

Р. В. АРТАМОНОВА, Л. М. ВИНОГРАДОВА, Ю. В. ЖЕРДЕВ,
А. Я. КОРОЛЕВ, Н. П. ФАТЕЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В СИЛЬНОСПИТЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 VI 1971)

Изучению внутренних напряжений σ_v в полимерных материалах в последнее время уделяется большое внимание (¹⁻⁴). Однако в литературе нет данных о σ_v в отвержденных сильноспитых кремнийорганических полимерах, обладающих высокой термостойкостью. После завершения отверждения в процессе охлаждения (от температуры отверждения до комнатной) кремнийорганические полимеры часто растрескиваются из-за высокого уровня внутренних напряжений и сравнительно небольшой когезионной прочности. Это затрудняет непосредственное определение действительной величины σ_v при нормальной и более низких температурах (^{3, 4}).

Целью нашей работы было исследование внутренних напряжений в ряде сильноспитых кремнийорганических полимеров. Объекты исследования — полиметилсилоксаны (ПМС-1 и ПМС-2), полифенилсилоксан (ПФС) и полиметилфенилсилоксаны (ПМФС-1 и ПМФС-2). Последние брались с небольшим (ПМФС-1) и относительно высоким (ПМФС-2) содержанием фенильных радикалов в макромолекулах. Средняя функциональность смеси исходных мономеров, взятых для получения ПМС-1, ПМФС-1, ПМФС-2 и ПФС равнялась 3, а ПМС-2 — 3,1. Для изучения внутренних напряжений использовался консольный способ (⁴). Особенностью примененной нами методики является то, что отверждение полимера на образцах производится непосредственно в измерительной камере, в которой определяются внутренние напряжения (^{5, 6}). Камера позволяет проводить процесс отверждения полимера при горизонтальном положении исследуемых образцов. После завершения отверждения, не снижая температуры, камеру переводят в положение, при котором образцы принимают вертикальное положение, необходимое для измерений. Затем температуру в камере понижают со скоростью около одного град/мин и через интервалы в 20° измеряют отклонения консоли (компаратором ИЗА-2 с точностью до 2 μ), по которым рассчитывают σ_v .

Исследуемые смолы в виде раствора в этиловом спирте или смеси органических растворителей, состоящей из 40% ксилола, 30% этилцеллозольва и 30% ацетона, наносили на подложку из нержавеющей стали толщиной 0,2 мм. Толщина пленок отвержденного полимера $25 \pm 5 \mu$. Приводимые ниже данные по σ_v представляют средние величины из 20—30 параллельных измерений со средней квадратичной ошибкой 15%.

Значения внутренних напряжений в зависимости от температуры в процессе охлаждения образцов от температуры отверждения до комнатной в полностью и неполностью отвержденных ПМФС-1 и ПФС приведены на рис. 1. Зависимость $\sigma_v(T_{изм})$ для полностью отвержденных (в присутствии катализатора № 18 при 200° в течение 2 час.) ПМФС-1 и ПФС, находящихся в исследуемом температурном интервале в стеклообразном состоянии, является прямолинейной (рис. 1, кривые 1 и 2). Для ПМФС-1 удается снять эту зависимость во всем интервале от 200 до

20° С (рис. 1, 1). В случае ПФС при охлаждении образцов до 80° С происходит растрескивание полимера, что выражается в резком уменьшении σ_b при дальнейшем охлаждении (рис. 1, 2). В этом случае σ_b при 20° С можно определить, экстраполируя прямолинейный участок зависимости $\sigma_b(T)$ вплоть до 20°.

Если ПМФС-1 отвержден неполностью (рис. 1, 3), то на графике зависимости $\sigma_b(T)$ вначале появляется горизонтальный участок, который свидетельствует о наличии в этом образце полимера области с малым значением модуля упругости. Эта область нехарактерна для исследованных в настоящей работе полностью отвержденных кремнийорганических полимеров. Растрескивание полимера происходит в этом случае при сравнительно небольших σ_b (75 кг/см²). Полностью отвержденный полимер (рис. 1, 1) не растрескивается и при более высоких напряжениях (182 кг/см²). Это свидетельствует о низкой когезионной прочности неполностью отвержденного полимера.

Примененная методика позволяет получать сведения о внутренних напряжениях в сильноспитых полимерах при нормальной температуре, а также данные о температуре, при которой происходит растрескивание полимера на жесткой подложке. Из этих данных можно оценить и когезионную прочность полимера.

Полученная прямолинейная зависимость σ_b от температуры для полностью отвержденных кремнийорганических полимеров хорошо согласуется с выражением для температурных напряжений в пленке на жесткой пластинке (7):

$$\sigma_b = \frac{1}{1 - \mu_2} E_2 (\alpha_2 - \alpha_1) (T_0 - T), \quad (1)$$

где μ_2 — коэффициент Пуассона полимера; E_2 — модуль упругости полимера; α_1 и α_2 — коэффициенты линейного расширения подложки и полимера соответственно, T_0 — температура, при которой σ_b равны нулю, T — температура измерения σ_b .

