

УДК 678.7:536.4

С.Е.СЕЛИВАНОВ, д-р техн. наук, С.Н.ТРИГУБ, канд. техн. наук
Херсонская государственная морская академия

МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТЕПЛОВЫМ ПОТОКОМ

В работе проведены экспериментальные исследования по влиянию теплового излучения (от лампы накаливания) на эпоксидный полимерный материал, обсуждены полученные результаты исследований. С целью изучения механизма реакции в сшитой эпоксидной матрице провели анализ полученных ИК-спектров до облучения тепловым потоком и после.

У роботі проведні експериментальні дослідження із впливу теплового випромінювання (від лампи розжарювання) на епоксидний полімерний матеріал, обговорені отримані результати досліджень. З метою вивчення механізму реакції в зшитій епоксидної матриці провели аналіз отриманих ІК-спектрів до опромінення тепловим потоком і після.

Experimental researches of heat radiation influence (from incandescent lamp) on epoxy polymeric material were held and obtained results were discussed in the work. In order to study reaction mechanism in cross-linked epoxy matrix analysis of received infra-red spectrums before radiation by the heat flow and after was held.

Ключевые слова: физическая модификация, эпоксиаминная композиция, полимерный материал, тепловой поток, лампа накаливания, ИК-спектры.

Несмотря на большое количество работ в отечественной и зарубежной практике по повышению эксплуатационной надежности и снижению пожарной безопасности полимеров и на сегодня актуальным является изыскание различных путей, направленных на положительное изменение их физических свойств под влиянием физических явлений, т.е. путем физической модификации.

Физическая, или структурная, модификация – это направленное изменение физических свойств полимеров, осуществляемое преобразованием их надмолекулярной структуры под влиянием физических влияний. Химическое строение молекул при физической модификации не изменяется.

Физическую модификацию полимерного материала можно осуществлять при обработке (облучении) готового материала до или во время его использования в определенных условиях.

К современной физической модификации полимерных материалов относятся термическая обработка, плазменная, лазерная и другие виды электромагнитной обработки.

В данной работе проведены экспериментальные исследования по влиянию теплового излучения от лампы накаливания на эпоксидный

полімерний матеріал і обговорені отримані результати досліджень.

Відзначимо, що світ і теплове випромінювання мають однакову природу, між ними багато спільного.

З фізики відомо, що процес взаємодії світла, йдущого від лампи нагрівання, з поверхнею твердого непрозорого тіла відбувається наступним чином: світлова хвиля, падаюча на поверхню, взаємодіє з електронами, викликаючи їх коливання. Змушені коливання електронів призводять до виникнення відбитої хвилі. Якщо електрони в твердому тілі повністю вільні, то випромінювання повністю відбивається, поглинання відсутнє. Якщо електрони частково зв'язані, то частина енергії падаючої хвилі передається твердому тілу, викликаючи його нагрівання. Весь процес взаємодії світла з електронами зазвичай розгортається в тонкому поверхневому шарі, так що часто можна говорити про взаємодію світла з поверхнею твердого тіла.

На рис. 1 представлена схема установки для теплового випромінювання зразка полімерного матеріалу.

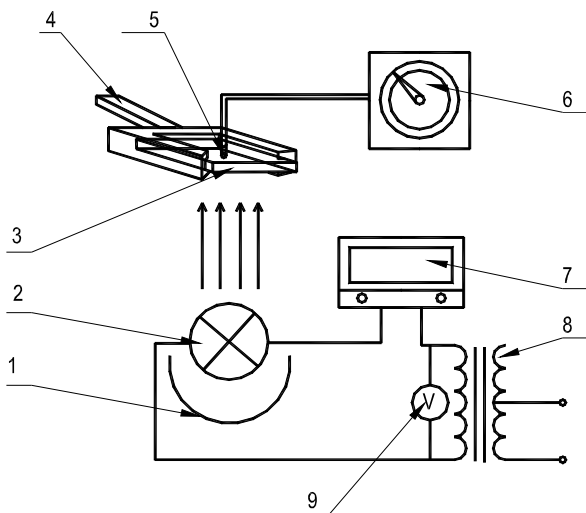


Рис. 1 – Схема експериментальної установки по тепловому випромінюванню полімерів:

- 1 – відбивач;
- 2 – тепловий джерело;
- 3 – зразок;
- 4 – держатель зразка;
- 5 – термопреобразователь;
- 6 – електронний потенціометр;
- 7 – секундомер;
- 8 – автотрансформатор;
- 9 – вольтметр

Методика проведення дослідження заключалася в тому, що на зразок полімера в вигляді тонкого зразка (3), закріпленого в держа-

теле (4) от лампы накаливания (2) с отражателем (1) падает П-образный лучевой поток света, с определенной регулируемой плотностью мощности на поверхности материала с помощью автотрансформатора (8) и вольтметра (9). Как только включается источник света, и лучевой поток попадает на подвешенный с помощью держателя образец, происходит отсчет времени воздействия потока на образец с помощью электронного счетчика времени (7).

