

водные растворы красителей давали равномерное окрашивание поперечных срезов привитого МПП.

Результаты работы показывают, что переход от сплошного ПП к МПП позволяет значительно ускорить процесс прививки и получить гидрофильный композиционный материал, содержащий до 40% ПАА, равномерно распределенного по сечению образца.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. С. 200.
2. Гойхман А. Ш., Кириченко В. И., Будницкий Г. А., Шейман А. З., Ирклей В. М., Костров Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 334.
3. Волынский А. Л., Лопатина Л. И., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 398.
4. Ефимов А. В., Лапшин В. П., Фартунин В. И., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 588.
5. Ефимов А. В., Булаев В. М., Озерин А. Н., Ребров А. В., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1013.
6. Праздникова И. Ю., Шифрина Р. Р., Павлов С. А., Брук М. А., Телешов Э. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1631.
7. Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 10. С. 767.
8. Ефимов А. В., Булаев В. М., Озерин А. Н., Ребров А. В., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1750.
9. Стырикович Н. М., Миронов Н. А., Никольский В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 872.
10. Chen W. K. W., Friedlander H. Z. // J. Polymer. Sci. C. 1963. № 4. Р. 1195.
11. Dessouki A. M., Hegazy E.-S. A., El-Assy N. B., El-Boohy H. A. // Radiat Phys. Chem. 1986. V. 27. № 6. Р. 431.

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

Поступила в редакцию  
14.07.89

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. М. А. Маркевич, С. И. Назаренко

#### КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТЬЮ И РАБОТОЙ РАЗРУШЕНИЯ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ СМЕСЕЙ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, ОТВЕРЖДЕННЫХ ДИЦИАНДИАМИНОМ

Исследованы деформационно-прочностные свойства сетчатых эпоксидных полимеров, полученных при отверждении олигомеров различной ММ и функциональности по эпоксидным группам под действием дициандиамина при 200°. Разрушение образцов происходит хрупко. Установлена корреляционная зависимость работы разрушения при растяжении с ударной вязкостью.

Широкое применение сетчатых эпоксидных полимеров как связующих в композиционных материалах обусловлено их высокими статическими прочностными свойствами, хорошей адгезией, хемостойкостью и др. Одним из существенных недостатков эпоксидных полимеров является их невысокая прочность к удару. Систематические исследования влияния свойств сеток и их структуры на ударную прочность в литературе отсутствуют, что не позволяет полностью использовать потенциальные возможности, заключенные в данном классе сетчатых полимеров. В связи с этим в данной ра-

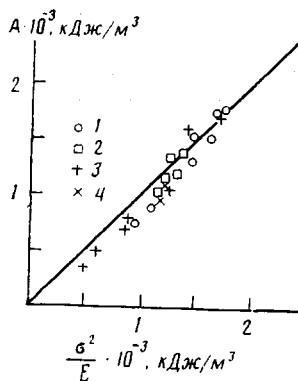


Рис. 1

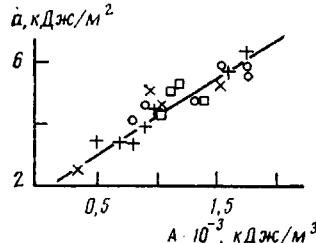


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость работы разрушения  $A$  от  $\sigma^2/E$  при  $25^\circ$  для смеси эпоксидных олигомеров Э-23 ( $M=1320$ ,  $f=1,5$ ) и Э-49 ( $M=2630$ ,  $f=1,25$ ) (1); смеси эпоксидных олигомеров Э-23, Э-45 и Э-05 ( $M=3000$ ,  $f=1,2$ ) (2); смеси эпоксидных олигомеров Э-23, Э-49, Э-05 и диглицидинового эфира дифенилолпропана (3); смеси эпоксидных олигомеров Э-23 и Э-49 состава 3 : 7 с различным содержанием отвердителя (4)

Рис. 2. Корреляционная связь между ударной вязкостью по Изоду  $a$  и работой разрушения в процессе растяжения при  $25^\circ$

бите проведено исследование ударной вязкости сетчатых эпоксидов как одной из важных технических характеристик материалов и установлена ее корреляция с работой разрушения, измеренной при одноосном растяжении.

