

Напряжения при отверждении эпоксидиановых олигомеров (ЭДО) возникают в результате формирования трехмерной пространственной структуры и усадки полимера в условиях их неполной релаксации в нестационарных силовых и температурных полях. Уровень остаточных напряжений и скорость их нарастания в ЭДО определяется средней молекулярной массой (ММср), фракционным составом (ММР), сегментальной подвижностью, колебанием узлов и движением межузловых отрезков цепи (Мс), а также релаксационными процессами в заданных температурно-временных условиях отверждения. По данным работ [1,2] остаточные (внутренние) напряжения в ЭДО, определенные консольным методом, могут достигать $\sim 10-12$ МПа и более в зависимости от режимов отверждения (скорость нагрева и охлаждения). Ранее в работе [3] была изучена реокинетика отверждения ЭДО, определены характерные времена гелеобразования при формировании трехмерной структуры полимера и установлена корреляция времени гелеобразования с процессами усадки. В работе [4] установлено, что конечная объемная усадка практически для всех жидких ЭДО составляет $\sim 5,0 \pm 0,2$ об. % и не зависит от начальной ММср, ММР и начального содержания ассоциатов (фасс) исходного олигомера. Однако ММср, ММР и фасс эпоксидного олигомера существенно влияет на кинетику процесса усадки. В научно-технической литературе практически нет данных о влиянии на кинетику и уровень остаточных напряжений при отверждении ЭДО ММср, ММР, содержания 1-ой низкомолекулярной фракции и начальной структурной неоднородности (содержание ассоциатов). Экспериментальная часть

Для определения кинетики нарастания и уровня остаточных напряжений использовали консольный метод (ГОСТ 13036-67), основанный на измерении деформации упругой подложки из Ст.3 размером $100 \times 10 \times 0,35$ мм при отверждении эпоксидного покрытия (метод А.Т. Санжаровского). Кинетику роста напряжений определяли в изотермическом режиме отверждения ЭДО при 25°C в течение 24 часов. В качестве объектов исследования выбрали ЭДО отечественных марок ЭД-20 и ЭД-16 (ГОСТ 10587-84), а также импортные образцы марок DER-330 и DER-332 (фирма Dow Chemical), являющиеся практически чистыми диглицидиловым эфиром бисфенола А (ДГЭБА) (содержание 1-ой фракции составляет соответственно 92 и 99,2 масс. %) и их смеси с регулируемой ММср, ММР и содержания ассоциатов. ЭДО отверждали жидким алифатическим отвердителем аминного типа - триэтилентетрамином (ТЭТА) (фирма Dow Chemical), содержащим две первичные и две вторичные аминогруппы, что обуславливает формирование при отверждении ЭДО трехмерной пространственной структуры. Количество вводимого отвердителя рассчитывали исходя из равенства эпоксидного и аминного эквивалентов.

Обсуждение результатов На рис 1 приведены кинетические кривые нарастания напряжений при отверждении ЭДО и их смесей. Время резкого нарастания напряжений полностью согласуется со временем гелеобразования ЭДО при

