

П.П. Савчук, В.П. Кашицький, І.В. Боярська, Д.М. Матрунчик

Луцький національний технічний університет

ВПЛИВ ФІЗИЧНИХ ПОЛІВ НА СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИПОЛІМЕРІВ

Представлено результати досліджень формування властивостей епоксиполімерів під впливом інфрачервоного випромінювання та при дії струмів високої частоти. Проаналізовано результати досліджень механічних характеристик епоксиполімерів та проведено порівняльну оцінку впливу енергії зовнішніх джерел на структурування епоксиполімерів.

Ключові слова: епоксиполімерний матеріал, електромагнітне випромінювання, структура, полімеризація, ІЧ-випромінювання, ударна міцність.

П.П. Савчук, В.П. Кашицкий, И.В. Боярская, Д.М. Матрунчик

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ

Представлены результаты исследований формирования свойств эпоксиполимеров под воздействием инфракрасного излучения и при воздействии токов высокой частоты. Проанализированы результаты исследований механических характеристик эпоксиполимеров и проведена сравнительная оценка влияния энергии внешних источников на структурирование эпоксиполимеров.

Ключевые слова: эпоксиполимерный материал, электромагнитное излучение, структура, полимеризация, ИК-излучения, ударная прочность.

P. Savchuk, V. Kashytskyi, I. Boiarska, D. Matrunchyk

INFLUENCE OF PHYSICAL FIELDS ON THE STRUCTURING OF EPOXY POLYMERS

Presents a study of the formation properties epoxy polymers under the influence of infrared radiation and the effects of high frequency currents. Analyzed research results and the comparative evaluation of the influence of energy of external sources on structuring of epoxy polymers.

Keyword: epoxy polymers materials, electromagnetic field, structure, polymerization, IR radiation, microwave radiation, impact strength.

На сьогодні актуальним питанням в галузі матеріалознавства епоксидних композиційних систем є проблема утворення надійного з'єднання наповнювачів з полімерною матрицею для досягнення комплексу необхідних властивостей та гарантування працездатності матеріалу впродовж необхідного терміну експлуатації.

Тому розробка технологічних основ вибору та поєднання способів тверднення епоксиполімерних матеріалів, дослідження процесів структурування, механізмів і кінетики процесів формування границь розділу, визначення основних факторів, що дозволяють керувати цими процесами, з метою забезпечення оптимальних характеристик є актуальною науковою задачею.

Існує ряд технологій, що дозволяють отримати полімерні матеріали з підвищеними фізико-механічними характеристиками. Так, в промисловості використовують ІЧ-промені та струми високої частоти (СВЧ).

Внаслідок простоти, доступності, відносно невисокої вартості генераторів енергії ІЧ-нагрівання знайшло широке застосування в технологічних процесам як перспективний спосіб прискореного тверднення полімерних матеріалів. ІЧ-нагрівання використовують на різних стадіях виготовлення виробів [1, 2].

Для досягнення рівномірної температури по всьому об'ємі матеріалу потрібен досить тривалий процес нагрівання. Це призводить до значного підвищення вартості виготовлення виробів. Крім того, у разі нагрівання матеріалу зовнішнім джерелом теплоти за умови низької його теплопровідності складається ситуація, коли в середніх шарах відбувається процес тверднення, зовнішні шари починають розтріскуватись, а внутрішні шари ще не досягли температури ініціювання процесу полімеризації (полікондесації). Кардинальним вирішенням питання рівномірного тверднення полімеркомпозиційних матеріалів є можливість використання методу нагрівання, який би не залежав від теплопровідності матеріалу. До моменту постановки завдання уже використовували властивість матеріалів поглинати (відбивати) електромагнітні хвилі. Тому завдання зводилось до забезпечення максимального поглинання енергії електромагнітної хвилі опромінюваним матеріалом. Таким чином було отримано новий спосіб обробки матеріалів в полі струмів високої частоти [3].

Вплив постійних магнітних полів на властивості полімерів пояснюється орієнтацією фрагментів макромолекул із високими значеннями анізотропії магнітної сприйнятливості [4].

Твердження за рахунок нагрівання в полі СВЧ – абсолютно новий метод, що забезпечує нагрівання покриття зсередини назовні. Надвисокочастотні електромагнітні хвилі проникають через плівку і нагрівають підкладку. Таким чином, в цьому випадку усувається первинне твердження плівки на поверхні.