Исследовали сетчатые полимеры на основе смесевых композиций эпоксидиановых олигомеров, полученных отверждением под действием дициандиамида при  $200^\circ$  в течение 30 мин. Изменение структуры и механических свойств сеток осуществляли использованием смесей исходных олигомеров различной ММ ( $1,3-3,0 \cdot 10^3$  и различной функциональности по эпоксидным группам или при введении первого гомолога — диглицидилового эфира дифенилолпропана или путем изменения концентрации отвердителя — дициандиамида в пределах  $0,14-0,19$  моль/кг и ускорителя отверждения — гексаметиленететрамина в пределах  $0,07-0,09$  моль/кг. Мольное соотношение эпоксидных и аминогрупп в исходной композиции составляло  $0,7-1,3$ .

Определение деформационно-прочностных свойств отверженных эпоксидных композиций проводили на приборе «Инстрон-1122» при одноосном растяжении с постоянной скоростью перемещения зажима  $2,5-10\%/\text{мин}$  при  $20^\circ$ .

Значения модуля упругости  $E$ , предела прочности  $\sigma$  и удлинения при разрыве  $\varepsilon$  исследованных эпоксидных систем находятся в пределах  $1100-1550$  МПа,  $30-55$  МПа и  $3,5-6,0\%$  соответственно.

Работу разрушения  $A = \int_0^\varepsilon \sigma(\varepsilon) d\varepsilon$  определяли из диаграмм растяжения как

среднее из 8–10 испытаний при  $20^\circ$  для каждого образца.

Ударную вязкость по Изоду  $a$  измеряли на образцах без надреза на маятнико-вом копре МК-02 согласно методике [4], скорость маятника  $2,2$  м/с. Ширина образцов составляла  $10$  мм, толщина  $1-4$  мм.

В работах [1–3] показано, что отвержение данных систем происходит до полного расходования эпоксидных групп по реакциям эпоксид — амин и эпоксид — гидроксил, и поэтому увеличение общей концентрации эпоксидных групп в исходной композиции приводит к образованию более плотно сплетенных эпоксидных сеток. Показано также [2], что более плотно сплетенные сетки имеют более высокие значения модуля упругости, прочности и удлинения при разрыве.

Известно, что при растяжении образца в нем происходит накопление механической энергии, и максимальное значение энергии в случае хрупких материалов составляет  $\sigma^2/2E$ . Оказалось, что для исследованных сет-

чатых эпоксидов работа разрушения  $A$  действительно пропорциональна упругой энергии, запасенной в образце к моменту разрушения  $\sigma^2/E$ , однако коэффициент пропорциональности равен единице вместо  $1/2$  для типичных хрупких материалов (рис. 1). Это отличие вызвано отклонением диаграмм разрушения  $\sigma-\epsilon$  сеток от идеальных треугольных, характерных для хрупких образцов, и связано с развитием пластического течения в эпоксидных сетках.

Анализ зависимости ударной вязкости ряда исследованных образцов от их толщины показал, что поглощенная при ударе энергия прямо пропорциональна толщине образца в интервале 1–4 мм, что характерно для хрупкого разрушения [5]. По-видимому, проявляющаяся на диаграммах растяжения  $\sigma-\epsilon$  слабо выраженная тенденция к пластическому течению непосредственно перед разрушением лишь незначительно влияет на диссипацию энергии при разрушении эпоксидных сеток.

Зависимость ударной вязкости по Изоду  $a$  от работы разрушения при растяжении  $A$  эпоксидных сеток линейна (рис. 2) и описывается корреляционным уравнением

$$a=1,7+2,5 \cdot 10^{-3} \cdot A, \quad (1)$$

где  $a$  имеет размерность  $\text{кДж}/\text{м}^2$ ,  $A$  –  $\text{кДж}/\text{м}^3$ . Значения ударной вязкости и работы разрушения исследованных образцов находятся в пределах 2–7  $\text{кДж}/\text{м}^2$  и 500–2000  $\text{кДж}/\text{м}^3$  соответственно.

Аналогичного типа корреляционная зависимость ударной вязкости по Шарпи с работой разрушения образцов установлена ранее [6] для линейных наполненных полимеров (стеклонаполненных ПА, сополимеров триоксана с диоксоланом, ПК). Разный характер зависимостей связан с различиями как в плотности когезионной энергии, так и в механизме образования и развития трещин в сопоставляемых материалах.

