

УДК 678.686.01

**А. Микитишин, канд. техн. наук; П. Стухляк, докт. техн. наук;
М. Митник, канд. техн. наук; О. Заблоцький**

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ТВЕРДНЕННЯ РЕАКТОПЛАСТІВ ЗА ЇХ ДИНАМІЧНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Досліджено вплив поверхневої активності дисперсних наповнювачів на динамічні характеристики реактопластів. Використовуючи методи структурного аналізу, ІЧ- та ЕПР-спектроскопії, а також метод ТВА (визначення механічних характеристик за допомогою торсійного маятника) і дослідження залишкових напружень в композитах, встановлено, що при введенні дисперсії оксидів металів формування структури епоксидної матриці має свої особливості, які дають можливість визначити найімовірнішу природу релаксаційних явищ в наповненому композиті і запропонувати температурні режими тверднення, що дозволять максимально реалізувати потенційні можливості епоксидного в'язучого при формуванні композитів з наперед заданими експлуатаційними властивостями.

A. Mikitishin, P. Stuchlyak, M. Mytnyk, O. Zablotskyi

INVESTIGATION OF THE EPOXYCOMPOSITES HARDENING PROCESSES ACCORDING TO THEIR PROPERTIES

The effect of the dispersion fillers surface activity on the dynamic characteristics of epoxycomposites has been investigated. Using the method of the structural analysis, IR and ER spectroscopy as well as TBA method and investigation of the residual stresses it was found, that while introducing the metal oxides dispersions, forming of the peroxide matrix structure is of special characters, which makes possible to find the nature of the phenomena relaxation in the filled composite and to propose the temperature regimes of hardening which allow to realize the potential possibilities of the epoxide matrix under composite forming with the preliminary desired operating properties.

Вступ. Одним з шляхів керування експлуатаційними характеристиками полімерних композитних матеріалів є введення активних і неактивних по відношенню до полімерної матриці наповнювачів. Крім цього, суттєво впливають на фізико-механічні характеристики полімерних композитів, у тому числі і епоксидних, релаксаційні процеси на стадії тверднення. Дослідження таких процесів і молекулярну рухливість матеріалів описано в працях [1-3]. При цьому у більшості випадків проводили дослідження полімерів у склоподібному стані, коли спостерігаються релаксаційні переходи, що пов'язані з рухливістю дрібномаштабних кінцевих, бокових груп і з переміщенням окремих ділянок полімерної сітки. Однак природа релаксаційних явищ в епоксидному полімері з врахуванням впливу граничних прошарків при введенні дисперсного наповнювача на кінетику процесу тверднення (структурування) вивчена недостатньо, що не дозволяє використати у повній мірі потенційні можливості системи “полімерне в'язуче – дисперсний наповнювач”.

В якості матеріалів використовували композити на основі епоксидної смоли марки ЕД-20, які готували методом гідродинамічного суміщення компонентів до отримання однорідної суміші. Крім цього, як матрицю використовували суміш ЕД-20 і фурфуролацетонного мономеру. Твердником був поліетиленполіамін в стеохімічному співвідношенні, а наповнювачами оксиди металів, що вибрані за поверхневою енергією та активністю відносно полімерної матриці. Релаксаційні процеси досліджували методом Torsional Braid Analysis (ТВА), що використовує торсійний маятник, сформований у вигляді пучка волокон (коси), просякненого досліджуванним композитом [4]. Дослідження проводили протягом 24 год відразу після просякнення композитом торсіону з обробкою результатів на ПЕОМ з періодом у 30 с.

Мета роботи - дослідити вплив поверхневої активності дисперсних наповнювачів на динамічні характеристики епоксидних композитів при їх твердненні.

