

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ ПІД ВПЛИВОМ ТЕПЛОВОГО ПОЛЯ

У роботі досліджено експлуатаційні властивості полімеркомпозиційних матеріалів для захисних покриттів на основі модифікованих епоксидних смол. Встановлено вплив магнітної природи дисперсних наповнювачів на структуру і теплофізичні властивості полімеркомпозитних матеріалів. Показано, що обробка композиції високочастотним магнітним полем підвищує теплофізичні властивості наповнених полімерматеріалів внаслідок додаткового зшивання матриці з дисперсними частинками наповнювача.

Умовні позначення

$\sigma_{зг}$ – руйнівне напруження при згинанні, МПа;

E – модуль пружності при згинанні, МПа;

$\sigma_{вн}$ – внутрішні напруження, МПа;

T – теплостійкість (за Мартенсом), К.

Механізм впливу наповнювачів на теплофізичні властивості полімеркомпозитних матеріалів сьогодні вивчено недостатньо. Відомо [1-3], що дисперсний наповнювач при введенні в полімер впливає на його структуру за рахунок формування межових шарів, що є причиною зміни ряду теплофізичних характеристик гетерогенних систем, до яких належать термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), теплостійкість і теплопровідність. Згідно з сучасними уявленнями ряду авторів [1,4,5], межові шари здатні перерозподіляти напруження у системі, що призводить до формування напруженого стану гредієнтних систем після тверднення. Крім того, зменшення напружень на вершині тріщини може здійснюватись внаслідок використання пластифікаторів. Тому одним із ефективних шляхів вирішення проблеми покращення властивостей полімеркомпозитних матеріалів є науково-обгрунтований вибір пластифікаторів і структурно-активних наповнювачів феро-, пара- та діамантної природи.

Для формування полімеркомпозитів використовували в'язуче – низькомолекулярну епоксидно-діанову смолу ЕД-16 (ГОСТ 10687-76), яку пластифікували аліфатичною смолою ДЕГ-1 (ТУ 6-05-1645-73). Для полімеризації наповнених композицій використовували твердник поліетиленполіамін (ТУ 6-02-594-73). При наповненні полімерних систем використовували дисперсні порошки феро-(ЧШ), пара- (ТіС) і діамантної (Al_2O_3) природи (63мкм). Тверднення полімеркомпозитів здійснювали при температурі $443\pm 2K$ протягом 2-х годин, після чого зразки витримували 48 год. на повітрі при температурі $293\pm 2K$ з наступним проведенням досліджень теплофізичних властивостей наповнених систем.

В роботах [3,6] дилатометричними дослідженнями полімеркомпозитних матеріалів встановлено, що величина ТКЛР композитів залежить від концентрації, матеріалу та природи наповнювача. Показано, що в процесі підвищення температури відбувається релаксація залишкових напружень у гредієнтних матеріалах внаслідок незначної переорієнтації макромолекул та надмолекулярних утворень біля поверхні дисперсних частинок наповнювача. Релаксаційні властивості при тепловому розширенні проявляються також при термоциклюванні композиційного матеріалу, внаслідок чого з'являються петлі гістерезису (рис.1). Внаслідок того, що епоксидний композит проявляє в'язко-пружні властивості, на кривих залежності відносного видовження матеріалу від температури спостерігали петлі гістерезису. Таким чином, встановлено існування в системі невідрелаксованих внутрішніх напружень, що добре узгоджується з даними авторів [7].

При зміні довжини зразків композитів під час нагрівання часто спостерігається аномальний хід залежності $\varepsilon=f(T)$ в області переходу із в'язкотекучого в скловидний стан – полого зона АВ на дилатометричних кривих (рис.1). Крім того, встановлено, що нагрівання вище температури склування (T_c) призводить до зникнення аномальних змін довжини зразків композитів. Доказано, що причина цього явища полягає у виникненні адгезійного з'єднання зразка із стінками форми при формуванні композиту. Внаслідок тверднення відбувається усадка і зменшення довжини зразка, однак різниця між ТКЛР композиту і форми призводить до формування напруженого стану поверхневих шарів зразка [8,9]. Утворені при цьому напруження зберігаються і релаксують під час повторного нагрівання до температури вище T_c .

