

М.І. Шут, Т.Г. Січкара, П.М. Малежик

Дослідження кінетики тверднення епоксидного олігомера в магнітному полі

Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова,
вул. Пирогова, 9, 01601, Київ, Україна, E-mail: petko@i.ua

Проаналізовано вплив постійного магнітного поля (ПМП) на кінетику структуроутворення епоксидного олігомера ЕД-20. Дослідження проводилося акустичним методом. Одночасно з вивченням змін в структурі вивчалися пружні і в'язкопружні характеристики досліджуваного матеріалу. Встановлено, що на температурній залежності механічних втрат в зразках орієнтованих поперек ПМП температура склування зміщується в область вищих температур в порівнянні із зразками робочим та орієнтованим вздовж ПМП. Розраховане значення коефіцієнта орієнтації досягає величини $\gamma = 0,34$.

Ключові слова: епоксидний олігомер, кінетика полімеризації, магнітне поле, акустичні методи, структура.

Стаття постуила до редакції 14.12.2010; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Експериментальні дослідження впливу магнітного поля на структуру і властивості полімерів свідчать про перспективність використання постійного магнітного поля (ПМП) для впливу на фізико-механічні властивості полімерів і композиційних матеріалів на їх основі [1-3]. Проте взаємодія ПМП із елементами надмолекулярної структури в епоксидних полімерах на стадії тверднення досліджена недостатньо.

I. Об'єкт і методи дослідження

Досліджувалася зміна в часі структури полімера на стадії полімеризації епоксидного олігомера ЕД-20 (100 в.ч.) + поліетилеполіамін (10 в.ч.) + дибутилфталат (5 в.ч.) в постійному магнітному полі. Для вивчення орієнтації надмолекулярної структури полімера під час тверднення в ПМП використовувався акустичний метод [4]. Температурні залежності модуля пружності E та тангенса кута механічних втрат $\text{tg}\delta$ вивчалися методом вимушених коливань на частоті 120 – 80 Гц. Зауважимо, що існують також інші методи визначення орієнтації в полімерах, такі як оптичний та рентгенівський. В даному дослідженні нами одночасно з вивченням змін в структурі, вивчалися пружні та в'язкопружні характеристики отриманого матеріалу. Переваги акустичного методу в тому, що він має високу роздільну здатність. Важливим є також те, що акустичний метод дає можливість

досліджувати надмолекулярну організацію структури орієнтованих полімерів.

Відомо, що до основних параметрів, які характеризують орієнтацію сегментів макромолекул в полімерах відноситься середній кут розорієнтації θ і коефіцієнт орієнтації γ (чинник орієнтації по Гермаксу) [4].

$$\gamma = \frac{1}{2}(3\overline{\cos^2\theta} - 1) \quad (1)$$

де в повністю орієнтованому зразку $\theta = 0$ і $\gamma = 1$, в ізотропному $\overline{\cos^2\theta} = \frac{1}{2}$ і $\gamma = 0$.

Використаємо співвідношення, що описують релаксаційний процес і встановимо зв'язок між коефіцієнтом орієнтації γ і швидкістю поширення ультразвуку V_c , а також коефіцієнтом поглинання поздовжніх хвиль. Відомо [5], що релаксаційний процес можна описати рівнянням

$$L(\tau) = \bar{\gamma}L_1(\tau) + (1 - \bar{\gamma})L_2(\tau) \quad (2)$$

де $L_1(\tau)$ і $L_2(\tau)$ - щільність спектра часів запізнення в повністю орієнтованому і ізотропному зразку одного і того ж полімера.

Як в орієнтованому, так і в ізотропному кристалічному полімері існують аморфні області. Далі подамо $L_1(\tau)$ і $L_2(\tau)$ у вигляді суперпозиції релаксаційних процесів в аморфних і кристалічних областях.

$$L(\tau) = \bar{\gamma} \left[\chi_1 L_{11}(\tau) + (1 - \chi_1) L_{12}(\tau) \right] + (1 - \bar{\gamma}) \left[\chi_2 L_{21}(\tau) + (1 - \chi_2) L_{22}(\tau) \right] \quad (3)$$

де χ_1 і χ_2 – міра кристалічності в повністю орієнтованому і ізотропному полімерах; $L_{11}(t)$ і $L_{12}(t)$ – щільності спектрів часів запізнення в кристалічних і поліморфних областях повністю орієнтованого полімера; $L_{21}(t)$ і $L_{22}(t)$ – щільності спектрів часів запізнення в кристалічних і аморфних областях ізотропного полімера.

