

УДК 541.64.539.3

## ХИМИЧЕСКАЯ УСАДКА ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В СТЕСНЕННЫХ УСЛОВИЯХ<sup>1</sup>

© 1999 г. Т. И. Пономарева, В. Н. Коротков, Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 02.07.98 г.

Принята в печать 27.10.98 г.

Измерены величины эффективной химической усадки при отверждении эпоксидных систем в механически стесненных условиях. Показано, что эффективная химическая усадка сложным образом зависит от геометрии образца, адгезионного взаимодействия и релаксационных переходов в процессе отверждения. Предложена теоретическая модель, описывающая наблюдаемые закономерности. Показано, что коэффициент реализации химической усадки существенно зависит от изменения коэффициента Пуассона полимера в процессе отверждения.

### ВВЕДЕНИЕ

Формирование сетчатых полимеров протекает как правило в механически стесненных условиях. При этом химическая усадка не может быть полностью реализована из-за сил, возникающих при адгезионном взаимодействии отверждающейся полимерной матрицы и стенок сосуда, подложки или наполнителя.

Разница в величине усадки при отверждении в свободном и стесненном состояниях, т.е. нереализованная часть усадки, определяет величину усадочных напряжений, возникающих в процессе отверждения в материале. Величина реализованной и нереализованной части усадки, а также возникающие при этом внутренние напряжения легко могут быть измерены экспериментально с помощью методов объемной дилатометрии [1–3] и тензометрии [4, 5] соответственно. Полную усадку отверждающегося материала можно определить только при полном отсутствии стеснения, что может быть достигнуто при дилатометрических измерениях отверждающегося материала, помещенного в пакет из тонкой (10–15 мкм) легко деформируемой полимерной пленки. При отверждении в стесненных условиях однократное нанесение антиадгезионного покрытия не устраняет полностью адгезионное взаимодействие, и

только многократное нанесение антиадгезионного покрытия достигает цели [1].

Для измерения химической усадки наибольшее распространение получил метод гидростатического взвешивания отверждаемого образца в пакете из пленки [6–9]. Однако более информативным и в конечном счете более производительным методом является использование дилатометра с иммерсионной жидкостью, что позволяет вести непрерывные кинетические измерения усадки при температуре опыта [1]. Подобные исследования позволили установить, что до точки гелеобразования кинетика усадки одинакова при отверждении в необработанных, обработанных антиадгезивом стеклянных сосудах или в тонкостенном ПЭ-мешочек, а различия в кинетике усадки начинаются лишь после точки гелеобразования. Следует отметить, что при этом химическая кинетика неизменна и не чувствительна к механическому стеснению в отверждающемся материале. Полученные результаты позволяют также однозначно утверждать, что измерение усадки по данным о плотности мономера и полимера без учета условий формирования полимера могут приводить к существенно заниженным данным о величине полной усадки.

Несколько лет назад было экспериментально обнаружено и достаточно подробно изучено явление усадочного дефектообразования в процессе изотермического отверждения в трехмерно-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект 358-96).

стесненных условиях [10–13], что увеличило интерес к исследованию закономерностей реализации химической усадки в процессе отверждения термопротивных композиций. Оказалось, что возникающие в процессе отверждения внутренние напряжения могут превышать прочность отверждающегося материала и приводить к возникновению дефектов в виде пор, когезионных разрывов и адгезионных отслоений. Образование дефектов происходит при любой температуре отверждения (как выше, так и ниже температуры стеклования предельно отверженного полимера  $T_g^\infty$ ), однако характер и количество возникающих дефектов существенно зависят от температуры отверждения.

Один из важных вопросов, который возникает при исследовании химической усадки в свободном и стесненном состояниях, заключается в том, как влияет геометрия сосуда, определяющая соотношение объема реагирующей смеси и поверхности, контактирующей со стенками сосуда, на предельную величину и кинетику усадки. Большой интерес представляет также сравнительное исследование влияния механизма формирования сетчатого полимера (полимеризация или поликонденсация) на кинетику усадки в ходе отверждения, поскольку очевидно, что кинетика формирования механических свойств и адгезионного взаимодействия должны быть различны в этих случаях.