Відомо [5], що структура і властивості наповнених полімерних матеріалів залежать від взаємодії на границі поділу фаз і в значній мірі зумовлюються концентрацією дисперсних наповнювачів та співвідношенням об'єму матеріалу у стані граничних прошарків до об'єму матеріалу полімерної матриці. Для забезпечення високих стабільних фізико-механічних характеристик епоксидних композитів процес їх тверднення повинен протікати в певному режимі. Вибираючи оптимальну обробку особливу увагу приділяли дослідженню впливу природи наповнювачів і граничних прошарків на структурні перетворення у в'язучому. Властивості композитних матеріалів значно залежать від умов формування. Щоб отримати композити з високими фізико-механічними властивостями, потрібна взаємодія між поверхнею наповнювача і полімерною матрицею з мінімальними напруженнями. Характер такої взаємодії визначає властивості матеріалів. Дослідження явищ на межі поділу фаз включає в себе такі поняття: як взаємодія полімерів із твердою поверхнею наповнювачів, структура і властивості міжфазних шарів та ін. [5].

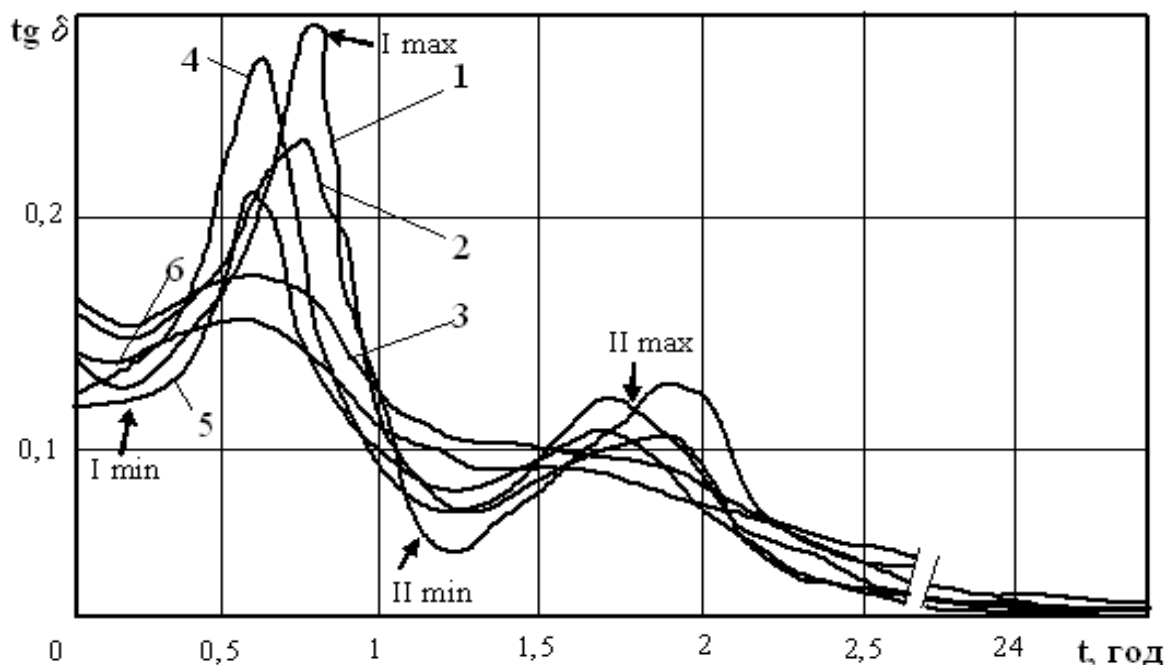


Рисунок 1 - Залежність зміни тангенса кута механічних утрат $\text{tg } \delta$ поліепоксидного композиту від часу тверднення для різних концентрацій наповнювачів: 1, 2 і 3 – 2, 20 і 100 мас. ч. оксиду алюмінію на 100 мас. ч. в'язучого; 4, 5, 6 – 1, 6 і 12 мас. ч. модифікованого аеросилу на 100 мас. ч. в'язучого