Різноманітність методів регулювання структури полімеркомпозитних покриттів дозволяє покращити їх характеристики за рахунок уведення в матрицю зародків структуроутворення, обробки композицій зовнішніми фізичними полями. Обробка зовнішніми фізичними полями у процесі формування покриттів підвищує їх характеристики за рахунок регулювання параметрів надмолекулярної структури полімеру й орієнтованого розподілу часток наповнювача на межі розподілу основа – покриття [5].

Отже, метою даної статті є встановлення особливостей впливу ІЧ-випромінювання та обробки в полі СВЧ на формування структури та механічних характеристик епоксиполімерів.

Як вихідний матеріал використано епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), що представляє собою рідкий реакційноздатний олігомерний продукт. Можливість твердження даної смоли без виділення побічних продуктів забезпечує незначну пористість і високу щільність матеріалів [6-7]. Для твердження епоксидних композицій застосовано поліетиленполіамін – ПЕПА (ТУ 2413-357-00203447-99).

Твердження епоксиполімерної матриці було проведено при використанні зовнішніх джерел енергії: ІЧ-випромінювання; термічного нагрівання до кінцевої температури 393 К з витримкою протягом 4 год; обробки у полі струмів високої частоти; ступінчастого термічного нагрівання до температури 293 К, 303 К, 323 К, 343 К, відповідно по 10 хв витримка на кожній стадії нагрівання.

Структурування в полі струмів високої частоти проведено з використанням камери надвисокочастотної обробки. Час витримки під час обробки складав від 5 с до 50 с, а під час охолодження – 60-120 с. Потужність електромагнітного випромінювання змінювалась від 25 Вт до 210 Вт.

Твердження епоксиполімерної матриці під дією ІЧ-випромінювання проводили за допомогою нагрівача, що випромінює електромагнітні хвилі ІЧ-спектру. Площа зони випромінювання становила 600 см².

Ступінь твердження епоксиполімерного покриття визначали за вмістом гель-золь-фракції. Метод оснований на здатності частини матеріалу, не зв'язаної в полімерну сітку, вимиватися органічним розчинником в екстракторі Сокслета, який працював в автоматичному режимі.

Розроблені епоксиполімерні покриття досліджували на міцність при стисненні (ГОСТ 4651-82) та ударну міцність.

Експериментально встановлено, що витримка за кімнатної температури протягом 2 год призводить до формування епоксиполімеру з нижчим вмістом гель-фракції, порівняно з епоксиполімерами, що мали витримку 1 год, оскільки при цьому відбувається формування більшої кількості первинних зв'язків, які знижують рухливість сегментів макромолекул і процес подальшого структурування під дією силових полів дещо знижується. Витримка протягом 24 год за кімнатної температури призводить до формування значно більшої кількості первинних хімічних зв'язків порівняно з витримкою 2 год, на що вказує вищий вміст гель-фракції в системі [8].

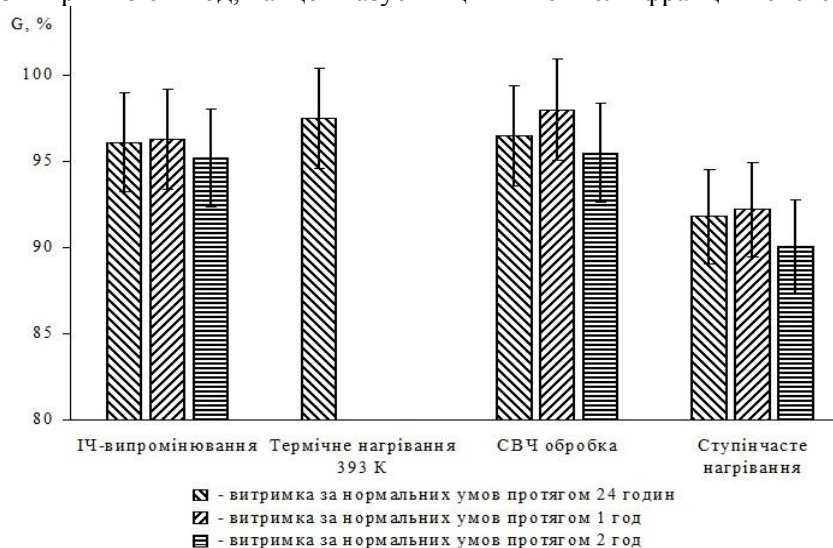


Рис. 1. Залежність вмісту гель-фракції епоксиполімерів від характеру структурування

Найнижчі значення отримано для епоксиполімерів структурованих ступінчастим нагріванням, що вказує на недостатній тепловий вплив, оскільки тепла енергія поступає до внутрішніх шарів за рахунок теплопровідності. Також тривалість теплового впливу є недостатньою для завершення процесів структурування епоксиполімерної системи.