Вираз для швидкості і коефіцієнта затухання звука запишемо у вигляді [5]:

$$\frac{1}{\rho V^2} = \bar{\gamma} \left(\frac{\chi_1}{\rho_{11} V_{11}^2} + \frac{1 - \chi_1}{\rho_{12} V_{12}^2} \right) + (1 - \bar{\gamma}) \left(\frac{\chi_2}{\rho_{21} V_{21}^2} + \frac{1 - \chi_2}{\rho_{22} V_{22}^2} \right) \quad (5)$$

$$\frac{A}{\rho V^2} = \bar{\gamma} \left[\frac{\chi_1 A_{11}}{\rho_{11} V_{11}^2} + \frac{(1 - \chi_1) A_{12}}{\rho_{12} V_{12}^2} \right] + (1 - \bar{\gamma}) \left[\frac{\chi_2 A_{21}}{\rho_{21} V_{21}^2} + \frac{(1 - \chi_2) A_{22}}{\rho_{22} V_{22}^2} \right] \quad (6)$$

При отриманні формул (5) і (6) припускалося, що незалежна від частоти податливість J_{ij} пов'язана з мірою орієнтації γ і мірою кристалічності χ співвідношенням типу (3). Величини V_{ij} і A_{ij} визначалися формулами типу

$$\frac{1}{\rho_{ij} V_{ij}^2} = \frac{1}{E_{ij}^2} + \int_0^\infty \frac{L_{ij}(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \rho_{ij} V_{ij} \int_0^\infty \frac{L_{ij}(\tau) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (7)$$

Вважаючи, що $\chi_1 = \chi_2 = 0$ із формули (6) одержимо

$$\frac{1}{\rho V^2} = \frac{\bar{\gamma}}{\rho_{12} V_{12}^2} + \frac{1 - \bar{\gamma}}{\rho_{22} V_{22}^2} \quad (8)$$

Очевидно, що $V_{12} > V_{22}$. При цій умові із (6) маємо:

$$\frac{1}{\rho V^2} = \frac{1 - \bar{\gamma}}{\rho_{12} V_{22}^2}$$

Звідси, якщо припустити, що в першому наближенні $r_{22} \gg r$, то зв'язок між γ і швидкістю поширення поздовжніх хвиль V можна записати у вигляді співвідношень:

$$\gamma = 1 - \frac{\rho_{22} V_{22}^2}{\rho V^2}; \quad \cos^2 \theta = 1 - \frac{2V_{22}^2 \rho_{22}}{3V^2 \rho} \quad (9)$$

II. Результати експерименту та їх обговорення

Компаунд епоксидного олігомера заливали у дві

$$\frac{1}{V_t^2} = \frac{1}{V_{\infty t}^2} + \rho \int_0^\infty \frac{L(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\frac{\gamma \lambda}{2\pi} = \frac{1}{2} \rho V^2 \int_0^\infty \frac{L(\tau) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (4)$$

Тут $A = \frac{\gamma \lambda}{2\pi}$; V – швидкість звука, що відповідає умові $\omega \tau_j \geq 1$

Підставивши вираз (1) в (2) і (3) одержимо співвідношення зв'язку параметрів χ і γ з коефіцієнтом затухання A і швидкістю звуку V

фторопластові форми розмірами $50 \times 50 \times 50$ мм³. Для видалення пухирців повітря обидва зразки витримували 30 хвилин у вакуумній термошафі при температурі 323 К, потім робочий зразок розміщували у полі потужного постійного магніту радіоспектрометра РЭ-1351. Робоча напруженість ПМП ($H = 1,5 \cdot 10^5$ А/м) вибиралася за умов максимальної його дії на процеси формування структури з урахуванням попередніх досліджень [2, 3].

Насамперед важливо було дослідити кінетику процесу тверднення вибраної композиції для зразків заполімеризованих як в магнітному полі, так і контрольних. Контрольний зразок за однакових температурних умов полімеризували без магнітного поля. В процесі полімеризації в обох зразках вимірювали швидкість поширення ультразвукових хвиль на частоті $f = 150$ кГц: в робочому – вздовж силових ліній ПМП і перпендикулярному до них напрямку, в контрольному зразку – у двох взаємоперпендикулярних напрямках.

З рис. 1 видно, що зміна швидкості поширення поздовжніх хвиль V є максимальною в межах від 2 годин до 4 годин полімеризації. Отримані результати показали, що спостерігається відмінність в просторовій орієнтації надмолекулярної структури, тобто існує залежність густоти зшивання сітки по відношенню до орієнтації силових ліній зовнішнього магнітного поля. Про це свідчить чітко виражена анізотропія пружних властивостей (рис. 1). Розрахована нами ступінь анізотропії олігомера рівна 1,69.

