\varepsilon_p$ . Значения  $\sigma_p$  монотонно уменьшаются с повышением температуры.  $\varepsilon_p$  не зависит от температуры при  $T < T_c$ , резко возрастает в области  $\alpha$ -перехода, достигая максимального значения  $\sim 35\%$ , и вновь уменьшается при  $T > T_c$  до некоторого постоянного значения 14–15%. Вероятно, при  $\sim T_c$  вследствие интенсивно протекающих релаксационных процессов происходит размораживание некоторых форм молекулярных движений, что приводит к более равномерному распределению напряжений в образце и тем самым к более высоким разрывным удлинениям.

При этом величины  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  при хрупком разрушении не зависят от топологии сетки. Такой же результат был получен Беллом [4].

Оценку величины разрывной прочности  $\sigma_p$  при хрупком разрушении можно провести на основе формулы Гэрдона [5, 6]

$$\sigma_p \text{ (МПа)} = 1,045 \delta^2 \text{ (кал/см}^3\text{)}, \quad (1)$$

где  $\delta$  – параметр растворимости – величина, характеризующая энергию межмолекулярного взаимодействия [7]. Для эпоксидных композиций  $\delta = 9,7-10,9$  [8].

Формула (1) получена для идеального изотропного твердого тела, когда при растяжении отсутствуют сдвиговые напряжения и когезионная

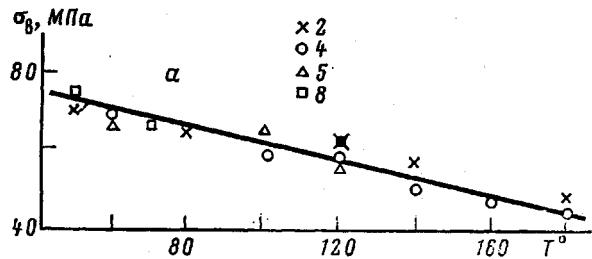
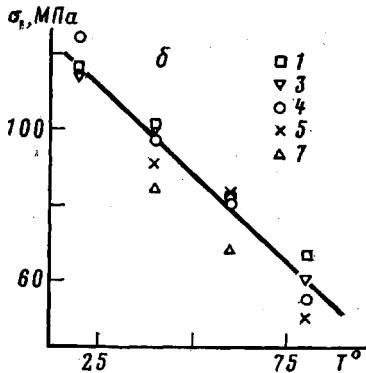


Рис. 2. Зависимость предела вынужденной эластичности  $\sigma_y$  от температуры для систем ДГЭР – ДАДФС (а) и ДГЭР – МФДА (б) при различном соотношении компонентов дизоксид : диамин = 1,5 (1), 1,6 (2), 1,8 (3), 2,0 (4), 2,3 (5), 2,5 (6), 2,6 (7) и 3,0 (8)



прочность определяется межмолекулярным взаимодействием, характеризуемым, например, потенциалом Леннарда – Джонса. Тогда для эпоксидных композиций следует, что

$$98 \leq \sigma_p \leq 124 \text{ (МПа)} \quad (2)$$

Эта формула достаточно хорошо согласуется с полученными результатами.

В работе [9] было установлено, что для большого числа эпоксидных композиций при низкой температуре ( $-54^\circ$ ) и высоких скоростях деформирования (длительность процесса 1–12 мс), т. е. при отсутствии релаксационных процессов, значения  $\sigma_p$  лежат в диапазоне величин, определяемых формулой (2).

Таким образом, оценка  $\sigma_p$  по формуле (1) дает правдоподобные значения для исследованных композиций при хрупком разрушении. По-видимому, меньшие значения  $\sigma_p$  получаются вследствие разрушения из-за поверхностных дефектов [10].

В зависимости от состава композиции, температуры и скорости деформирования диаграммы  $\sigma$ – $\varepsilon$  имеют вид, характерный либо для хрупкого, либо для вынужденно-эластического разрушения. Оказалось, что величина предела вынужденной эластичности  $\sigma_y$ , определяемая обычными методами [11], линейно изменяется с температурой вплоть до области

$\alpha$ -перехода. Из рис. 2 видно, что значения  $\sigma_b$  практически укладываются на одну и ту же прямую независимо от соотношения компонентов в композиции. В работе [12] при исследовании влияния степени конверсии при отверждении на  $\sigma_b$  было показано, что  $\sigma_b$  достигает максимального значения при 75–80% конверсии и при дальнейшем углублении отверждения не изменяется. Таким образом,  $\sigma_b$  не зависит от топологии сетки. В то же время на величину  $\sigma_b$  влияет молекулярная природа компонентов (рис. 2).

Зависимость  $\sigma_b(T)$  может быть проанализирована на основе обобщенного уравнения Максвелла в предположении, что время релаксации описывается формулой Александрова – Лазуркина – Гуревича [11]

$$\sigma_b = \frac{U}{a} - \frac{RT}{a} \ln \frac{\varepsilon_b}{V_e \tau_0}, \quad (3)$$

где  $U$  – энергия активации процесса релаксации;  $a$  – объем кинетической единицы, ответственной за релаксацию;  $\tau_0$  – постоянная, численно равная периоду тепловых колебаний ( $10^{-12}$ – $10^{-13}$  с),  $V_e$  – скорость деформирования.