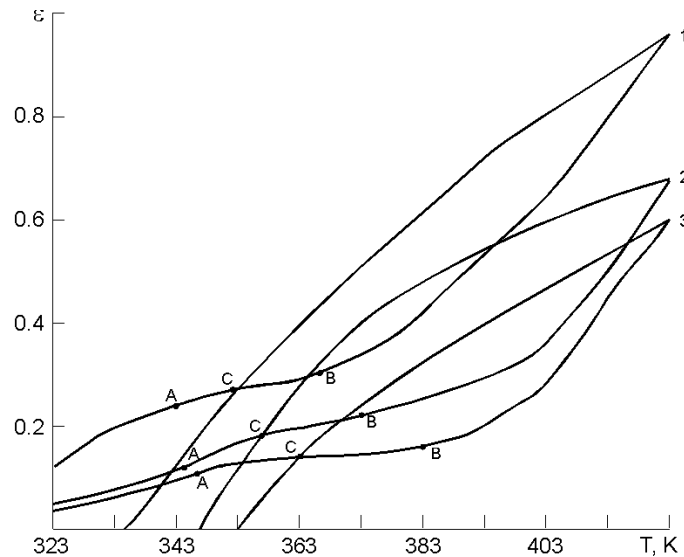


Рис.1. Дилатометричні криві полімеркомпозитів, наповнених TiC (мас.ч.):
1 – 50; 2 – 80; 3 – 100.

Гістерезисна залежність $\varepsilon=f(T)$ показує повільний процес релаксації внутрішніх напружень макромолекул, що забезпечує досягнення рівноважної структури композиту. Перетин кривих нагрівання і охолодження – точка С лежить у зоні склування АВ і відповідає T_c . Дослідженнями встановлено, що при зростанні концентрації наповнювача температура склування зразків зростає (рис.1). З точки зору сучасних поглядів на фізикохімію полімерів [10,11], введення в композицію значної кількості дисперсних активних частинок зумовлює формування матеріалу з більш жорсткою структурою. В процесі підвищення температури за межі T_c відбувається руйнування фізичних вузлів між макромолекулами в'язучого, внаслідок чого збільшується рухливість ланок і гнучкість ланцюгів макромолекул. Згідно з роботами Сперлінга, зруйновані зв'язки між поперечними ланками ланцюгів макромолекул відновлюються при охолодженні за рахунок утворення нових фізичних вузлів з каталітично-активними центрами на поверхні дисперсних наповнювачів. Таким чином, зростає ступінь зшивання полімерного в'язучого [12].

Експериментально встановлено температурну залежність питомої теплоємності, кількісні значення теплових ефектів, а також температури фізичних переходів полімеркомпозитних матеріалів. Методами диференціально-термічного і термогравиметричного аналізів встановлено, що зменшення маси епоксидного в'язучого починається при 393 К, досягає максимальної швидкості при 516К і закінчується при 648К. У вказаному інтервалі температур також спостерігається пік, що свідчить про проходження екзотермічних процесів втрати маси. Дані диференціально – термічного і термогравиметричного аналізів дозволяють встановити межі термостабільності епоксидного в'язучого та гетерогенних композицій, наповнених частинками Al_2O_3 , ЧШ і TiC (таблиця).

Диференціально-термічний (ДТА) і термогравиметричний (ДТГ)
аналізи полімерних композитів

Композит (80 мас.ч. наповнювача на 100 мас.ч. матриці)	Температура початку втрати маси, К	Температурні інтервали екзоефектів, К	
		згідно ДТГ	Згідно ДТА
Матриця	393	393-563	393-568
Al ₂ O ₃	430	430-570	430-597
ЧШ	441	441-621	441-645
TiC	465	465-648	465-673