Рассмотрим два подхода к объяснению зависимости ударной вязкости от свойств материала. Ранее показано, что ударная вязкость линейных полимеров с различными наполнителями возрастает при увеличении интенсивности низкотемпературных релаксационных процессов [7–10], т. е. диссипация энергии при ударе определяется в основном низкотемпературными движениями в области  $\beta$ -процессов. Перенося эти представления на сетчатые полимеры, можно полагать, что ударная вязкость эпоксидных сеток, измеренная при  $25^\circ$ , также определяется интенсивностью  $\beta$ -релаксационного перехода.

Температура  $\beta$ -перехода в эпоксидных сетках лежит в пределах  $50$ – $80^\circ$  [11, 12], а сам  $\beta$ -переход связан с размораживанием движения звеньев  $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$ . Оценим характеристическое время  $\beta$ -релаксационных процессов при комнатной температуре по данным работы [12]

$$\tau_\beta = \tau_0 \exp(\Delta E/RT) = 7,3 \cdot 10^{-11} \exp(48\,600/RT) \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ с.} \quad (2)$$

Это время существенно больше времени разрушения образца, оцененного как время прохождения маятникового колебания через образец:  $\tau_p = 0,1 \text{ см}/220 \text{ см}/\text{с} \sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ . Однако приложение механической нагрузки к образцу вызывает уменьшение характеристического времени движения всех структурных единиц. Полагая, что структурно-чувствительный параметр  $\gamma$  для эпоксидных сеток составляет  $\sim 200 \text{ см}^3/\text{моль}$  [13], рассчитаем характеристическое время  $\beta$ -движений под нагрузкой; расчет этого значения, до которого может уменьшиться время  $\beta$ -движения под максимальной нагрузкой, проведем по формуле (2) [12], где энергия активации движения под нагрузкой имеет вид  $\Delta E - \gamma \sigma_p$  (по Журкову):

$$\tau_\beta' = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E - \gamma \sigma_p}{RT}\right) \sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ с}$$

Таким образом, лишь вблизи разрушения оказываются сравнимыми ха-

рактеристическое время  $\beta$ -движения и время разрушения образца, и, по-видимому, пластическое течение просто не успевает развиться в образцах.

Приведенные выше оценки не затрагивают механизма происходящих в полимерном стекле деформационных процессов.

Интересным и многообещающим здесь с нашей точки зрения является подход, основанный на активно развивающейся сейчас теории о дефектном механизме неупругой деформации стеклообразных полимеров [14, 15]. Согласно этим представлениям, деформация сопровождается появлением и развитием в полимерном стекле специфических деформационных дефектов сдвига, видимо, линейного типа (квазидислокаций), обладающих избыточной внутренней энергией.

Вместе с традиционными механизмами гибели этих дефектов при анигилиации и выходе на поверхность, авторы работ [16, 17] на основании полученных экспериментальных данных предложили механизм гибели и соответственно диссипации избыточной внутренней энергии дефекта вследствие происходящих в возмущенной области стекла конформационных перестроек полимерных цепей.

Скорость конформационных перестроек определяется кинетическими факторами, и при низких температурах или при быстром нагружении может оказаться лимитирующей. Это приводит к избыточному накоплению деформационных дефектов, росту хрупкости материала и развитию в нем магистральной трещины.

По-видимому, интенсивность  $\beta$ -движений в полимерном стекле свидетельствует о том, что локальные конформационные перестройки происходят достаточно быстро уже при низких температурах или при высоких скоростях нагружения, что обеспечивает диссипацию энергии, запасенной в деформационных дефектах. С этим, по-видимому, и связана имеющаяся в литературе корреляция между интенсивностью низкотемпературных  $\beta$ -движений и ударной вязкостью стеклообразных полимеров.

Можно полагать, что низкая скорость локальных конформационных перестроек является одной из причин вообще невысокой ударной прочности, сетчатых эпоксидов [18], и поэтому для них не следует ожидать существенного улучшения ударной прочности путем изменения топологической структуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маркевич М. А., Новиков Д. Д., Тарасов А. И., Перикова М. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1229.
2. Маркевич М. А., Иржак В. И., Прут Э. В. // Высокомолек. соед. А 1985. Т. 27. № 6. С. 1236.
3. Galy J., Gulino D., Pascault J. P. // Macromol. Chem. 1987. V. 188. № 1. Р. 7.
4. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М., 1978. 336 с.
5. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л., 1981. 328 с.
6. Малкин А. Я., Кученко М. А. // Механика композит. материалов. 1988. № 3. С. 550.
7. Wada Y., Kasahara T. // J. Appl. Polymer Sci. 1967. V. 11. № 9. Р. 1661.
8. Петрова Р. И., Айвазов А. Б., Зеленев Ю. В., Заварова Т. Б. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 261.
9. Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 848.
10. Смирнова К. Н., Лебедев В. П., Заварова Т. Б., Петрова Р. И. // Механика композит. материалов. 1988. № 3. С. 547.
11. Штейнберг В. Г., Ефремова А. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1252.
12. Руднев С. Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982. 201 с.
13. Нарисава И. Прочность полимерных материалов/Пер. с яп. под ред. Берлина Ал. Ал. М., 1987. 400 с.
14. Argon A. S. // Glass Science and Technology. V. 5./Ed. by Unelman D. R., Kleidel N. J. N. Y., 1980. Р. 79.
15. Plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials/Ed. by Escaig B., G'Seel C. Paris. 1982.
16. Саламатина О. Б., Назаренко С. И., Руднев С. Н., Олейник Э. Ф. // Механика композит. материалов. 1988. № 6. С. 979.