В настоящей работе приведены результаты исследования закономерностей химической усадки для двух эпоксидных систем, отличающихся кинетикой и механизмом формирования полимерной структуры. Одна из них – диглицидиловый эфир дифенилолпропана (ДГЭБА) + 4,4'-диаминодициклогексилметан (ДА) (I) – отверждается по механизму поликонденсации, а вторая – ДГЭБА + диметилбензиламин (ДМБА) (II) – по механизму анионной полимеризации [14]. Как и ожидалось, обнаружено, что различие этих систем отчетливо проявляется при сравнении кинетики усадки в процессе отверждения в реакционных сосудах различной геометрии и при разном уровне адгезионного взаимодействия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Усадку в процессе отверждения определяли следующим образом. В ампулу объемом 1–2 мл заливали отвакуумированную реакционную смесь, добавляли небольшое количество дилатометрической жидкости (масло ВМ-1), вставляли капилляр на 0.1 мл с ценой деления 0.001 мл. Ампулу помещали в термостат при заданной температуре, выдерживали 15–20 мин до прекращения из-

менения уровня жидкости в капилляре, затем фиксировали изменение объема от времени. Для определения величины усадки изменение объема относили к объему системы при температуре опыта  $V_T$ , который рассчитывали по формуле

$$V_T = V_{20}(1 + \alpha\Delta T)$$

Здесь  $V_{20}$  – объем при 20°C,  $\alpha$  – коэффициент температурного расширения отверждаемой системы (определяли путем нагревания в дилатометре и фиксирования объема при определенных температурах). Опыты в стесненном состоянии проводили как в необработанных ампулах, так и в ампулах, обработанных раствором диметилдихлорсилина в толуоле, значительно понижающем адгезионное взаимодействие. Отношение внутреннего диаметра ампулы к длине образца изменилось в диапазоне 0.005–0.5. До отверждения полимеров до полной конверсии проводили на приборе УИП-70М с автоматической записью линейной деформации с точностью до 0.001 мм при температурах, на 30–80°C выше температуры стеклования.

Для системы II концентрация ДМБА составляла 3 мас. %, температура отверждения 50–90°C; для системы I концентрация ДА – стехиометрическая, температура 40–60°C. Кинетику процесса отверждения регистрировали методом изотермической калориметрии с помощью микрокалориметра ДАК-1.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Если температура отверждения превышает температуру стеклования в гель-точке  $T_g^{gel}$ , что обычно имеет место в дилатометрических экспериментах, то гелеобразование наблюдается раньше, чем стеклование. В высокореакционных системах отверждение приходится проводить при относительно низких температурах, в частности в области температур ниже  $T_g^{gel}$ . В этом случае система в процессе отверждения из вязкотекучего состояния переходит в состояние несущего стекла.

На рис. 1 представлена схема цилиндрической пробирки с отверждаемой системой внутри. До перехода в твердое состояние химическая усадка приводит к возникновению усадочных напряжений, под действием которых жидкость начинает течь и усадка реализуется практически полностью. При этом происходит перемещение свободной поверхности, и жидкость освобождает объем I. После перехода в твердое состояние (высокоэластическое или стеклообразное) система при наличии достаточно сильного адгезионного взаимодействия не может перемещаться свободно,

происходит втягивание мениска под действием усадочных напряжений, что приводит к появлению объема 2.

Таким образом, считаем, что в момент перехода в твердое состояние  $t_s$  напряжения в материале отсутствуют

$$s(t_s) = 0 \quad (1)$$

Здесь гидростатическое (шаровое) напряжение  $s = (\sigma_r + \sigma_\theta + \sigma_z)/3$ ;  $\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z$  – главные напряжения в цилиндрической системе координат;  $t$  – время.

Пренебрегая вкладом неупругой объемной деформации, запишем полную объемную деформацию в виде суммы упругой  $\epsilon_e$  и усадочной  $\epsilon_c$  составляющих

$$\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_c \quad (2)$$

Объемная усадка в свободном состоянии зависит линейно от степени отверждения [6, 8]

$$\epsilon_c = \epsilon_c^\infty \alpha, \quad (3)$$

где  $\alpha$  – степень отверждения,  $\epsilon_c^\infty$  – величина объемной усадки при полном отверждении.