Структурування під дією ІЧ-випромінювання дозволяє сформувати систему з вищим вмістом гель-фракції, порівняно з структуруванням в процесі ступінчастого термічного нагрівання, що вказує на здатність системи утворювати хімічні зв'язки одночасно в усьому об'ємі епоксиполімеру через вищу можливість електоромагнітних хвиль ІЧ спектру проникати в об'єм матеріалу. Експериментально встановлено, що найвищий вміст гель-фракції характерний для епоксиполімерів, що структуровані у полі струмів високої частоти після витримки за нормальних умов протягом 1 год. Це пов'язано з утворенням максимальної кількості хімічних зв'язків та енергетичним впливом, який забезпечив підвищену рухливість сегментів макромолекул в об'ємі матеріалу.

Структурування епоксиполімерів під дією термічного нагрівання за температури 393 К можливе після попередньої витримки протягом 24 год за кімнатної температури, оскільки відбулось формування достатньої кількості первинних зв'язків. Структурування термічним нагріванням після витримки 1 год або 2 год є неможливим через одночасне зниження в'язкості полімеру та підвищення швидкості реакції полімеризації, що призводить до кипіння композиції та утворення пористої структури.

Загальний вигляд зразків після екстрагування (рис.2) підтверджує результати вмісту гель-фракції відповідно до характеру структурування епоксиполімерів. Кількість утворених на поверхні тріщин для зразків епоксиполімерів структурованих термічним нагріванням в полі СВЧ і ІЧ-випромінювання (рис. 2, а, в) вказує на здатність матеріалу чинити опір розчиненню неструктурованої частини системи, що підтверджує кращу структурованість матеріалу. Необхідно відмітити, що матеріал структурований під впливом електромагнітних хвиль ІЧ спектру має менше тріщин порівняно з матеріалом структурованим ступінчасто, оскільки енергія та висока проникна здатність даних хвиль зумовлює інтенсивне та одночасне мікропереміщення сегментів макромолекул у всьому об'ємі полімерної матриці, що дозволяє інтенсифікувати утворення хімічних зв'язків.

Відсутність макротріщин на поверхні епоксиполімерів (рис. 2, б) термічно структурованих за температури 393 К вказує на високий вміст гель-фракції у системі через здатність формувати спочатку хімічні зв'язки на поверхні матеріалу, оскільки передача тепла відбувається за рахунок теплопровідності від поверхневих шарів до внутрішніх.

Експериментально встановлено, що найвищу міцність при стисканні ($\sigma_{ст}=113$ МПа) мають епоксиполімери, які структуровані ступінчастим термічним нагріванням (нагрів до 293 К, 303 К, 323 К, 343 К і 393 К, відповідно з витримкою по 10 хв на кожній стадії) після попередньої витримки на повітрі протягом 1 год (рис. 3). Це пов'язано з тим, що вміст гель-фракції в епоксиполімерах структурованих під час ступінчастого нагрівання є найнижчим, порівняно з іншими способами.

Найнижчі значення міцності при стисканні епоксиполімерів структурованих ІЧ-випромінюванням пояснюється невисоким вмістом гель-фракції. Оптимальною за кімнатної температури є витримка протягом 1 год, що забезпечує підвищення межі міцності при стисканні.