Если это выражение справедливо, то для области стеклообразного состояния полимера зависимость $\sigma_b(T)$ будет прямолинейной, поскольку E_2 , α_2 , α_1 и μ_2 в исследуемом температурном интервале изменяются сравнительно мало. Кроме того, с ростом температуры E_2 снижается, а α_2 возрастает. Вследствие этого произведение $E_2(\alpha_2 - \alpha_1)$, а следовательно, и внутренние напряжения меньше зависят от температуры, чем каждый из сомножителей в отдельности. Прямолинейный ход зависимости $\sigma_b(T)$ в интервале температур отверждения и начала растрескивания подтверждается полученными данными (рис. 1, 1). Это позволило по тангенсу угла наклона β зависимости $\sigma_b(T)$ найти произведение $E_2(\alpha_2 - \alpha_1)$, которое определяется только свойствами исследуемого полимера. Значение T_0 определяется процессами формирования полимерного покрытия и обычно близко к температуре его отверждения.

Определение произведения $E_2(\alpha_2 - \alpha_1)$ из данных по внутренним напряжениям представляет большой интерес. Этот метод позволяет работать даже с такими полимерами, из которых трудно получить монолитные блоки для непосредственных измерений E_2 и α_2 . Прямолинейная зависимость $\sigma_b(T)$ при $T < T_{ст}$ наблюдалась нами также для отвержденных эпоксидных, полиэфирных, полиароматических и других смол (8). Релаксации напряжений в исследованных отвержденных полимерах при длительном прогреве (например, в случае ПМС-1 при 150° в течение 130 час.) не происходит. Это подтверждается также данными (9).

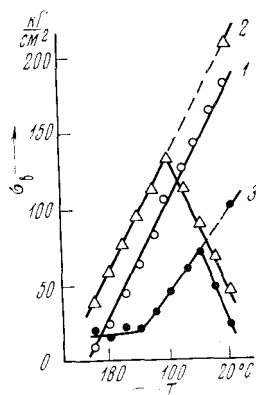


Рис. 1. Зависимость σ_b в отвержденных ПМФС-1 (1 и 3) и ПФС (2) смолах от температуры T . Отверждение полимера полное (1 и 2) и неполное (3)

По величине произведения $E_2(a_2 - a_1)$, определенного из температурной зависимости внутренних напряжений, был рассчитан модуль упругости E_2 исследованных полимеров (табл. 1). Значения коэффициентов линейного расширения a_2 для этих полимеров были заимствованы из (10).

Для получения более точных данных по модулю упругости E_2 в величину σ_B , которая рассчитывалась по известной формуле (1), вносилась поправка, учитывающая коэффициент Пуассона стальной подложки. При этом значения σ_B умножались на величину $1/(1 - \mu_{ст})$. Необходимость введения указанной поправки связана с тем, что при выводе формулы для определения σ_B в качестве основной модели брался стержень, а не пластина (1). Наши же образцы по форме и размерам соответствуют

Таблица 1

Модуль упругости E_2 отвержденных кремнийорганических смол

Полимер	Режим отверждения	tg β	E_2 , кг/см ²	
			рассчитано из зависимости σ_B (T)	определено на блочных образцах*
ПМС-1	200°, 24 часа	0,86	8500	9450
ПМФС-1	Ступенчатый от 20 до 250° и при 250°, 5 час.	0,96	12100	12050
ПМФС-2		1,00	11900	10900
ПФС		1,05	12400	12400

* Значения модуля упругости E_2 исследованных полимеров предоставлены нам Б. А. Киселевым и И. А. Степиной, за что авторы выражают им глубокую благодарность.

Таблица 2

Влияние природы смолы, наличия катализатора и режима отверждения на σ_B в кремнийорганических полимерах

Полимер	Без катализатора		С катализатором № 18*
	режим отверждения	σ_B , кг/см ²	σ_B , кг/см ²
ПМС-1	200°, 24 час.	155	159
ПМС-2	200°, 10 час.	200	221
ПМФС-1	Ступенчатый от 120° до 350°	251	182
ПМФС-2		305	191
ПФС		320	206

* В этом случае отверждение происходило в течение 2 час. при 200° С.

модели пластины. Значения модуля упругости исследованных полимеров, рассчитанные из данных по внутренним напряжениям, находятся в удовлетворительном согласии (табл. 1) с результатами, которые были получены на блочных образцах (ГОСТ 9550-60). Следует отметить, что возможность определения модуля упругости и коэффициента термического расширения на основании данных температурной зависимости внутренних напряжений в последнее время была показана на примере силикатной эмали, нанесенной на тонкую металлическую пластину (11).