Встановлено, що криві залежності тангенса кута механічних утрат ($\text{tg } \delta$) від часу мають ряд екстремумів (рис. 1). За малих концентрацій оксиду алюмінію і модифікованого аеросилу є перший мінімум (I min) після початку тверднення. На нашу думку, це пов'язано з втратою рухомості сегментів внаслідок процесів хемосорбційної та фізичної взаємодії між поверхнею наповнювача і макромолекулами в'язучого. Процеси на межі полімерної матриці і наповнювача зумовлені різними, часто з протилежною дією факторами. Для високих фізико-механічних характеристик композиційних матеріалів необхідна ефективна передача зусиль на всі частинки композиту через межу матриця-наповнювач [6]. Тут вирішальну роль відіграють такі фактори: утворення зв'язків між наповнювачем і матрицею, змочування поверхні наповнювача полімерною матрицею, утворення на поверхні наповнювача шарів з проміжним значенням модуля пружності [6].

Згідно з відомою теорією [7], зміцнювальний ефект наповнювачів у полімеркомпозитах пов'язаний з їх орієнтуючою дією і переходом частинки полімеру у стан тонких шарів на поверхні частинок наповнювача (так звані поверхневі прошарки).

Композитні матеріали на основі полімерів можна розглядати як пошарову систему, що складається із шарів наповнювача, які чергуються з орієнтованими адсорбованими шарами полімеру. Це підтверджено експериментально: міцність композитів підвищується з ростом активної поверхні композитів до певного максимуму, що відповідає гранично орієнтованому бімолекулярному шару зв'язувача.

Встановлено, що рухливість макромолекул зв'язувача, яку оцінювали за рухливістю введеного парамагнітного зонда, при малих концентраціях наповнювачів (оксидів металів) різко знижується (рис.2). Рухливість вище температури склування полімерної матриці практично не змінюється. Слід відзначити, що наявність парамагнітних центрів у в'язучому, в яке не вводили парамагнітний зонд, мінімальне при степенях наповнення 3-5 мас. ч. оксиду алюмінію на 100 мас. ч. в'язучого. Аналіз кількості парамагнітних центрів, що виникають у в'язучому під час тверднення, характеризує ступінь тверднення матеріалу. Результати вимірювань у відносних величинах (кількість парамагнітних центрів у вихідному в'язучому N_0 ; з наповнювачем N_H) свідчить про суттєві відмінності модифікуючого впливу на зв'язувач оксиду алюмінію в діапазоні малих концентрацій (рис.3). Оцінка рухливості макромолекул при температурах вище і нижче температури склування підтверджує фізичну природу зшивання після введення наповнювача. При температурі вище температури склування матриці, коли всі фізичні вузли зруйновані, рухливість практично не змінюється.