Присутність активних (ЧШ, TiC) та інертного (Al₂O₃) наповнювачів дозволяє підвищити межі термостабільності композитів на 40-60К в порівнянні з епоксидною матрицею, причому введення сполук феро- та парамагнітної природи дає більш значний ефект підвищення температури термодеструкції наповнених полімерматеріалів в порівнянні з діаманетиком Al₂O₃. Крім того, аналіз приведених даних дозволяє стверджувати, що температура початку втрати маси епоксидних композитів підвищується в присутності наповнювачів феро- і парамагнітної природи. Проведені дослідження доказують наступне: по-перше, виникнення і зростання в процесі полімеризації кількості зв'язків між в'язучим та розвинутою поверхнею дисперсної сполуки, що характерно в основному для активних феро-, пара- та деяких діаманетичних (TiO₂, SiC) наповнювачів; по – друге, зменшення молекулярної рухливості в проміжних прошарках; по-третє, особливість процесів структуроутворення в межових шарах полімеркомпозитних систем, наповнених пара- та діаманетичними сполуками. Відомо, що експлуатаційні, в тому числі і теплофізичні, властивості гетерогенних композитів визначаються конформаційним набором макромолекул у полімері та в межових шарах, товщина і густина яких залежить від хімічної природи наповнювача, його активності і топології поверхні[13]. На наш погляд, суттєве підвищення термостабільності гетерогенних систем, наповнених TiC і ЧШ стосовно матриці, зумовлено впливом силового магнітного поля дисперсних частинок наповнювача на властивості матеріалу, утвореного на межі поділу фаз “матриця-наповнювач”. Очевидно, активний вплив добавок феро- і парамагнітної природи на структуру в'язучого зумовлює інтенсивну взаємодію активних центрів на поверхні дисперсних частинок з макромолекулами матриці, забезпечуючи утворення нових хімічних і фізичних вузлів та формування проміжних поверхневих шарів з покращеними властивостями, що доведено методом ІЧ-спектроскопії. Встановлено існування гідроксильних, карбоксильних та епоксидних зв'язків між матрицею та поверхнею даних наповнювачів. Уведення в композицію діаманетичних дисперсних частинок Al₂O₃ призводить до зменшення надмолекулярних утворень полімеру, що супроводжується недостатнім затвердінням полімеру в межових шарах і недостатньо високою межею термостабільності даних полімеркомпозиційних систем.

Показано, що характер зміни теплоємності при зростанні температури майже однаковий для всіх досліджуваних зразків, причому в отриманих експериментальних залежностях спостерігається три умовних області, які відповідають різному режиму і напрямку зміни C_p та охоплюють характерні інтервали температур (Т) (рис.2). При нагріванні композитів до температур 330-350 К спостерігається різке зростання теплоємності, що свідчить про проходження процесу релаксації внутрішніх напружень, який супроводжується ендотермічним ефектом. У другій області температур (350-500 К) помічена тенденція до монотонного росту C_p систем. При цьому макромолекули і надмолекулярні утворення композитів під дією температурного поля перегруповуються, що призводить до екстремуму (T=380±5К) на кривій залежності питомої теплоємності від температури. Згідно з даними скануючої калориметрії, в інтервалі температур 500-550К спостерігається зменшення C_p внаслідок проходження

процесів, пов'язаних із деструкцією композиту. На наш погляд, зміна питомої теплоємності зумовлена тепловим рухом основного ланцюга та бокових груп макромолекул, і наявність чи відсутність взаємодії олігомеру з поверхнею наповнювача суттєво впливає на C_p , що також добре узгоджується з даними роботи [14].

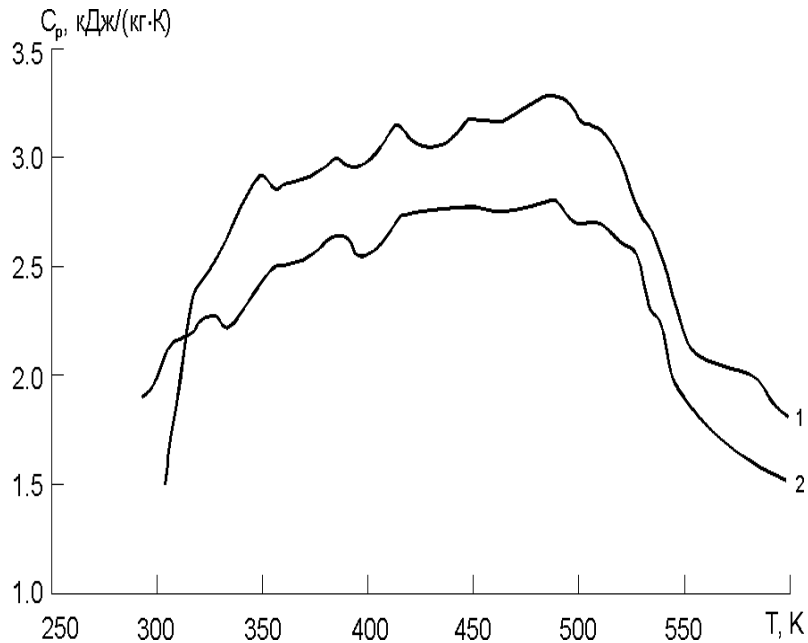


Рис. 2. Залежність питомої теплоємності полімеркомпозиційного матеріалу, що містить 80 мас.ч. ЧШ на 100 мас.ч. матриці від температури : 1 – без магнітної обробки; 2 – після обробки ВЧМП