отверждении (марки DER-332 и DER -330). Индукционный период зависит от молекулярных характеристик и содержания ассоциатов ЭДО. Максимальные значения остаточных напряжений ($\sim 12,4$ МПа) были получены для образцов ЭДО с наименьшей молекулярной массой и наибольшим содержанием 1-ой низкомолекулярной. Рис. 1 - Кривые нарастания напряжений ЭДО и их смесей от времени отверждения: 1 - DER-332; 2 - DER-330; 3 - 10 об. % DER-330 + 90 об. % ЭД-20; 4 - 70 об. % DER-330 + 30 об. % ЭД-16; 5- 50 об. % DER-330 + 50 об. % ЭД-16; 6 - 50 об. % ЭД-20+ 50 об. % ЭД-16; 7 - ЭД-16 фракции - для ЭДО марки DER-332 ($M_{\text{Мср}} = 340$ г/моль и $MMP \approx 1$, содержание 1-ой низкомолекулярной фракции $\sim 99\%$ и ассоциатов $\sim 0,05$ об. д.). Обобщенные зависимости остаточных напряжений ЭДО от $M_{\text{Мср}}$, содержания 1-ой фракции и ассоциатов представлены на рис. 2 а, б, в. Зависимость на рис.2а хорошо коррелирует с зависимостями усадки при времени начала гелеобразования ($U_{\text{нг}}$) и гелеобразования ($U_{\text{г}}$). На кривых можно выделить два участка: первый с $M_{\text{Мср}}$ - от 340 до 450 г/моль, на котором $\sigma_{\text{ост}}$ изменяются от 8 до 12,4 МПа и второй с $M_{\text{Мср}} \geq 450$ г/моль, где $\sigma_{\text{ост}}$ практически не изменяются ($\sim 8,0$ МПа). Наибольшее значение остаточного напряжения наблюдается при $M_{\text{Мср}}$ равной 340 г/моль для ЭДО марки DER-332. При увеличении $M_{\text{Мср}}$ от 340 до 450 г/ моль $\sigma_{\text{ост}}$ снижаются в $\sim 1,5$ раза, при этом следует отметить, что конечная усадка системы снижается всего на 0,3 об.%. Остаточные напряжения зависят от содержания 1-ой низкомолекулярной фракции (рис.2б). Необходимо отметить, что до 0,8 об. д. содержания 1-ой фракции ($\phi_{1\text{фр}}$) в ЭДО $\sigma_{\text{ост}}$ практически не изменяются, а при ее дальнейшем увеличении (более 0,8 об. д.) они возрастают с 8 до 12,4 МПа. а б в Рис. 2 - Зависимости остаточных напряжений (1) и $U_{\text{г}}$ (2) и $U_{\text{нг}}$ (3) ЭДО и их смесей при отверждении от $M_{\text{Мср}}$ (а), содержания 1-й фракции (б) и количества ассоциатов (в) Впервые были изучены кинетика и уровень остаточных напряжений при отверждении ЭДО с разным содержанием ассоциатов ($\phi_{\text{асс}}$). Ассоциация молекул ЭДО главным образом определяется их способностью к образованию водородных связей за счет ОН - групп. Данные о структуре, строении, размерах и содержании ассоциатов в ЭДО в зависимости от молекулярной массы эпоксидных олигомеров приведены в работе [5]. Установлено, что содержание ассоциатов возрастает с 0,5 до 80 об. % с увеличением $M_{\text{Мср}}$ ЭДО от 340 до ~ 1000 г/моль. Следует учитывать, что гетерогенность структуры ЭДО может возникать при увеличении $M_{\text{Мср}}$ более 1000 г/моль в результате потери растворимости макромолекул в низкомолекулярных фракциях ЭДО. Зависимость остаточных напряжений для ЭДО и их смесей от содержания ассоциатов представлены на рис. 2в. В олигомере DER-332 ($M_{\text{Мср}} = 340$ г/моль) доля ассоциатов не превышает 0,05 об. д. и с увеличением $M_{\text{Мср}}$ она возрастает, достигая для ЭД-16 ($M_{\text{Мср}} = 720$ г/моль) - 0,42 об. д. При кубической упаковке ассоциатов в объеме ЭДО при их содержании равным $\sim 0,255$ об. д. начинает формироваться квазинепрерывный

каркас [6], что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Усадка ЭДО при отверждении снижается в интервале содержания ассоциатов - от 0,05 до 0,2 об. д. , а затем практически не изменяется при увеличении содержания ассоциатов до 0,42 об. д. Следует отметить, что чем больше объемная доля ассоциатов, тем быстрее идет процесс организации трехмерной пространственной структуры при отверждении ЭДО и их смесей аминами, а напряжения снижаются. Таким образом, показана связь кинетики и уровня остаточных напряжений с усадкой ЭДО при отверждении, молекулярными характеристиками и гетерогенностью структуры. Выводы Впервые изучены кинетика и уровень остаточных напряжений при отверждении ЭДО и приведены обобщенные зависимости остаточных напряжений от молекулярных характеристик и гетерогенности структуры ЭДО. При изучении напряжений, возникающих в ЭДО, важно учитывать структурный аспект и топологическое строение полимера при отверждении. Показано, что кинетика и уровень напряжений, полученные консольным методом, составляют 8-12 МПа в зависимости от ММср, ММР и содержания ассоциатов. Установлено, что с увеличением молекулярной массы (с 340 до 643 г/моль), содержания ассоциатов (с 0,05 до 0,20 об. д.) и уменьшением содержания 1-й фракции (с 1,0 до 0,8 об. д.) в ЭДО и их смесях остаточные напряжения уменьшаются с 12 до 8 МПа.