Введем в рассмотрение цилиндрическую систему координат, направив ось  $z$  вдоль оси трубки и совместив начало системы координат с центральной точкой дна трубки (рис. 2). Пусть внутренний радиус трубки  $R$  и длина  $L$ . При выводе основных соотношений учтем изменение деформационных свойств отверждающейся системы [15]

$$\begin{aligned} d\sigma_r &= \frac{3K}{1+\nu}[(1-\nu)de_r + \nu(de_\phi + de_z)] - Kd\epsilon_c \\ d\sigma_\phi &= \frac{3K}{1+\nu}[(1-\nu)de_\phi + \nu(de_r + de_z)] - Kd\epsilon_c \\ d\sigma_z &= \frac{3K}{1+\nu}[(1-\nu)de_z + \nu(de_\phi + de_r)] - Kd\epsilon_c \end{aligned} \quad (4)$$

$$d\tau_{rz} = Gd\gamma_{rz}$$

Здесь  $e_r, e_\phi, e_z$  – компоненты тензора малых деформаций;  $\tau_{rz}$  – сдвиговое напряжение;  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $K, G$  – объемный и сдвиговой модули. Границные условия следующие:

$$u(z, R) = 0, \quad w(0, r) = 0, \quad \sigma_z(L, r) = 0 \quad (5)$$

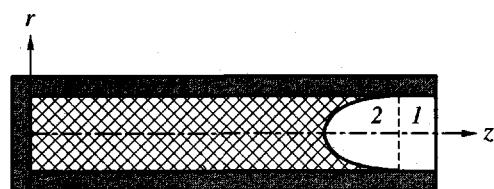


Рис. 1. Схема усадки системы, отверждающейся в трубе. Показаны объемы, освобождаемые при отверждении в жидким (1) и твердом (2) состояниях.

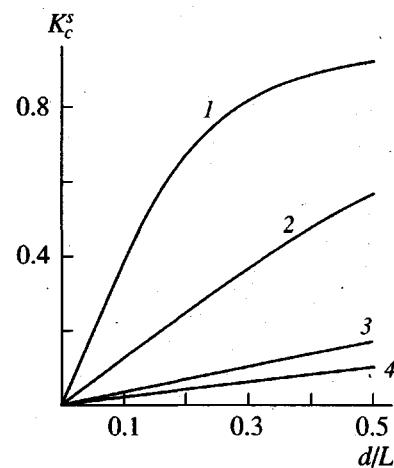


Рис. 2. Зависимости коэффициента реализации усадки в твердом состоянии от относительного диаметра пробирки  $d/L$ .  $v = 0.499$  (1),  $0.49$  (2),  $0.4$  (3) и  $0.3$  (4).

В работе [13] найдено распределение усадочных напряжений для системы отверждаемой в трубке со свободными торцами. Действуя аналогично, найдем решение краевой задачи (1)–(5). Зависимость осевого перемещения  $w$  от конверсии имеет вид

$$dw(\alpha) = \frac{2(1+\nu)}{3(1-\nu)\alpha} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \frac{\sinh(az)}{\cosh(aL)} \epsilon_c^\infty d\alpha \quad (6)$$

где  $r$  – радиальная координата и введено обозначение

$$\alpha = \frac{2}{R} \sqrt{\frac{1-2\nu}{1-\nu}}$$

Объем, занимаемый мениском, очевидно, составляет

$$V = \int_0^R w(L) 2\pi r dr \quad (7)$$

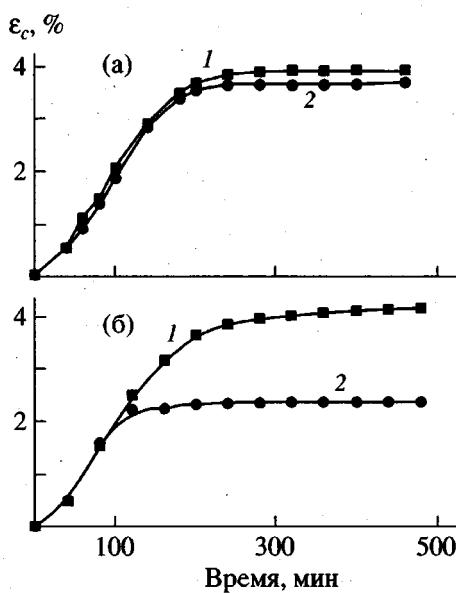


Рис. 3. Кинетика изменения усадки для систем I (а) и II (б). Температура отверждения 40 и 70°C для систем I и II соответственно.