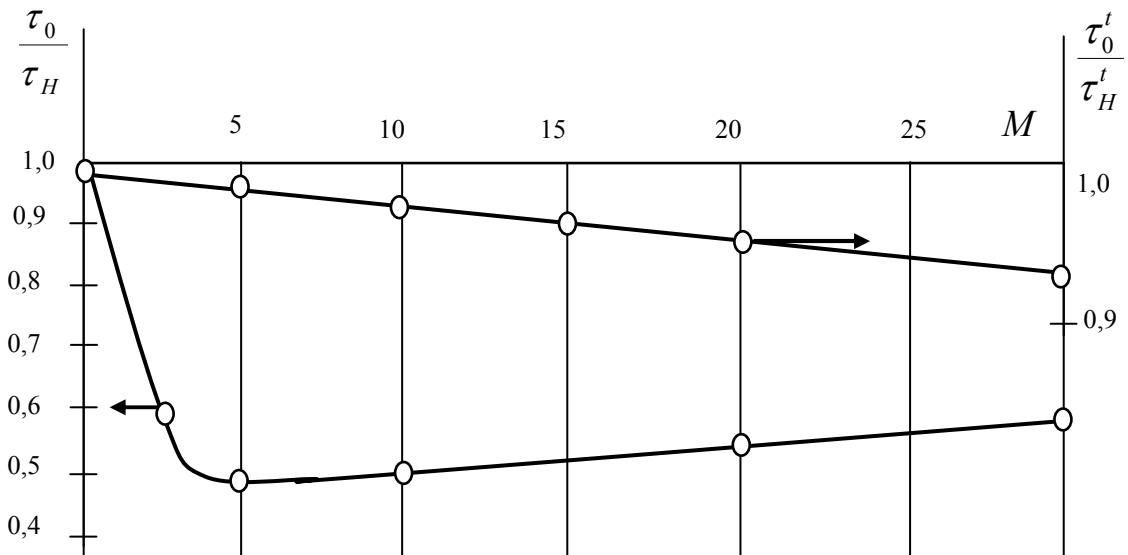


Рисунок 2 - Залежність відносної рухливості парамагнітного зонда при температурі нижче (τ_0/τ_H) і вище (τ_0'/τ_H') температури склування полімерної матриці від наповнення оксидом алюмінію (M – мас. ч. оксиду алюмінію на 100 мас. ч. в'язучого)

Наступний екстремум (I max на рис.1) – виражений найчіткіше, пов'язаний з склуванням полімеру (α - перехід). Нами встановлено, що для епоксидного полімеру (на відміну від рідкозшитих і лінійних полімерів) він виникає за рахунок зміни рухливості фрагментів хімічної сітки, які включають функційні вузли. На нашу думку, це пов'язано з екзотермічними ефектами під час тверднення. Для аеросилу на відміну від оксиду алюмінію цей екстремум зміщений вліво (по часовій осі, тобто проявляється раніше) (рис.1), що слід пов'язувати із різницею у поверхневій енергії наповнювачів, а значить, і в різній активності відносно полімерної матриці. При подальшому твердненні зменшується $\text{tg } \delta$, що пов'язано із поступовим твердненням полімеру, яке супроводжується збільшенням напружень.

Другий максимум на кривих залежності $\text{tg } \delta$ від часу (II max) для малих концентрацій наповнювачів пов'язаний із руйнуванням фізичних та сорбційних зв'язків на межі поділу фаз через збільшення внутрішніх напружень у композиті при подальшому твердненні матеріалу. При великих степенях наповнення є лише одне

підвищення $\text{tg } \delta$ (I max). У цьому випадку рухливість навіть макромолекул незатвердженого зв'язувача різко зменшується.

Про реакції, які проходять на межі поділу епоксидного зв'язувача з поверхнею оксидів, свідчать також результати ІЧ-спектороскопії. В ІЧ-спектрі матриці на основі смоли ЕД-20 (рис. 4) смуга поглинання при 358000 м^{-1} зумовлена валентними коливаннями ОН-груп матриці, пов'язаними внутрішньомолекулярним водневим зв'язком; при 306000 м^{-1} – валентними коливаннями =С-Н- групи у бензолному кільці; при $297000, 292500, 287000 \text{ м}^{-1}$ - валентними коливаннями =С-Н- групи в радикалі - CH_2 ; 172000 м^{-1} характерна карбонільної групи С=О при полімеризації епоксидної смоли з розриванням епоксидного кільця; при 161000 і 150000 м^{-1} - валентними коливаннями зв'язку С-С у бензолному кільці. При 145000 м^{-1} деформаційними коливаннями С-Н- груп у радикалі – CH_2 ; при 123000 м^{-1} - епоксидними групами; 130000 - 100000 м^{-1} - валентними коливаннями С-О - груп у складних ефірах; при 91500 м^{-1} - наявністю транс - епоксидних груп, а при 83000 м^{-1} – цис- епоксигруп [8].

