

О.Л. Садова, В.П. Кашицький, О.В. Заболотний, С.М. Щеглов, С.Л. Янчук

Луцький національний технічний університет

ІНТЕНСИВНЕ СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИПОЛІМЕРІВ ПІД ЦИКЛІЧНИМ ВПЛИВОМ ТЕПЛООВОГО ПОЛЯ

Досліджено вплив температури та тривалості витримки в тепловому полі на процеси структурування та механічні характеристики епоксиполімерів. Визначено оптимальний режим попередньої термічної обробки виробів на основі епоксиполімерів, формування яких відбувається в умовах підвищених температур. Встановлено вплив циклічності нагрівання та охолодження на формування структури та властивості епоксиполімерів.

Ключові слова: ударна в'язкість, вузли зшивання, полімерна сітка, релаксація, макромолекули, залишкові напруження.

О.Л. Садовая, В.П. Кашицкий, О.В. Заболотный, С.Н. Щеглов, С.Л. Янчук

ІНТЕНСИВНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЕПОКСИПОЛИМЕРОВ ПОД ЦИКЛИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ТЕПЛООВОГО ПОЛЯ

Исследовано влияние температуры и продолжительности выдержки в тепловом поле на процессы структурирования и механические характеристики эпоксиполимеров. Определен оптимальный режим предварительной термической обработки изделий на основе эпоксиполимеров, формирование которых происходит в условиях повышенных температур. Установлено влияние цикличности нагрева и охлаждения на формирование структуры и свойства эпоксиполимеров.

Ключевые слова: ударная вязкость, узлы сшивания, полимерная сетка, релаксация, макромолекулы, остаточные напряжения.

O. Sadova, V. Kashytskyi, O. Zabolotnyi, S. Shcheglov, S. Yanchuk

THE INTENSE STRUCTURING OF EPOXY POLYMERS UNDER THE CYCLIC INFLUENCE OF THE THERMAL FIELD

The influence of temperature and duration of exposure in thermal field on the processes of structuring and mechanical characteristics of epoxy polymers has been studied. The optimal mode of pre-heat treatment of products on basis of epoxy polymers, the formation of which occurs in conditions of elevated temperatures, has been determined. The influence of cyclicity of heating and cooling on formation of structure and properties of epoxy polymers has been established.

Keyword: impact viscosity, crosslinking knots, polymer mesh, relaxation, macromolecules, residual tensions.

Властивості полімеркомпозитних матеріалів залежать від характеристик полімерного в'язучого, яке повинно забезпечувати формування конфігурації виробу та міцність поліфазної системи. Серед спектру реактопластичних полімерів значну популярність отримали епоксидні смоли, які вирізняються високою адгезійною міцністю до багатьох конструкційних матеріалів, малою усадкою та високою технологічністю. Суттєвим недоліком даних полімерів є тривалий час переходу олігомера в твердий стан, який складає приблизно одну або дві доби. Даний момент в умовах серійного та масового виробництва є не вигідним з економічної точки зору. Тому для інтенсифікації процесів структурування застосовують теплову обробку, яка повинна займати мінімальний час. В промисловості класичні технології структурування полімеркомпозитних матеріалів на основі реактопластів передбачають нагрівання виробів з конвективним способом підведенням тепла. Даний метод дозволяє отримати деталі з полімеркомпозитних матеріалів, однак є довготривалим та потребує значних енерговитрат.

Висока тривалість процесу нагрівання обумовлена необхідністю досягнення рівномірного розподілу температури в об'єму матеріалу, що призводить до значного зростання собівартості виробів. Крім того, у випадку нагрівання матеріалу з низькою теплопровідністю зовнішнім джерелом теплоти виникає ситуація, коли в зовнішніх шарах ініціюються процеси тверднення, а внутрішні шари ще не досягли енергетичного порогу початку процесу полімеризації. В подальшому тепловий вплив забезпечує формування полімерної сітки в середині виробу, а периферійні зони при цьому отримують надлишкову теплову енергію, яка викликає появу залишкових напружень або деструкцію полімеру.

Тому постає задача дослідження впливу параметрів термічної обробки на формування виробів на основі реактопластів та розробки оптимального режиму інтенсивного структурування полімерів з можливістю релаксації залишкових напружень в процесі структурування, що забезпечить високу довговічність та надійність виробів на основі реактопластичних матриць.