а



б

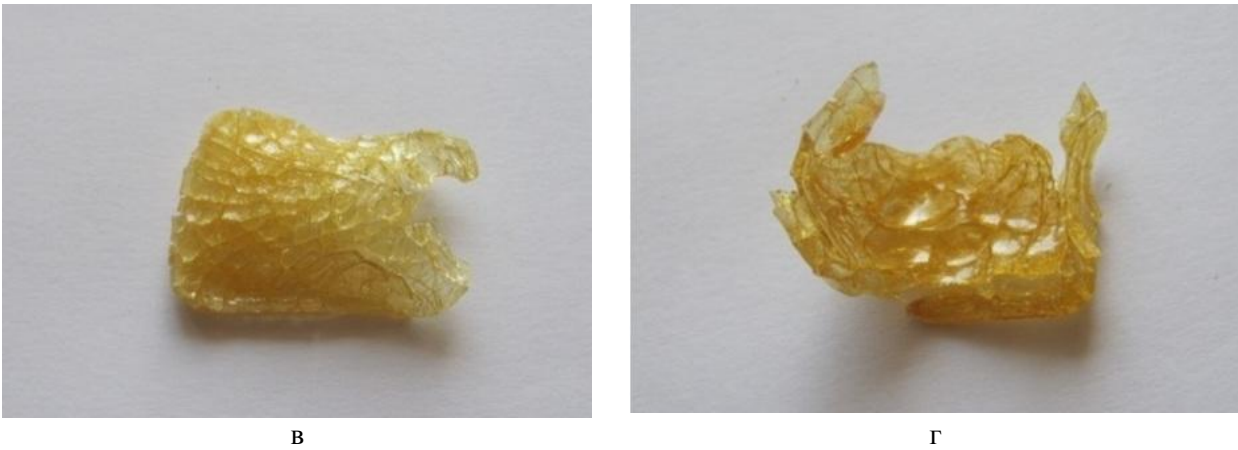


Рис. 2. Загальний вигляд епоксикомпозитів після екстрагування структурованих під дією: а – ІЧ-випромінювання; б – термічного нагрівання ($t_{\text{кін}}=393$ К); в – СВЧ обробки; г – ступінчастого нагрівання

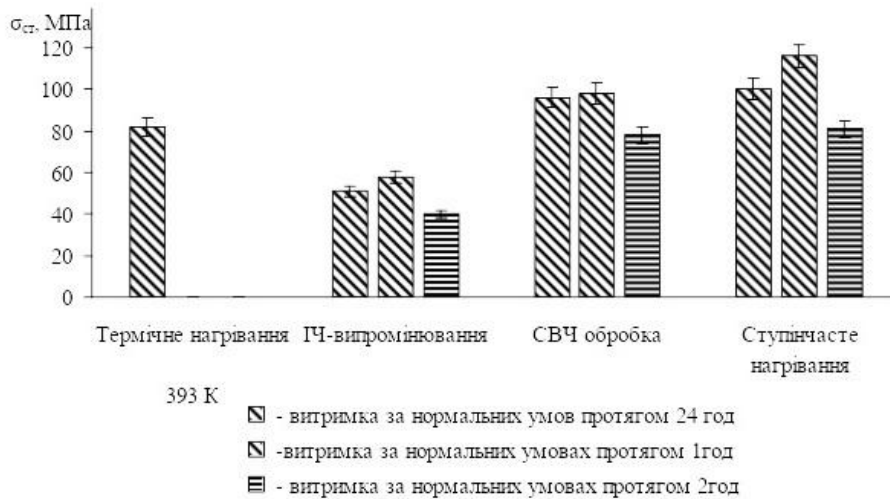


Рис. 3 Залежність межі міцності епоксиполімерів при стисканні від характеру структуризації

В результаті система характеризується підвищеною в'язкістю, що спричиняє зміну крихкого руйнування епоксиполімеру на в'язке. При цьому зразок пластично деформується без поширення тріщин, що підвищує максимальне зусилля перед руйнуванням.

Епоксиполімери структуровані термічним нагріванням характеризуються вищою межею ударної міцності (рис. 4) порівняно з епоксиполімерами, що формувались під час СВЧ обробки та ІЧ-випромінювання. Попереднє структуривання епоксиполімерів за кімнатної температури протягом 1 год також додатково відіграло позитивну роль у підвищенні ударної міцності.

Найвищі значення ударної міцності для епоксиполімерів структурованих ступінчастим нагріванням пов'язані із підвищеним вмістом гель-фракції у системі, яка здатна поглинати енергію динамічних навантажень.