На повністю затверджених зразках методом вимушених резонансних коливань консольно закріпленого стержня [6, 7] досліджувалися температурні залежності дійсної частини E' комплексного модуля пружності, а також тангенса

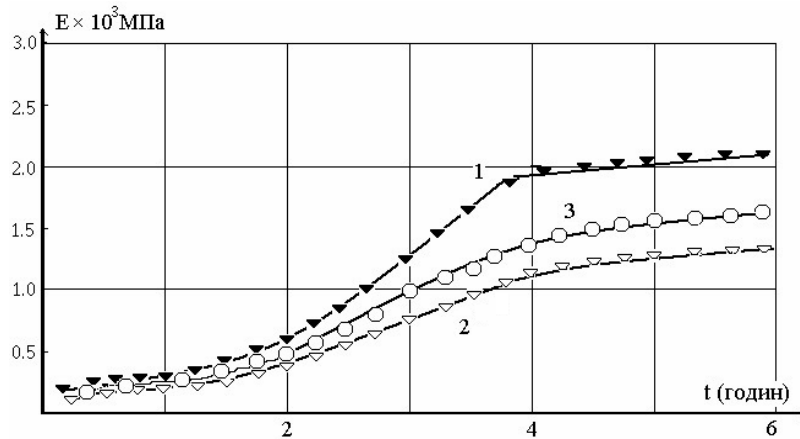


Рис. 1. Залежність модуля пружності епоксидної композиції від часу отвердження в постійному магнітному полі (1 – вимірювання проводились поперек ліній індукції ПМП; 3 – контрольний зразок, що затверджувався без дії магнітного поля; 2 – вздовж ліній індукції поля)

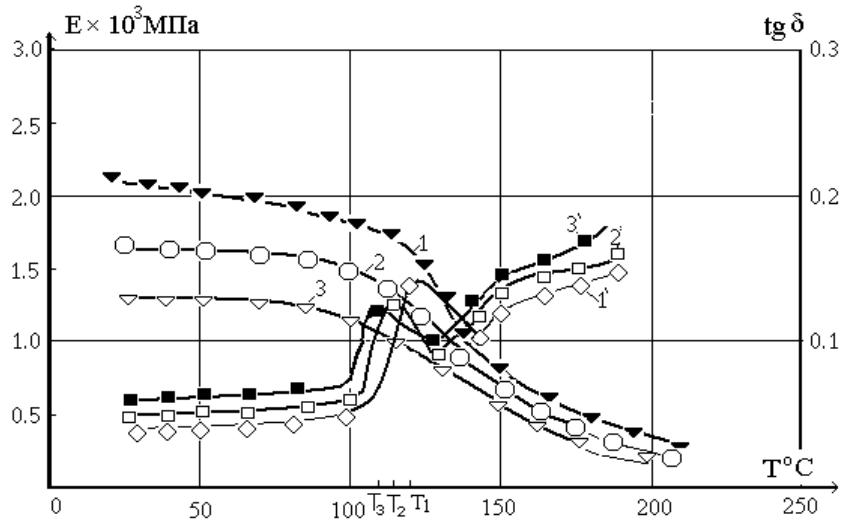


Рис. 2. Температурні залежності модуля пружності (1, 2, 3) та тангенса кута механічних втрат (1', 2', 3') зразків (1, 1' – вимірювання проводились поперек ліній індукції ПМП; 2, 2' – вздовж ліній індукції поля; 3, 3' – контрольний зразок, що затверджувався без дії магнітного поля)

кута механічних втрат $tg \delta$ в інтервалі температур від 20 до 220 °С на двох фіксованих частотах, які відрізнялися між собою в 6 разів. В даному методі здійснюється вимірювання амплітуди коливань вільного кінця досліджуваного зразка при зміні частоти змушуючої сили, що прикладається до іншого закріпленого кінця. Резонансна частота і ширина резонансної кривої дає можливість розрахувати дійсну частину комплексного модуля Юнга E' , тангенс кута механічних втрат та низькотемпературну швидкість звуку V за відомими [4] формулами. В нашій роботі при зміні температури від 20 до 220 °С основна резонансна частота змінювалася від $f_r = 360$ Гц до $f_r = 60$ Гц. Відомо, що зміна резонансної частоти в даному випадку є наслідком змін властивостей матеріалу і забезпечує високу дозвільну здатність резонансного амплітудного методу. Відносна похибка складала: $E' \sim 4\%$, $V \sim 2\%$, $tg \delta \sim 5\%$. Термостатування за заданими точками здійснювалося в усьому інтервалі температур з точністю ± 1 °С.

Найбільший інтерес являють собою результати, отримані в області переходу із склоподібного у високоеластичний стан. На рис. 2. криві 3 і 3' отримані на зразках із контрольної заливки і характеризують залежність $E'(T)$ та $tg\delta(T)$. Для робочих зразків, орієнтованих поперек магнітного поля, побудовані відповідні криві 1 і 1', а для зразків орієнтованих вздовж ПМП – 2 і 2'.