Результаты измерения внутренних напряжений в кремнийорганических полимерах в зависимости от содержания фенольных и метильных групп, режима отверждения и наличия катализатора приведены в табл. 2. Согласно полученным данным, при отверждении в присутствии катализатора № 18 при 200° σ_B , измеренные при 20°, с увеличением содержания фенольных радикалов возрастают (ПМФС-1, ПМФС-2, и ПФС). Та же картина на указанных полимерах наблюдается и при отсутствии катали-

затора, когда отверждение проводилось по ступенчатому режиму в интервале 120—350°. Ступенчатый режим приводит к образованию в тех же самых полимерах более высоких σ_b , чем при отверждении в присутствии катализатора. Это можно объяснить тем, что конечная температура отверждения в первом случае была более высокой (350°), чем во втором (200°). Для ПМС-1 и ПМС-2 (табл. 2), отвержденных при 200° как с катализатором, так и без катализатора, наблюдаются практически одинаковые σ_b . Из исследованных полиметилсилоксановых полимеров более высокие σ_b имеет ПМС-2, так как он обладает более частой сеткой пространственных связей.

Использование более высококипящего растворителя (смесь этилцелозоля, ксилола и ацетона вместо этанола) снижает σ_b в исследованных полимерах в 1,3—1,6 раза, что согласуется с данными для других классов полимеров (2).

На рис. 2 приведена зависимость σ_b в ПФС от температуры. В этих опытах варьировалось содержание катализатора отверждения ФНА. Отверждение проводилось при 200° в течение 2 час. Из представленных данных видно, что при выбранном температурном режиме полное отверждение полимера происходит только при введении 5% ФНА (рис. 2в).

В этом случае зависимость $\sigma_b(T)$ получается прямолинейной во всем температурном диапазоне вплоть до температуры растрескивания полимерного покрытия. При меньшем количестве ФНА (рис. 2а, б) полимер отверждался неполностью, о чем свидетельствует появление на графике горизонтального участка. В случае применения 3% ФНА процесс отверждения проходит более глубоко, чем с 1%, так как температура стеклования полимера получается более высокой (160° вместо 140°). (Температурой стеклования мы условно называем температуру, при которой происходит резкое возрастание σ_b с понижением температуры измерения.) Напряжения, при которых полностью отвержденный ПФС (с 5% ФНА) растрескивается, составляют 100 кг/см². Растрескивание же неполностью отвержденного полимера (1 и 3% ФНА) происходит при 70 кг/см². Это свидетельствует о том, что полностью отвержденный полимер обладает более высокой когезионной прочностью.

Авторы выражают глубокую благодарность В. А. Заславскому за ценные советы при выполнении работы.

Поступило
10 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Т. Санжаровский, Г. И. Епифанов, Высокомолек. соед., **2**, 1703 (1960). ² М. И. Карякина, В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Хим. пром., № 5, 9 (265) (1957). ³ Е. Б. Тростянская, Г. М. Гуняев, В. А. Ярцев, Мех. полимер., № 3, 481 (1969). ⁴ К. А. Андрианов, П. И. Зубов и др., ДАН, 197, № 3, 579 (1971). ⁵ Р. В. Артамонова, Л. М. Виноградова и др., В кн. Клей и соединения на их основе, 1, М., 1970, стр. 46. ⁶ Р. В. Артамонова, Л. М. Виноградова и др., Пластические массы, № 8, 69 (1971). ⁷ З. П. Грозинская, А. Т. Санжаровский, П. И. Зубов, В кн. Адгезия полимеров, М., 1963, стр. 35. ⁸ Р. В. Артамонова, Л. М. Виноградова и др., В кн. Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов, 2, Л., 1971, стр. 3. ⁹ А. Ф. Тимофеев, В. С. Стреляев, Мех. полимер., № 6, 1117 (1969). ¹⁰ Б. А. Киселев, И. А. Степина, З. П. Аблекова, Пластические массы, № 3, 18 (1970). ¹¹ J. F. Stirling, L. E. Hardy, Trans. Brit. Ceram. Soc., **68**, № 3, 119 (1969).

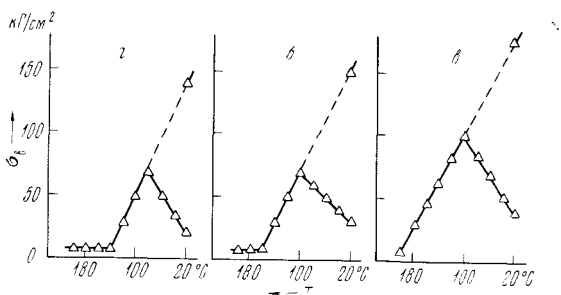


Рис. 2. Зависимость σ_b в отвержденном ПФС от температуры T при различном содержании катализатора ФНА: а — 1%, б — 3%, в — 5%