Отримання виробів на основі терморектопластів полягає в пресуванні під невеликим тиском за підвищених температур [1]. При цьому в результаті полімеризації або поліконденсації

олігомери перетворюються в полімери сітчастої будови, що пов'язано із зменшенням рухливості елементів сітки полімеру. Понижена рухливість окремих ділянок макромолекул ускладнює проходження релаксаційних процесів, що призводить до появи у даних ділянках залишкових напружень [2], які негативно позначаються на характеристиках міцності виробу. Водночас при дослідженні молекулярної рухливості епоксидних композитів встановлено, що при великих ступенях зшивання вони стають достатньо жорсткими полімерами, що погіршує їх фізико-механічні властивості [3, 4] через збільшення часу релаксації напружень при дії зовнішнього силового поля.

В роботах [5-7] значна увага приділяється температурно-часовим режимам тверднення композитів на основі епоксидних смол. Термічна обробка при температурах склування 60-120 °С призводить до зменшення вільного об'єму між макромолекулами в епоксиолімерах, що супроводжується обмеженням молекулярної рухливості і зміною числа конформаційного набору ланцюгів макромолекул.

В роботах [8, 9] основна увага акцентована на процесах додаткового структурування епоксикомпозитів за ступінчастим температурно-часовим режимом. При цьому створюються необхідні для конформаційного перетворення сприятливі умови на початковій стадії реакції, а структурування прискорюється у результаті підвищення температури на кінцевому етапі. Отримані за ступінчастим режимом епоксидні полімери мають розвинуту тривимірну сітчасту структуру, внаслідок чого для них характерна підвищена термостійкість та ударна в'язкість [10]. Ступінчасте або повільне охолодження затвердлених полімерів забезпечує значне зниження залишкових напружень у результаті їх релаксації і перегрупування надмолекулярних структур.

Дані дослідження стосуються процесів додаткового структурування епоксикомпозитів попередньо сформованих за нормальних умов і, відповідно, постає задача визначення впливу температур та тривалості витримки на фізико-механічні властивості епоксикомпозитів структурованих відразу після процесу поміщення композиції у форму.

Як вихідний матеріал використано епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84), що представляє собою високов'язку прозору рідину. Масова доля епоксидних груп складає 20,0-22,5%, летких речовин – 0,2-0,8%. Можливість тверднення цієї смоли без виділення побічних продуктів забезпечує незначну пористість і високу щільність матеріалів. Для тверднення епоксидних композицій застосовували поліетиленполіамін – ПЕПА (ТУ 6-02-594-70), який призначений для структурування епоксидних смол при кімнатній та знижених температурах в умовах підвищеної вологості.

Твердість матеріалу за методом Брінеля визначали за ГОСТ 1786-80. Дослідження проводили на зразках у формі бруска з гладкою поверхнею товщиною не менше 5 мм і шириною не менше 15 мм. При дослідженні стальну кульку діаметром 10 мм втискували в поверхню досліджуваного матеріалу з навантаженням 2,5 кН протягом 60 с.

Ударну в'язкість визначали за ГОСТ 4647-80. Зразки прямокутної форми з квадратним поперечним перерізом 10x10 мм і довжиною 60 мм піддавали динамічному навантаженню на маятниковому копрі з кутом зарядки 160°.

Ступінь тверднення матеріалів і покриттів визначали за вмістом гель-золь-фракції. Метод оснований на здатності частини матеріалу (плівки), не зв'язаної в полімерну сітку, вимиватися органічним розчинником в екстракторі Сокслета, який працював в автоматичному режимі [11]. Екстракцію зразків у формі пластин розміром 40x70 мм товщиною до 0,5 мм проводили в ацетоні протягом 8 год з наступним сушінням при температурі 120 °С до постійної маси.

Структурування епоксиолімерів без витримки за температури 18-22 °С умов та без охолодження між етапами нагрівання призводить до інтенсивного нагрівання поверхневих шарів композиції, в результаті чого відбувається вспінювання (рис. 1, а) та утворення пористої структури. Вирішення даної проблеми полягало у застосуванні стадії охолодження після етапу нагрівання, що дозволяло знизити надлишкову кількість теплової енергії в середині матеріалу та отримати епоксиолімери без дефектів структури (рис. 1, б).



Рис. 1. Загальний вигляд зразків епоксиполімерів без охолодження між циклами (а) та неповним охолодження (б)

Тверднення композицій на основі епоксиполімерів проведено за умови використання ступінчастого термічного нагрівання без витримки при досягненні максимальної температури на кожному етапі та без витримки на кожній стадії охолодження.

На першому етапі досліджено вплив швидкості нагрівання на механічні характеристики епоксиполімерів, структурування яких здійснено за 5 циклами (рис. 2).