У затвердлому поліетиленполіаміном епоксидному зв'язувачі у спектрі знижується інтенсивність основних смуг поглинання в області 75000 - 310000 м^{-1} і підвищується інтенсивність смуги поглинання в області 320000 - 360000 м^{-1} , що відповідає вільним гідроксильним групам. Непрореаговані ОН- групи можуть брати участь в утворенні водневих зв'язків за певних умов. Так, інтенсивність смуги поглинання в області 320000 - 360000 м^{-1} значно знижується при тривалому нагріванні або деформаціях композиту, що очевидно, пов'язано з подальшим ростом полімерного ланцюга.

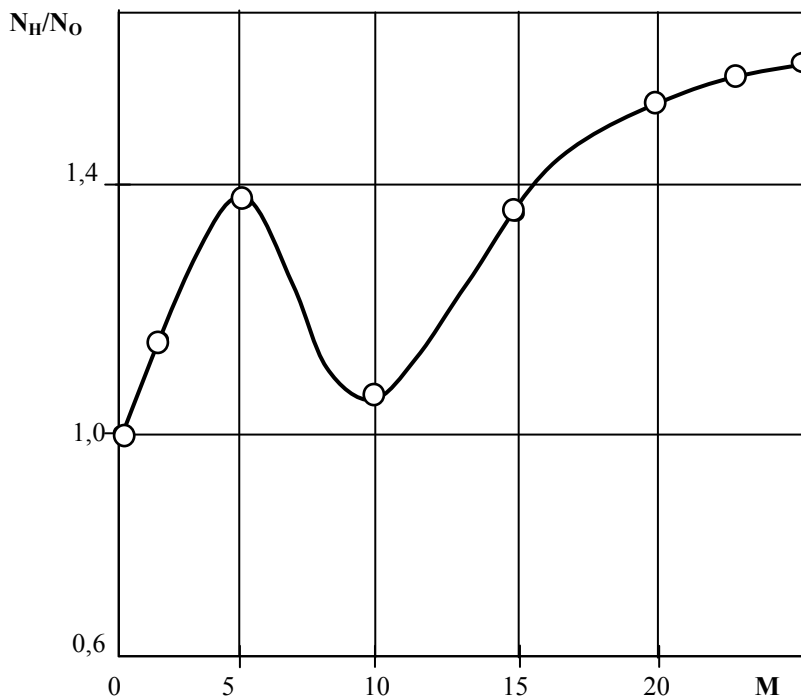


Рисунок 3 - Залежність зміни відносною кількості власних парамагнітних центрів $N_{н}/N_{о}$ в затвердненому зв'язувачу від концентрації оксиду алюмінію (M – мас. ч. Al_2O_3 на 100 мас. ч. зв'язувача)

Досліджуючи процеси, що проходять у композитах на межі з неорганічними наповнювачами, встановлено істотний вплив поверхні оксидів на вибірккову адсорбцію компонентів зв'язувача. У наповненому оксидами епоксидному композиті значно знижується інтенсивність смуг поглинання в інтервалі 75000 - 170000 м^{-1} . Однак наявність характеристичних смуг поглинання у зазначеному інтервалі свідчить про наявність у затвердлому композиті певної кількості незатверділої смоли і твердника, який не вступив у реакцію полімеризації.

ІЧ- спектроскопія і диференціальний термічний аналіз (ДТА) показали, що

кількість незатвердлої смоли монотонно підвищується із збільшенням концентрації наповнювача. Причиною утворення незатвердлого шару є вибіркова сорбція молекул епоксидної смоли високоенергетичною поверхнею оксидів. Нами встановлено, що взаємодія реакційноздатних груп твердника і епоксидної смоли утруднена внаслідок утворення фізичних вузлів між макромолекулами матриці і активними центрами на поверхні наповнювача. Зміна співвідношення активних компонентів у граничному шарі викликає зміну ступеня і кінетики тверднення по товщині полімерного шару, спричиняє формування поблизу межі фаз шару з нижчою когезійною міцністю.