Величина  $\varepsilon_b$  не зависит ни от температуры, ни от топологии сетки. Тогда из формулы (3) следует, что  $\sigma_b$  линейно изменяется в зависимости от температуры. Это хорошо согласуется с экспериментом (рис. 2). В таблице приведены значения  $U$  и  $a$  для сеток с различной топологией для различных эпоксидных композиций.

Видно, что на величину  $U$  и  $a$  не влияет топология сетки, а влияет только природа исходных компонентов. При этом величина  $a^{1/2}$ , характе-

Зависимость параметров  $U$  и  $a$  от топологии сетки  
для различных композиций

[Э] : [А]	$U$ , Дж/моль	$a \cdot 10^{21}$ , см <sup>3</sup>	$a^{1/2} \cdot 10^8$ , см
ДГЭР – ДАДФС			
1,6	186,9	2,15	12,8
2,0	176,4	1,94	12,5
2,5	184,8	2,05	12,7
ДГЭР – МФДА			
1,5	126,0	0,53	8,1
1,8	126,0	0,53	8,1
2,0	121,8	0,44	7,6
2,3	121,8	0,94	9,8
2,6	123,9	1,03	10,1
ДГЭДФП – ДАДФС			
2,0	201,6	2,4	13,4

Примечание. Э – диэпоксид, А – диамин.

ризующая линейный размер кинетической единицы, совпадает с длиной межузельной цепи. Так, в первых двух композициях диэпоксид один и тот же, но молекула отвердителя ДАДФС длиннее, чем МФДА, и может вносить вклад в подвижности кинетической единицы, поэтому  $a^{1/2}$  оказывается незначительно больше. Молекула ДГЭДФП более длинная и гибкая, чем ДГЭР, и, следовательно,  $a^{1/2}$  в этом случае также больше.

По данным работы [13], для эпоксидных композиций ДГЭДФП – алифатические амины из зависимости  $\sigma_b(T)$  были вычислены  $U$  и  $a$ . Оказалось, что  $U=243,6$ – $260,4$  Дж/моль и не зависит от соотношения компонентов. В то же время на величину  $a=(1,2$ – $1,45) \cdot 10^{-21}$  см<sup>3</sup> влияет соотношение компонентов вследствие пластифицирующего влияния отвердителя.

Если теперь сравнивать значения  $U$ , то видна тенденция возрастания  $U: U$  (ДГЭР – МДДА)  $< U$  (ДГЭР – ДАДФС)  $< U$  (ДГЭДФП – алифатические амины).

Таким образом, величина  $\sigma_b$  существенно зависит от молекулярной природы исходных компонентов. При этом в стеклообразном состоянии внутримолекулярные движения различного характера и межмолекулярные взаимодействия перекрывают влияние топологии сетки  $\sigma_b$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тополкараев В. А., Кнунянц М. И., Берлин А. А., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Механика композитных материалов, 1981, № 2, с. 195.
2. Тополкараев В. А., Павлова А. К., Старцев В. М., Прут Э. В., Зеленецкий А. Н., Огарев В. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 299.
3. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 415 с.
4. Bell J. P. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 7, p. 1901.
5. Gordon J. L. In: Adhesion and adhesives / Ed. by Petrick R. L. N. Y.: Marcel Dekker, 1967, v. 1, p. 269.
6. Kaelble D. H. In: Epoxy Resins / Ed. by May C. A., Tanaka J. N. Y.: Marcel Dekker, 1973, p. 327.
7. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964. 322 с.
8. Schonhorn H., Sharpe L. H. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 9, p. 3087.
9. Wegman R. F., O'Brien E. L. J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, № 2, p. 291.
10. Потапов В. В., Нечеволодова Е. М., Прут Э. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 8, с. 585.
11. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.
12. Артеменко С. А., Прут Э. В., Олейник Э. Ф., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, № 5, с. 1139.
13. Ishai O. Polymer Engng and Sci., 1969, v. 9, № 2, p. 134.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
10.V.1983

УДК 541(15+64)

#### ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Борисова М.Э., Койков С.Н., Скорняков Ю.А.,  
Зиневич А.В.

Прогресс в области атомной и космической техники расширил круг проблем, связанных с применением полимерных пленок. Влияние ионизирующих излучений на электрические и электретные свойства полимерных пленок представляет интерес в связи с применением их в качестве электрической изоляции оборудования, электретных мембран, различных устройств (датчиков, дозиметров и др.) при работе в зоне повышенной радиации. Эти исследования имеют значение для оценки роли проводимости полимеров в процессе релаксации объемных зарядов, накапливающихся в диэлектрике под действием различных факторов (в электрическом поле, в газовом разряде и др.).

В настоящей работе исследовали влияние различных доз  $\gamma$ -излучения с энергией  $\gamma$ -квантов 1,4 МэВ и электронного облучения с энергией электронов 900 кэВ на температурные зависимости проводимости и скорость релаксации электретного заряда в пленках ПЭТФ и полиимида ПМ-1.

Электретное состояние в исходных и облученных пленках создавали путем обработки их в коронном разряде. Скорость релаксации электретного заряда при постоянной температуре оценивали по зависимости компенсирующей разности потенциалов  $U_k$  от времени хранения пленки в комнатных условиях. Величину  $U_k$