Введем коэффициент реализации химической усадки в твердом состоянии

$$K_c^s = \frac{\epsilon_{eff}^s}{\epsilon_c^s} \quad (8)$$

Здесь  $\epsilon_c^s$  – усадка в твердом состоянии в свободных условиях,  $\epsilon_{eff}^s = V/(\pi R^2 L)$  – эффективная (реализованная) усадка в твердом состоянии. Интегрируя уравнение (6) по  $\alpha$  и подставляя затем в формулы (7) и (8), получим окончательное выражение для коэффициента реализации:

$$K_c^s(\alpha) = \frac{R}{6L(\alpha - \alpha_{gel})} \int_{\alpha_s}^{\alpha} \frac{1+v}{\sqrt{(1-v)(1-2v)}} \operatorname{th}(\alpha L) d\alpha \quad (9)$$

( $\alpha_s$  – конверсия в момент перехода в твердое состояние).

Из уравнения (9) следует, что коэффициент реализации усадки зависит не только от относительной длины отверждаемого образца, что представлялось очевидным с самого начала, но и от характера зависимости  $v(\alpha)$ . Если положить  $v(\alpha) = 0.5$ , то несложно показать, что  $K_c^s = 1$  независимо от относительной длины образца. При любом  $v(\alpha) < 0.5$  получим  $K_c^s < 1$ .

Учет изменения коэффициента Пуассона по ходу отверждения для условий, имевших место в проведенных экспериментах при температурах ниже  $T_g^\infty$ , представляет сложную задачу. Дело в том, что на вид зависимости  $v(\alpha)$  влияет не только увеличение плотности сшивки, но и стеклование. Поэтому ограничимся расчетами при некотором постоянном (эффективном) значении коэффициента Пуассона. На рис. 2 приведены результаты расчета зависимости коэффициента реализации усадки в твердом состоянии от относительного диаметра пробирки  $d/L$  при различных значениях коэффициента Пуассона. В высокоэластическом состоянии  $v > 0.49$ , в стеклообразном  $v \approx 0.3–0.4$ , и, таким образом, коэффициент реализации усадки при изменении релаксационного состояния существенно меняется.

Заметим, что при уменьшении  $d/L$  все кривые на рис. 2 имеют асимптоты, удовлетворяющие соотношению

$$K_c^s = \frac{1+v}{6\sqrt{(1-v)(1-2v)}} \frac{d}{L} \quad (10)$$

Физический смысл этой зависимости заключается в следующем. На некотором удалении от концов пробирки отверждение в твердом состоянии практически протекает в изохорических условиях, т.е. при постоянном объеме. Коэффициент реализации химической усадки в твердом состоянии в указанной области равен нулю. Протяженность области, в которой коэффициент усадки отличен от нуля, пропорциональна внутреннему диаметру. В пробирках с  $d \ll L$  относительный объем области с отличным от нуля коэффициентом реализации усадки пропорционален таким образом отношению  $d/L$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены экспериментальные данные для исследованных систем по зависимости эффективной усадки от времени. В рассматриваемых условиях (температура отверждения для системы I 40°C, для системы II 70°C) кинетика изменения усадки в пробирках, обработанных антиадгезивом, для обеих систем оказалась близка. Обращает на себя внимание резкая разница в кинетике усадки в необработанных пробирках. После охлаждения до комнатной температуры образцы I в отличие от образцов II отсоединялись совершенно без усилия. На первый взгляд, эти факты однозначно свидетельствуют о том, что в системе I адгезионное взаимодействие значительно ниже, чем в системе II. Однако ситуация более сложная.

Сравнение имеющихся данных по зависимости  $T_g(\alpha)$  и температурной зависимости гель-точки  $\alpha_{gel}(T)$  для систем I и II показывает, что имеется значительная разница в изменении релаксационных состояний в этих системах по ходу отверждения. Система I в процессе изотермического отверждения при 40°C переходит из вязкотекучего состояния в состояние несшитого стекла, поскольку для нее  $T_g^{gel} = 49^\circ\text{C}$  [16]. В поликонденсационных эпоксиаминных системах диффузионный контроль при стекловании быстро приводит к остановке реакции. Таким образом, для системы I усадка в твердом состоянии при 40°C весьма невелика, что и является основной причиной малой разницы в кинетике эффективной усадки при различной обработке поверхности трубок.