Уведення аеросилу, на відміну від оксиду алюмінію, сприяє у більшій мірі процесу структуроутворення у граничних шарах, про що свідчить відсутність у ІЧ-спектрах смуг епоксидних груп, зменшення абсолютного значення $\text{tg } \delta$ та зміщення максимуму $\text{tg } \delta$ (рис. 1). Адсорбовані фракції, у тому числі олігомерні блоки формують еластичний міжфазний шар, що, у свою чергу, зумовлює зниження напружень.

Морфологія утвореного шару відрізняється від морфології полімеру в об'ємі. Методом електронної мікроскопії встановлено, що на поверхні частинок наповнювача адсорбується шар полімеру, який складається зі структурних елементів з більшою щільністю упакування. Вплив наповнювачів на епоксидну смолу частково аналогічний дії твердників і часу. Після введення дисперсних наповнювачів іде зшивання, про що свідчить зниження інтенсивності основних смуг поглинання в інтервалі $75000\text{-}310000\text{ м}^{-1}$ і $320000\text{-}360000\text{ м}^{-1}$. Наявність міжфазного шару підтверджує участь у твердненні композиту активних центрів на поверхні наповнювача, що узгоджується з результатами робіт [5-7]. Функціональні групи епоксидної смоли і гідроксильні групи, що утворюють шар на частинках оксидів, взаємодіють за різними фізико-хімічними механізмами. Аеросил здатний взаємодіяти з епоксидним зв'язувачем, утворюючи ковалентні або водневі зв'язки. Така взаємодія сильніша ніж фізична взаємодія між макромолекулами, а це дає можливість створювати композитні матеріали з підвищеними фізико-механічними характеристиками. У результаті зовнішнього навантаження ці композити руйнуються по полімеру зі збереженням навколо частинок наповнювача полімерного чохла.

В ІЧ-спектрах композитів, що містять наповнювачі, спостерігається ряд смуг поглинання, характерних для коливань поверхневих ОН- груп оксидів. Причиною появи таких смуг поглинання, які належать вільним гідроксильним групам поверхні, є наявність контакту кисню ОН- груп з атомами металу. Вони є найближчі до ОН- груп, тому їх кількість має певний вплив на частоту коливань. Аналіз ІЧ-спектра композиту, наповненого частинками аеросилу, свідчить про те, що такий наповнювач зменшує інтенсивності смуг поглинання з максимумами біля 87000 та 92000 м^{-1} (деформаційні коливання С-С зв'язку в епоксидному циклі) і смуги 142000 м^{-1} (деформаційні коливання групи $-\text{CH}_2\text{-OH}$, що пов'язано із зменшенням кількості епоксидних груп у смолі [8]). Одночасно в спектрі модифікованої епоксидної смоли з'являється нова смуга поглинання з максимумом біля 110000 м^{-1} , яка характерна для поліорганосилоксанів. Це свідчить про хімічну взаємодію між епоксидною смолою та поверхнею аеросилу з утворенням зв'язку Si-O-C. При термообробці композиту, що містить аеросил, інтенсивність описаних ефектів зростає. Результатами даних досліджень доведено, що міжмолекулярна взаємодія між поверхнею наповнювача і епоксидним в'язучим значно впливає на структуру і властивості граничних шарів, змінюючи конформаційний набір макромолекулярних ланцюгів, визначає фізико-механічні властивості полімеркомпозитних матеріалів.

Надійність і довговічність виробів на основі епоксидних смол залежать від температурно-часового режиму твердіння, правильний вибір якого дає змогу сформуванню матеріалу з оптимальними фізичними і механічними властивостями. Дослідження показали, що при твердненні епоксидної смоли ЕД-20 поліетиленполіаміном при кімнатній температурі утворюється полімер з порівняно невисокими залишковими напруженнями, через невелику швидкість тверднення. Про

завершеність реакції полімеризації судили за вмістом гельфракції і зниженню в ІЧ-спектрах смоли смуг поглинання епоксидних груп 84000, 92000 і 126000 м^{-1} .