Дослідженнями встановлено, що обробка композиції високочастотним магнітним полем (ВЧМП) ($\nu=50$ МГц; $H=100$ А/м) протягом 3-4 хв. підвищує теплофізичні характеристики наповнених полімерматеріалів. На рис.2 приведені дані диференціальноскануючої калориметрії, де встановлена температурна залежність питомої теплоємності для вихідного та обробленого ВЧМП композиту, наповненого червоним шламом (80 мас.ч. на 100 мас.ч. матриці). Магнітна обробка покращує і пришвидшує зшивання композиту, що підтверджується зменшенням температурного інтервалу проходження релаксаційних процесів від 300-350К (для звичайного зразка) до 325-350К (для зразка, що піддавався дії МП), і забезпечує підвищення температури склування. Зменшення екстремальної теплоємності композиційного матеріалу після магнітної обробки від 3,3 до 2,6 кДж/(кг·К) свідчить про підвищення термостабільності полімеркомпозитів, що пояснюється рівномірним розподілом наповнювача в об'ємі матриці. Під дією зовнішніх орієнтуючих сил впорядковуються ділянки ланцюгів макромолекул полімеру, збільшується товщина поверхневого прошарку і при цьому жорсткість системи підвищується, що узгоджується з дослідженнями, проведеними методом ДТА.

Висновки. Таким чином, встановлено, що введення у композит парамагнітних дисперсних сполук TiC , V_4C , TiB_2 підвищує температуру склування на 18-21К та межу термостабільності полімеркомпозитів на 50-60К в порівнянні з епоксидною матрицею. Використання полідисперсного наповнювача пара- та феромагнітної природи додатково підвищує теплостійкість в порівнянні з діамагнітними сполуками за рахунок формування проміжкових межових шарів та фізико-хімічної взаємодії матриці з дисперсними частинками наповнювача. Показано, що обробка композиції високочастотним магнітним полем протягом 3-4 хв підвищує теплофізичні властивості наповнених полімерматеріалів внаслідок додаткового зшивання матриці з дисперсними частинками наповнювача.

In the work the possibility to use modified resin ED-16 as the basis of polymeric matrix for making polymeric-composition protective covering is examined. It is investigated the influence of magnetic nature of the fillers to thermal-physical properties polymeric composites.

Література

1. Чернин И.З., Смехов Ф.Н., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции.- М.: Химия, 1982.- 232с.
2. Митник М.М., Стухляк П.Д., Каушуба Ю.В. Фізико-хімічні аспекти теплопровідності полімерних композитів // Вісник ТДТУ. Т.3, Ч.3.- Тернопіль.- 1998.- С.150-155.
3. Рабек Я.Р. Экспериментальные методы в химии полимеров / Пер. с англ. под ред. Коршака.-М.: Мир,1983.-Ч.2.-384с.
4. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров.- М.: Химия, 1977.- 302с.
5. Зубов П.И., Сухарева Л.А. Структура и свойства полимерных покрытий.- М.: Химия, 1982.- 256с.
6. Кальба Є.М., Букетов А.В., Барановський В.М., Василювський В.С. Структурні зміни в наповнених полімеркомпозиційних матеріалах під впливом теплового поля // Машинознавство.-1999.-№2.-С.31-32.
7. Промышленные полимерные композиционные материалы / Под ред. М.Ричардсона: Пер. с англ. под ред. П.Г. Бабаевского.-М.: Химия, 1980.-472с.
8. Кан К.Н. Вопросы теплового расширения полимеров.- Л.: Из-во Ленинград. ун-та, 1975.- 80с.
9. Липатова Т.Е. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток.- К.: Наукова думка, 1974.- 208с.
10. Тагер А.А. Физикохимия полимеров.- М.: Химия, 1978.- 545с.
11. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров.- М.: Химия, 1967.- 232с.
12. Сперлинг Л. Взаимопроникающие сетки и другие аналогичные материалы.-М.: Мир, 1984.-328с.
13. Композиционные материалы. Поверхности раздела в полимерных композитах / Под ред. Э.Плюдемана. Т.6: Пер. с англ. под ред. Г.М.Гуляева.-М.: Мир, 1978.-294с.
14. Барановский В.М., Буланов В.Н., Грудина Т.В. и др. Исследование процесса отверждения композиций на основе водорастворимой фенолоформальдегидной смолы и шлаковых волокон // Исследования в области композиционных материалов.-К.: НПУ.-1995.-С.36-43.

Одержано 14.06.2004 р.