Система II при 70°C отверждается существенно выше  $T_g^{gel}$  и из вязкотекучего состояния переходит в высокоэластическое, и лишь затем в стеклообразное. Причем, как отмечено в работе [14], торможение скорости реакции при стекловании происходит очень плавно. Таким образом, в рассматриваемых условиях  $\varepsilon_c^s$  для системы II значительно больше, чем для системы I, что и приводит к большой разнице в кинетике эффективной усадки при различной обработке трубок.

На рис. 4 представлены зависимости  $\varepsilon_c(\alpha)$  при нескольких температурах отверждения; эти зависимости несмотря на разницу в механизме отверждения и смену релаксационных состояний в процессе отверждения, для обеих систем близки к линейной.

На рис. 5 изображены зависимости реализованной усадки от безразмерного параметра  $d/L$ . Для системы I все экспериментальные точки вблизи сплошной прямой линии соответствуют степени отверждения  $\alpha = 0.7$ , причем обработка антиадгезивом не оказывает заметного влияния на величину усадки. Это свидетельствует о сильном адгезионном взаимодействии системы I с поверхностью трубы до конверсии  $\alpha = 0.7$ . Штриховая прямая проведена методом наименьших квадратов, ее наклон соответствует асимптоте (10) при значении эффективного коэффициента Пуассона  $v_{eff} = 0.496$ , однако в силу малой величины  $\varepsilon_c^s$  точность определения  $v_{eff}$  невысока.

Для системы II наблюдается существенная разница в величине эффективной усадки для пробирок, обработанных и необработанных антиадгезивом. Был проведен перерасчет величины усадки для образцов, полностью отверженных в обработанных пробирках. Полученные результаты в пределах, разброса экспериментальных данных совпадают с результатами, полученными при

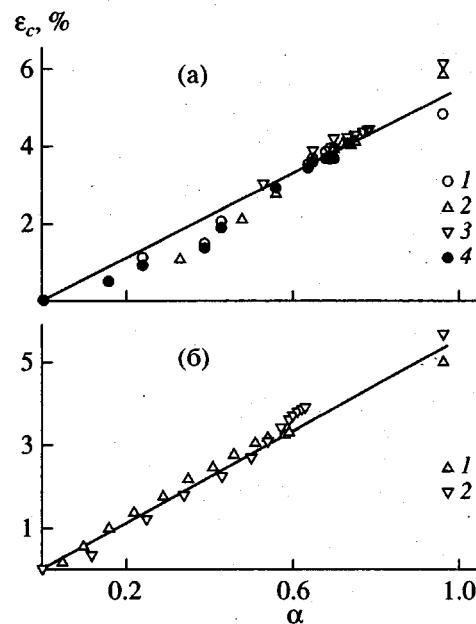


Рис. 4. Зависимости  $\varepsilon_c - \alpha$  для систем I (а) и II (б). Температура отверждения 40 (1), 50 (2) и 60°C (3); 4 – отверждение в необработанных пробирках при 40°C.

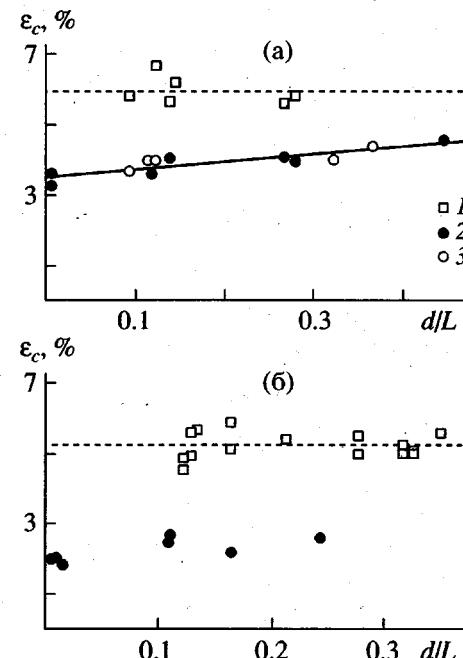


Рис. 5. Зависимости  $\varepsilon_c$  от безразмерного диаметра трубы для систем I (а) и II (б). 1 – полная усадка, 2, 3 – усадка в стесненных условиях без обработки (2) и с обработкой (3) антиадгезивом.