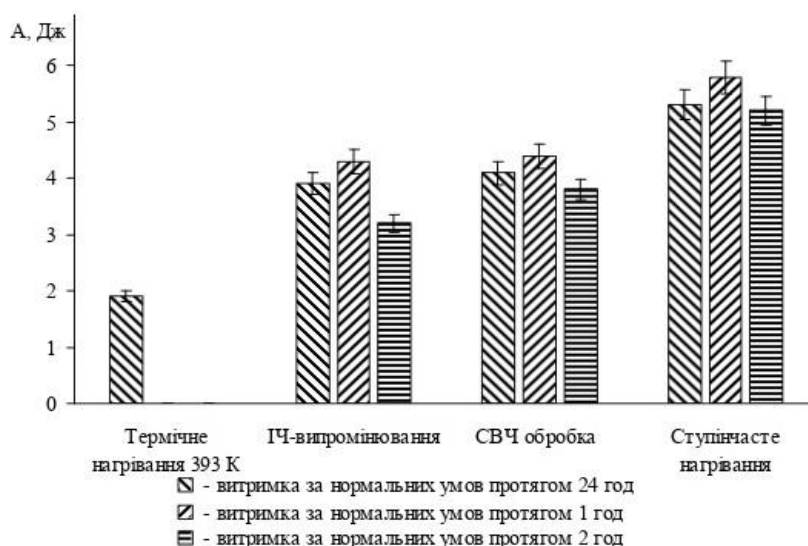


Рис. 4 Залежність ударної міцності епоксиполімерів від характеру структури

Також експериментально підтверджено, що інтенсивне структуривання під час термічного нагрівання призводить до формування епоксиполімерів з найнижчими значеннями ударної міцності, через високі внутрішні напруження системи, оскільки формування структурної сітки відбувається нерівномірно.

В процесі впливу енергетичних полів відбувається інтенсивне поглинання енергії та її локалізація, що зумовлює випаровування летких складових композиції. Підвищена температура зумовлює зростання швидкості реакцій полімеризації, в результаті чого зростає в'язкість системи та відбувається блокування газових включень в об'ємі матеріалу, що призводить до утворення пористої структури об'ємних зразків.

За потужності електромагнітного поля 190 – 210 Вт структуривання епоксиполімерів відбувається на 75 – 80%. Встановлено, що у полі СВЧ процес формування сітчастого епоксиполімеру відбувається значно швидше, ніж у термічному полі. Структуривання під дією ІЧ-випромінювання дозволяє сформувати систему з вищим вмістом гель-фракції, порівняно з структуриванням в процесі ступінчастого термічного нагрівання, що вказує на здатність системи одночасно утворювати хімічні зв'язки в усьому об'ємі епоксиполімеру через високу здатність електророманітних хвиль ІЧ-спектру проникати в об'єм матеріалу.

В подальшому планується провести дослідження комплексного впливу енергетичних полів на дослідження структури та напружень, які виникають в епоксиполімерах при даних способах структуривання.

Література.

1. Ultraski L.A. Polymer alloys and blends: thermodynamic and rheology / L.A. Ultraski. – Munich: Hanser, 1989. – 318 p.
2. Berlin A.A. Printsipyi sozdaniya kompozitsionnykh polimernykh materialov / A.A. Berlin, S.A. Volfson, V.G. Oshmyan, N.S. Enikolopov. – M.: Himiya, 1990. – 240 s.
3. Polimerni kompozitsyni materialy v raketno-kosmichny tekhnik: Pidruchnik / [Dzhur E.O., Kuchma L.D., Manko T.A. ta In.] – K.: Vischa osvita, 2003. – 399 s.
4. Buketov A.V. Zakonomirnost' vplivu obrobki energetichnimi polyami zv'yazuyuchogo i napovnyuvachiv na vlastivost' epoksikompozitnih materialiv dlya zahisnih pokryt'iv: dis. d-ra tehn. nauk: 05.02.01 / A.V. Buketov – Ternopil: TDTU, 2007. – 337 s.
5. Knyazev V.K. Epoksidnyie konstruktsionnyie materialy v mashinostroenii / V.K. Knyazev. – M.: Himiya, 1987. – 392 s.
6. Stuhlyak P.D. Epoksidnyie kompozityi dlya zaschitnykh pokryt'iy / P.D. Stuhlyak. – Ternopol: Zbruch, 1994. – 177 s.
7. Buketov A.V. Fiziko-himichni protsesi pri formuvanni epoksikompozitnih materialiv / Buketov A.V., Stuhlyak P.D., Kalba E.M. – Ternopil: Zbruch, 2005. – 182 s.
8. Boyarska I.V. Zastosuvannya metodiv Intensifikatsiyi protsesiv strukturuvannya dlya keruvannya vlastivostyami epoksikompozitiv: dis. k-ta tehn. nauk: 05.02.01 – "Materialoznavstvo" / I.V. Boyarska – Lutsk: Lutskiy NTU, 2016. – 184 s.

Стаття надійшла до редакції 15.12.2018