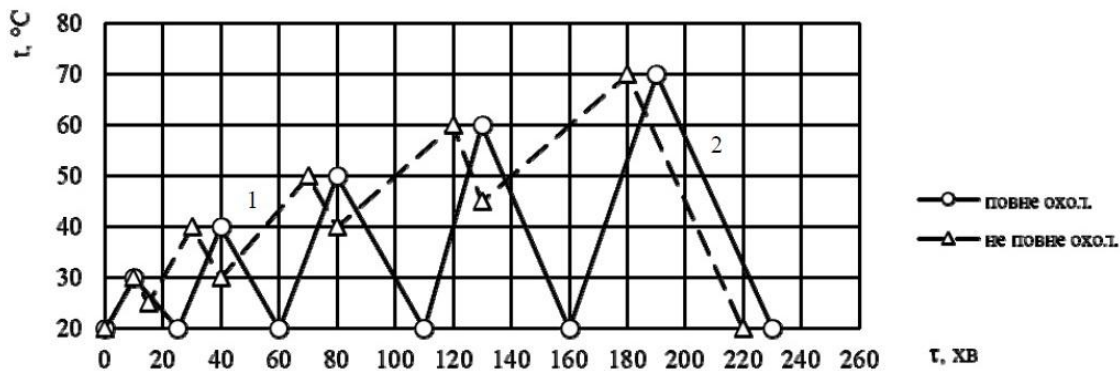


Рис. 2. Термограма процесу попередньої термічної обробки епоксиполімерів за 5-ти ступінчастим циклом нагрівання та охолодження

З метою скорочення загальної тривалості обробки епоксиполімерів у тепловому полі, що має практичну доцільність при розробці технологічного процесу формування виробів на виробництві, визначено наступні режими структурування епоксиполімерів за трьома (рис. 3) та двома (рис. 4) циклами термічної обробки з різними швидкостями нагрівання та способами охолодження.

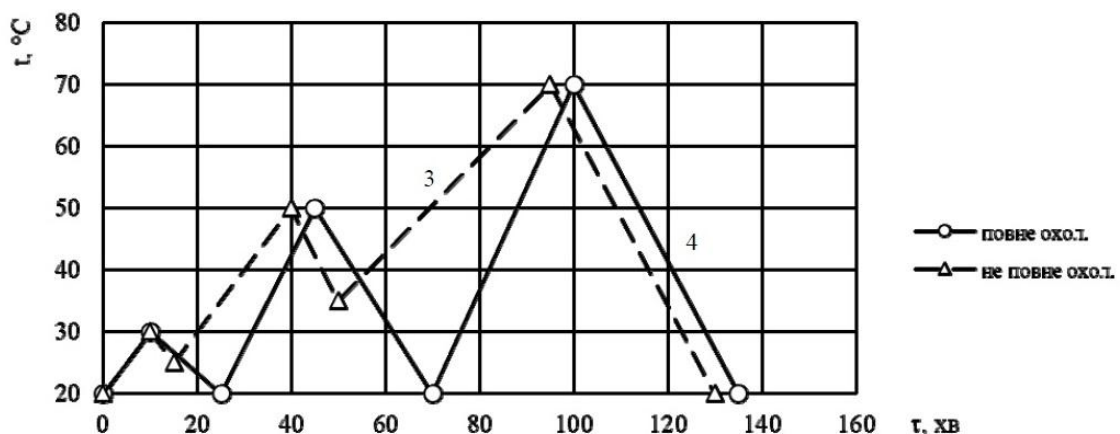


Рис. 3. Термограма процесу попередньої термічної обробки епоксиполімерів з 3-х ступінчастим циклом нагрівання та охолодження