измерении усадки полностью отверженных образцов на приборе УИП. Данные по величине усадки в необработанных пробирках имеют заметный разброс. Визуальные наблюдения показывают,

что при проведении отверждения в необработанных пробирках в них возникают усадочные дефекты, что существенно влияет на величину реализованной усадки.

Заметим, что разница в адгезионной прочности двух систем в процессе отверждения связана, по-видимому, с более общей разницей в кинетике формирования структуры и физико-механических свойств в сетчатых полимерах, получаемых по полимеризационному и поликонденсационному механизму [17, 18]. Формирование свойств полимеризационных систем протекает во времени, как правило, более неравномерно, и лишь на последних стадиях отверждения уровень их свойств приближается к уровню свойств поликонденсационных систем.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают, что на величину эффективной усадки при отверждении в стесненных условиях существенно влияет целый ряд факторов: величина адгезионного взаимодействия, геометрия реакционного сосуда, положение релаксационных переходов, тип реакции, возникновение усадочных дефектов.

Предложена модель, позволяющая описать зависимость эффективной усадки от относительной длины реакционного сосуда при условии абсолютной адгезии отверждаемой системы с пробиркой. Для одной из систем, исследованных экспериментально, наблюдается разумное согласие теоретических и экспериментальных данных. Для второй системы возникновение усадочных дефектов приводит к уменьшению величины эффективной химической усадки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Богданова Л.М., Пономарева Т.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1400.
- Zoller P., Bolli P., Pahud V., Ackerman H. // Rev. Sci. Instrum. 1976. V. 47. № 8. P. 948.
- Sindt O., Simon S.L., McKenna G.B., Liang E. // Confer. Proc. at ANTEC'98. Atlanta, 1998. V. 2. P. 1658.
- Plepys A.R., Farris R.J. // Polymer. 1990. V. 31. № 10. P. 1932.
- Коротков В.Н., Чеканов Ю.А., Смирнов Ю.Н., Зенков И.Д. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 1025.
- Зотов Л.И., Седов Л.Н. // Пласт. массы. 1969. № 9. С. 68.
- Есинов Ю.Л., Жердев Ю.В., Шарковский В.А. // Пласт. массы. 1980. № 5. С. 41.
- Бабаевский П.Г. // Пласт. массы. 1980. № 7. С. 29.
- Choy I.C., Plazek D.J. // J. Polym. Sci. B. 1986. V. 24. № 6. P. 1303.
- Korotkov V.N., Chekanov Ya.A., Rozenberg B.A. // J. Mater. Sci. Lett. 1991. V. 10. P. 896.
- Коротков В.Н., Чеканов Ю.А., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 684.
- Chekanov Yu.A., Korotkov V.N., Rozenberg B.A., Dzhavadyan Gh.A., Bogdanova L.M. // Polymer. 1995. V. 36. № 10. P. 2013.
- Коротков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 677.
- Джавадян Э.А., Богданова Л.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 591.
- Levitsky M., Shaffer B.W. // J. Appl. Mech. 1975. V. 42. № 3. P. 651.
- Enns J.B., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 2567.
- Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколовян Н.С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
- Rozenberg B.A., Irzhak V.I. // Polymer Networks'91 / Ed. by Dusek K., Kuchanov S.I. VSP: Utrecht, 1992. P. 7.

## Chemical Shrinkage in Cured Thermosetting Systems under Constrained Conditions

**T. I. Ponomareva, V. N. Korotkov, E. A. Dzhavadyan, and B. A. Rozenberg**

Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Abstract**—The effective chemical shrinkage was measured in epoxy systems cured under mechanically constrained conditions. It was shown that the effective chemical shrinkage depends in a complex way on the sample geometry, adhesive interaction, and relaxation transitions in the course of curing. A theoretical model is proposed to describe the regularities observed. It is shown that the coefficient of chemical shrinkage realization significantly depends on the change of the polymer Poisson ratio in the course of curing.