Відмітимо, що на температурних залежностях механічних втрат $tg\delta(T)$ для робочих зразків, орієнтованих поперек магнітного поля (рис. 2), температура склування зміщується в область вищих температур (130 °С) у порівнянні з зразками: робочим (120 °С) та орієнтованим вздовж ПМП (115 °С).

Найінтенсивніший максимум механічних втрат при 130 °С для зразків орієнтованих поперек магнітного поля ($f_r = 200$ Гц) є несиметричним. Цей факт дає підстави вважати, що в даній температурній області мають місце декілька релаксаційних процесів. Очевидно, що в даній температурній області є кілька форм упорядкованості. Молекулярна

рухливість мікроброунівського типу може виникнути спочатку в менше впорядкованих областях епоксидного полімеру. При подальшому підвищенні температури створюються умови для «розморожування» сегментальної рухливості у більш впорядкованих областях епоксидного полімера. Проте, на відповідних залежностях $tg\delta(T)$ зразків, орієнтованого вздовж поля та контрольного таких змін у релаксаційних максимумах не спостерігається.

Процес повного затвердження композиції за даними динамічного механічного методу дослідження завершується при полімеризації протягом 20 годин. У той же час за даними ІК-спектроскопії важко виявити момент повного завершення реакції, оскільки смуги, які відповідають коливанням епоксидних груп, стають слабкими за інтенсивністю і виділення їх із загального спектру є досить складною процедурою (особливо при зменшенні вмісту епоксидних груп до 10 % та нижче) [8].

Висновки

Розрахунок коефіцієнта орієнтації за формулою (9) показав, що його значення для зразків

орієнтованих поперек силових ліній напруженості магнітного поля досягає величини $\gamma = 0,34$. Цим обумовлена відчутна анізотропія пружних і в'язкопружних характеристик зразків епоксидного олігомера отвердженого в ПМП (1,69).

Показано, що в'язкопружна поведінка епоксидного олігомера є достатньо чутливим індикатором, що вказує на зміну в характері надмолекулярної організації при дії постійного магнітного поля.

Результати дослідження вказують на можливість використання ПМП як модифікуючого засобу при його дії на структуроутворення епоксидних полімерів.

Робота виконана за підтримки УНТЦ.

Шут М.І. - завідувач кафедрою загальної та прикладної фізики, доктор фізико-математичних наук, професор, академік НАПН України; \ **Січкарь Т.Г.** - доцент кафедри загальної та прикладної фізики, кандидат фізико-математичних наук; **Малежик П.М.** - аспірант кафедри загальної та прикладної фізики.

- [1] Т.А. Man'ko, E.A. Dzhur, F.P. Sanin, I.M. Ermolaev. *Mehanika kompozitnyh materialov* 37(2), 275 (2001).
- [2] N.M. Zazimko, M.I. Shut, T.G. Sichkar, P.M. Malezhik. *Fizika kondensovanih visokomolekuljarnih sistem. Naukovi zapiski Rivnensk'ogo derzhavnogo humanitarnogo universitetu* 12, 86 (2007).
- [3] N.M. Zazimko, M.I. Shut. *Naukovi zapiski NPU im. M.P.Dragomanova, fiziko-matematichni nauki* 4, 3 (2003).
- [4] I.I. Perepechko. *Akusticheskie metody issledovanija polimerov* (Himija, Moskva, 1972).
- [5] G.M. Bartenev, Ju.V. Zelenev. *Fizika i mehanika polimerov* (Vysshaja shkola, Moskva, 1983).
- [6] N.I. Shut, T.G. Sichkar', O.L. Lopes, V.P. Dushhenko. *Plastichesk.massy* 4, 34 (1987).
- [7] N.I. Shut. *Teplomasperenos i relaksacionnye processy v polimerah i kompozicijah na ih osnove* (KGPI, Kiev, 1988).
- [8] T.B. Kimstach, S.V. Tihomirov. *Plasticheskie massy* 3, 34 (2007).

M.I. Shut, T.G. Sichkar, P.M. Malezhyk

The Investigation of the Kinetics of Curing of Epoxy Oligomer in Magnetic Field

M.P. Dragomanov National Pedagogical University, 01601, Kyiv, Ukraine, E-mai:petko@i.ua

The influence of a constant magnetic field (CMF) on a kinetics of formation of structure of an epoxy oligomer ED-20 is analysed. The investigation was held by an acoustic method. The elastic and viscoelastic characteristics were investigated simultaneously with analysis of a changes in structure. It is established, that on temperature relation of mechanical losses in samples oriented crosswise CMF the glass transition displaces in area of higher temperatures in comparison with the working sample and the sample oriented lengthways CMF. The calculated value of orientation factor of reaches the size $\gamma = 0,34$.