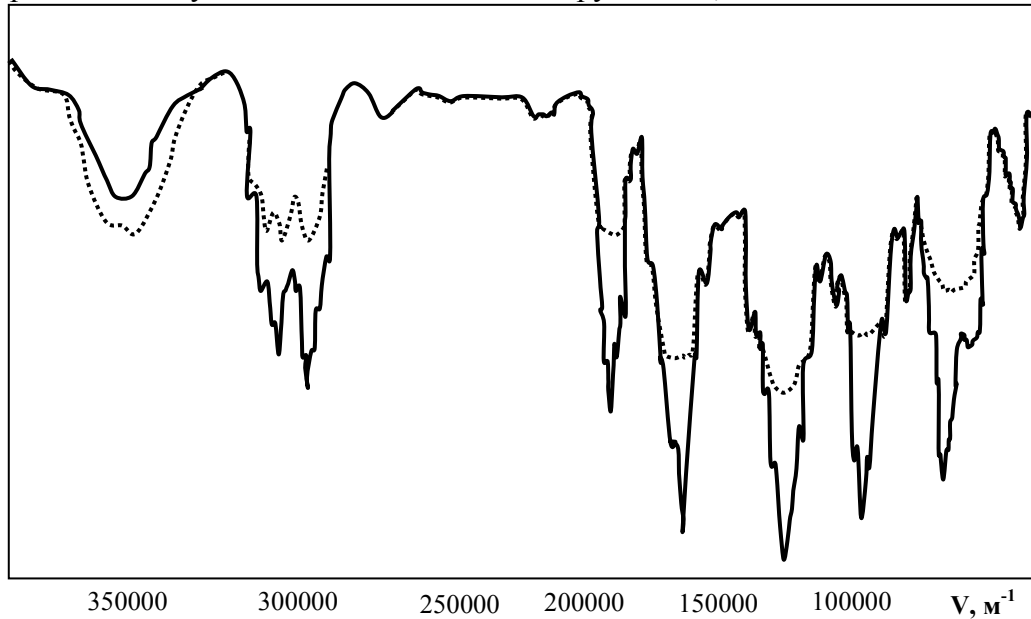


Рисунок 4 - ІЧ- спектри епоксидної смоли ЕД-20 (суцільна лінія) і затвердлого епоксидного в'язучого (пунктирна лінія)

За даними ІЧ- спектроскопії встановлено, що ступінь перетворення епоксидних груп при затвердінні ЕД-20 поліетиленполіаміном при 293К протягом 24 год становить 62%, смуги поглинання вільних аміногруп зовсім зникають, а в об'ємі створюється достатньо однорідна структура. Модуль пружності при розтягу таких композицій невеликий, у результаті усадкові напруження незначні - 0,2-0,7 МПа. Протягом наступних 10 діб ступінь затвердіння збільшується на 10% і становить 72%. У результаті дозатверднення модуль пружності і температура склування підвищується на 9 і 28% відповідно внаслідок збільшення щільності просторової сітки зв'язувача. Подальше збільшення ступеня затвердіння при цій температурі не відбувається. Отримані результати добре узгоджуються з відомими про те, що при твердінні епоксидних композицій при низьких температурах до 1/3 епоксидних груп не реагує через стеричні ускладнення.