17. Назаренко С. И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. ИХФ АН СССР, 1988. 134 с.  
18. Kinloch A. J., Finch C. A., Hashemi S. // Polymer Commun. 1987. V. 28. № 12. P. 322.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26.07.89

УДК 541.64:532.77

© 1990 г. Л. А. Зимина, Н. Н. Мадюскин, А. Л. Иорданский,  
Г. Е. Заиков

**ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНОЙ СОРБЦИИ В СИСТЕМЕ  
ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ — ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ HCl И KCl  
С ПОМОЩЬЮ УРАВНЕНИЯ ДОННАНА**

Дан анализ равновесной сорбции смеси электролитов: кислота — соль в гидрофильном полимере (ПВС). Протонизация гидроксильных групп ПВС при введении HCl способствует вытеснению противоиона K<sup>+</sup> и, следовательно, уменьшает коэффициент растворимости соли. Постановка и решение задачи сорбции смеси кислота — соль осуществлена с общих позиций неэквивалентного обмена (доннановского равновесия) и может быть использована для других аналогичных систем.

Равновесие в системе полимер — растворитель — электролит определяет эксплуатационные параметры полимерного материала, такие, как химическая стойкость, электропроводность, относительное удлинение, модуль упругости и др. Теоретические вопросы сорбции электролита полимерами достаточно хорошо изучены [1—3], однако если речь идет о смеси электролитов, то такая ситуация, несмотря на широкое практическое значение, описывается крайне ограниченным числом работ [4, 5].

Нами рассмотрена система, включающая два электролита с одноименными анионами KCl и HCl, равновесно сорбирующихся в ПВС, который представляет нейтральный гидрофильный полимер [6]. Случай совместной сорбции и диффузии кислоты (основания) и соли в полимерах наиболее часто встречаются в диализных, гемодиализных и ультрафильтрационных мембранных установках, когда высокая производительность достигается вследствие гидрофильности полимера, а селективность — регулированием концентрации ионогенных заряженных групп в результате доннановской сорбции [4].

В работе использовали образцы весом 0,15 г из пленки ПВС марки ПВС-7/1 толщиной 0,20 мм, приготовленные методом полива из водного раствора и электролиты KCl и HCl квалификации ч.д.а. Измерения концентрации каждого из электролитов в полимере проводили по стандартной методике десорбции в раствор с помощью Cl-селективного и стеклянного электродов, а также взвешиванием набухшего образца на аналитических весах. Интервал изменений концентраций 0,1—0,8 моль/л для KCl и HCl. Температура сорбции 23±0,5°.

Cl-селективный электрод, изготовленный в НИФХИ им. Л. Я. Карпова, сохранял линейные характеристики  $E - \lg c_{KCl}$  во всем интервале концентраций.

Равновесная сорбция в пленках ПВС соляной кислоты как в присутствии KCl, так и в его отсутствие, а также равновесная сорбция хлористого калия в присутствии HCl и в ее отсутствие представлены соответственно на рис. 1 и 2. Из рис. 1 видно, что изотерма сорбции для всех смесей линейна на начальном участке, при  $c_{HCl} > 0,3$  моль/л положительно отклоняется от линейности и сравнительно слабо зависит от концентрации KCl.

Напротив, сорбция KCl в пленках исследуемого полимера зависит от равновесного содержания HCl, причем меняется не только угол наклона, но и внешний вид кривой. При этом наблюдается тенденция к уменьшению содержания соли в ПВС, т. е. ее вытеснение добавленной кислотой. Эффект