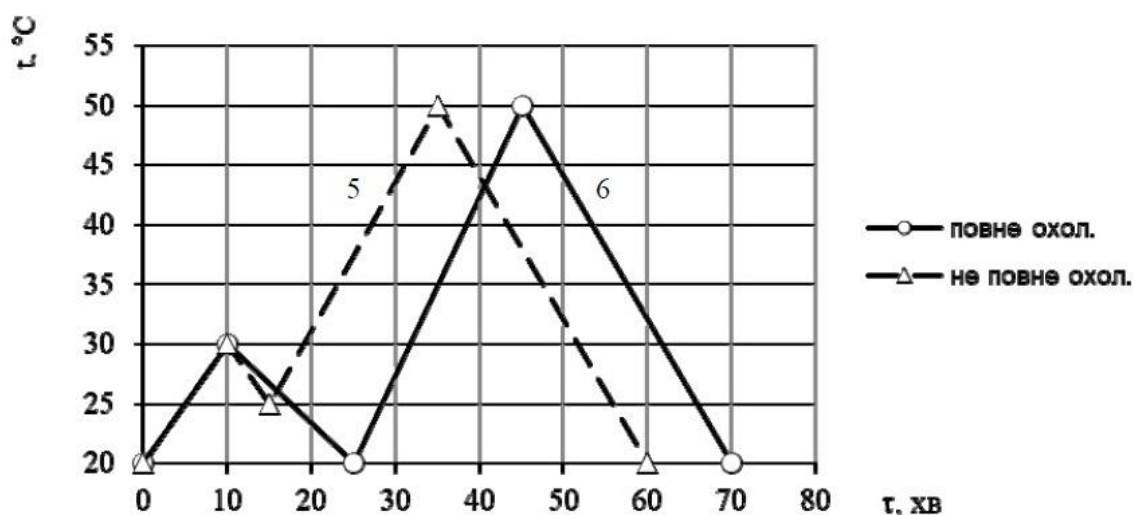


Рис. 4. Термограма процесу попередньої термічної обробки епоксиполімерів з 2-х ступінчатим циклом нагрівання та охолодження

Структурування епоксиполімерів з повним охолодженням до температури 18-22 °С призводить до зупинки релаксаційних процесів в полімерній сітці та відновлення інтенсивної рухливості сегментів макромолекул на наступному етапі нагрівання (рис. 5). Це спричиняє розвиток деструктивних процесів, що пов'язані з руйнуванням окремих зв'язків або утворенням мікротріщин. При цьому опір поверхневих шарів статичному навантаженню знижується, особливо при структуруванні за режимом № 2, оскільки тривалість процесу тверднення є нижчою порівняно з режимом № 1 і, відповідно, кількість вузлів звивання є меншою. Максимальні значення твердості отримано в результаті проведення термічної обробки за режимом № 3, де максимальна температура складала 50 °С, що забезпечує оптимальну кількість теплової енергії необхідної для структурування епоксиполімерів.

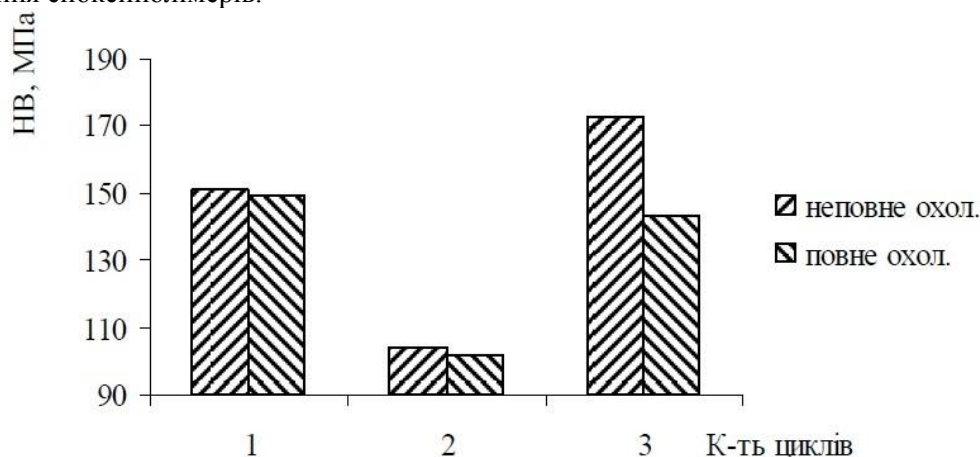


Рис. 5. Залежність твердості епоксиполімерів від режиму охолодження (неповне охолодження – режим 1, 3, 5), повне охолодження – 2, 4, 6) та кількості циклів: 1 – 5 циклів; 2 – 3 цикли; 3 – 2 цикли

Режими термічної обробки № 1 та № 2 не забезпечують підвищення ударної в'язкості епоксиполімерів, оскільки температура 70 °С на початковому етапі термічної обробки призводить до інтенсивного накопичення теплової енергії в об'ємі полімеру, яка через низьку теплопровідність не відводиться з системи і спричиняє появу дефектів у вигляді порожнин округлої форми різного діаметру. Стійкість до динамічних навантажень епоксиполімерів, структурованих за режимом № 2 дещо знижується, оскільки тривалість витримки є недостатньою для формування максимальної кількості вузлів зшивання.

Зростання ударної міцності на 30-40 % пов'язано з структуруванням епоксиполімерів за температури 50 °С, яка забезпечує більш рівномірне надходження теплової енергії від периферійних зон до центра зразка, в результаті чого формується структура без дефектів. Зниження напруженого стану відбувається за рахунок стадії охолодження, яка забезпечує

релаксацію залишкових напружень, оскільки знижується швидкість реакції утворення хімічних зв'язків та присутня достатня сегментна рухливість макромолекул епоксиполімеру.