Висновки. Таким чином, використовуючи методи структурного аналізу, ІЧ- та ЕПР-спектроскопії, а також метод ТВА (визначення механічних характеристик за допомогою торсіонного маятника) і дослідження залишкових напружень у реактопластах, встановлено, що при введенні дисперсій оксидів металів формування структури епоксидної матриці має свої особливості:

- екзотермічні ефекти для наповнювачів при малих ступенях наповнення (до 20 мас. ч. на 100 мас. ч. в'язучого для оксиду алюмінію і 6 мас. ч. на 100 мас. ч. в'язучого – для аеросилу) проявляються швидше для наповнювачів з більшою поверхневою енергією;

- великі ступені наповнення (для оксиду алюмінію – більше 70 мас. ч., для аеросилу – більше 10 мас. ч. на 100 мас. ч. в'язучого) зумовлюють зниження $\text{tg } \delta$;

- після 1,5 – 2 год тверднення для концентрацій оксидів (100 мас. ч. оксиду алюмінію і 12 мас. ч. – аеросилу на 100 мас. ч. в'язучого) не спостерігали явно виражених інших екстремумів (II min та II max), які характерні для ненаповненого зв'язувача і матеріалу з низькими степенями наповнення;

- суттєвий вплив на ці явища має співвідношення об'єму матеріалу у стані граничних прошарків до всього матеріалу полімерної матриці, що зумовлюється активністю наповнювача по відношенню до полімерної матриці, дисперсністю і питомою площею поверхні.

Це дає можливість визначити найімовірнішу природу релаксаційних явищ у наповненому композиті і запропонувати температурні режими тверднення, що дозволять максимально реалізувати потенційні можливості епоксидного в'язучого при формуванні композитів з наперед заданими експлуатаційними властивостями.

Література

1. Тугов И. И., Кострышкина Г. И. Химия и физика полимеров. – М.: Химия, 1989.
2. Бартнев Г. Н., Бартнева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия. 1992.
3. Бартнев Г.М., Зеленеv Ю.В. Физика и механика полимеров. Москва: Высш.школа, 1983.
4. Стухляк П.Д., Митник М.М., Микитишин А.Г. Торсійний маятник для дослідження динамічних характеристик полімерних матеріалів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – Львів. – 2000. - №3. – С.82–83.
5. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. - М.: Химия, 1977. – 304с.
6. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. - К.: Наукова думка, 1972. - 153с.
7. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем /Под общ. ред. Ю.С. Липатова. - Киев.: Наукова думка, 1986. -Т.1. –376с.
8. Дехант И. и др. Инфраструктурная спектроскопия полимеров. Пер. с нем. - М.: Химия, 1976. – 471с.

Одержано 24.04.2007 р.

УДК 667.64:678.026

**А.Шило¹, докт. техн. наук, Є.Пашенко¹, докт. техн. наук;
С.Голотенко², канд. техн. наук**

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В.Бакуля НАН України

²Тернопільський національний педагогічний університет
імені Володимира Гнатюка

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ПОКРИТТІВ

Досліджено залежність термічного коефіцієнта лінійного розширення епоксидних композитів від вмісту і природи наповнювачів. Встановлено кореляційну залежність між зміною термічного коефіцієнта лінійного розширення композитів і залишковими напруженнями у покриттях при збільшенні температури. Показано, що теплофізичні властивості композитів залежать від активності топології поверхні наповнювачів, що визначає міжфазну взаємодію при формуванні матеріалів.

A.Shylo, E.Pashchenko, S.Golotenko

RESEARCH OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITE MATERIALS FOR COVERAGES

It is investigational dependence thermal coefficient of linear expansion epoxycomposites on maintenance and nature of fillers. Investigate correlation dependence between the change of thermal coefficient linear expansion composites and remaining tensions in coverages at the increase of temperature. It is rotined that thermophysical properties of composites depend on activity topology of filler surface, that determines co-operation at forming materials.

Умовні позначення

α – термічний коефіцієнт лінійного розширення, K^{-1} ;
 q – вміст наповнювача;
 $\sigma_{вн}$ – залишкові напруження.

Вступ. Основною причиною виходу з ладу технологічного устаткування в різних галузях промисловості є експлуатація машин і механізмів під впливом динамічних