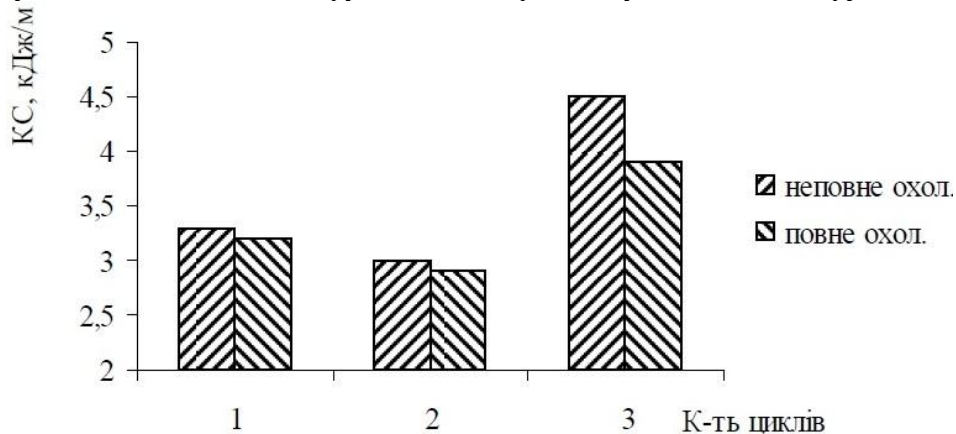


Рис. 6. Залежність ударної вязкості епоксиполімерів від режиму охолодження (неповне охолодження – режим 1, 3, 5), повне охолодження – 2, 4, 6) та кількості циклів: 1 – 5 циклів; 2 – 3 цикли; 3 – 2 цикли

Експериментально встановлено, що оптимальний режим попередньої термічної обробки епоксиполімерів складається з двох циклів поетапного нагрівання до температури 30 °С на першому етапі та 50 °С на другому етапі з охолодженням до температури 25 °С після першого етапу нагрівання. Підвищення механічних характеристик на 12-35 % відбувається через зниження температури нагрівання на початковому етапі термічної обробки, яка спричиняє інтенсивне структурування епоксиполімерів з нерівномірним розподілом хімічних зв'язків, що спричиняє появу концентраторів напружень у вигляді порожнин та тріщин. Застосування стадії охолодження між циклами нагрівання дозволяє знизити кількість теплової енергії та забезпечити більш рівномірний розподіл вузлів зшивання в епоксиполімерній матриці. Напружений стан в епоксиполімері можливо знизити завдяки неповному охолодженню епоксиполімеру, оскільки відбувається релаксація залишкових напружень в об'ємі полімеру при умові зниження інтенсивності теплового впливу.

В подальшому планується провести дослідження впливу витримки на кожному етапі нагрівання на формування структури та фізико-механічні характеристики епоксиполімерів та епоксикомпозитів.

Література.

1. Аскадский А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
2. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182 с.
3. Стухляк П. Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями / Стухляк П. Д., Букетов А. В., Добротвор І. Г. – Тернопіль: Збруч. – 2008. – 208 с.
4. Технология полимерных материалов / под. ред. В. К. Крыжановского. – СПб: Профессия, 2008.
5. Стухляк П.Д. Эпоксидные композиты для защитных покрытий. – Тернополь: Збруч, 1994. – 177 с.
6. Волосков Г.А., Липская В.А., Бабич Т.С., Солоницина В.А. Влияние режимов отвержения на механические свойства эпоксиполимеров // Пластические массы. – 1981. – №3. – С. 42-43.
7. Савчук П.П. Розробка композиційних антифрикційних матеріалів на основі епоксидних смол, неорганічних наповнювачів для динамічно навантажених вузлів тертя: Автореф. дис... к-та техн. наук: 05.02.01 – Тернопіль: ТДПУ, 1999. – 18 с.
8. Носков А.М., Новиков Н.И. Влияние режима отвержения эпоксидных олигомеров на их стойкость к окислительному термостарению // Пластические массы. – 1981. – №7. – С. 33.
9. Билым П.А., Попова Н.Г., Костыркина И.А., Печенко К.П. Структурно-механические свойства эпоксиполимера, отверженного в различных режимах // Пластические массы. – 1987. – №9. – С. 28-29.
10. Микитишин А.Г. Розробка технології та дослідження параметрів формування виробів з епоксинаповнених виробів: Автореф. дис... к-та техн. наук: 05.02.01 – Тернопіль: ТДТУ, 2002. – 20 с.
11. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1988. – 272 с.

Стаття надійшла до редакції 15.12.2018