Температура на поверхности образца измеряется ХА₆₈ – преобразователем (5) подключенного к электронному потенциометру (6). Спай преобразователя помещается в центре поверхности образца.

Для экспериментального исследования выбрали отвержденный эпоксидный полимерный материал (считая эпоксиаминная композиция ЭД-20 + ПЭПА).

Температуру на поверхности образца устанавливали такой, чтобы она превышала температуру стеклования эпоксидной смолы на 20 град (температура стеклования диановой смолы – 453 К), в течение 2 часов.

Эксперименты показали, что после истечения времени облучения изменилась окраска поверхности образца. Очевидно, изменение цвета связано с изменением строения полимерной сетки после облучения.

Эксперименты показали, что после истечения времени облучения изменилась окраска поверхности образца. Изменение окраски – цветности впервые попытался связать со строением молекул О. Витт. По его выдвинутой хромофорно-ауксохромной теории все окрашенные органические вещества содержат хромофорные группы, вызывающие появление цвета. Окрашенные соединения, содержащие хромофоры, были названы хромогенами. Эти соединения еще не являются красителями, т. к. обладают неинтенсивной окраской. Для превращения хромогена в краситель в его молекулу необходимо ввести ауксохромные группы, или ауксохромы – усилители цветности (от греч. слова «ауксо» – увеличиваю). К ауксохромам относятся группы: гидрокси-(–ОН), амино-(–NH₂), меркапто-(–SH) и др.

Объяснимость цветности органических соединений заключается в том, что сложный белый свет, падающий на тело, претерпевает частичное поглощение (абсорбируется телом). Если абсорбируется один из видимых лучей спектра, то тело будет окрашено в дополнительный к нему цвет, а в спектре на месте поглощенного луча будет темная полоса. В огромном большинстве случаев в состав исходных соединений красящих веществ входят различные группы с двойной связью, например: этиленовая группа –CH = CH–, карбонильная групп > C = O, карбамидная группа > C = N–, азогруппа –N = N–, хиноидная и др. Хиноидная теория цветности, созданная Армстронгом и Нецким, объясняет

появление окраски перегруппировкой ароматического (бензоидного) ядра в хиноидное [1].

При экстрагировании термообработанных матриц различными растворителями хромофорные продукты не вымываются из материала, ни на какой стадии термообработки и, следовательно, являются модифицированными фрагментами сетки, а не низкомолекулярными продуктами ее деструкции, так как низкомолекулярные хинониминные соединения (предполагаемые хромофоры) в используемых растворителях растворимы, а эпоксиаминный полимер набухает.

С целью исследования механизма реакций, процессов структурообразования в сшитой эпоксиаминной композиции провели анализ полученных ИК-спектров до облучения тепловым потоком и после. Для этого использовали метод ИК-Фурье на спектрометре IRAffinity-1 (Shimadzu, Япония, выпуск 2011 г.) в области частот $200 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$.

Инфракрасный спектрометр с Фурье-преобразованием позволяет проводить измерение ИК-спектров путем Фурье-преобразования интерферограмм.

Общий вид ИК-Фурье спектрометра представлен на рис. 2, визуальная принципиальная схема работы на рис. 3.



Рис. 2 – Общий вид ИК-Фурье спектрометра IRAffinity-1

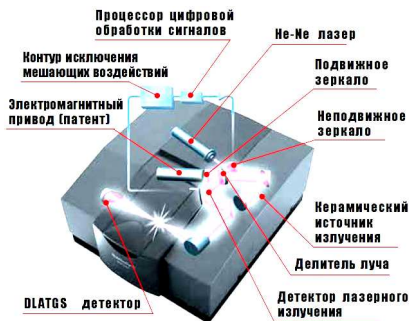


Рис. 3 – Визуальная принципиальная схема работы ИК-Фурье спектрометра

ИК-спектр образца сшитого эпоксидного полимера (сшитый полимер – это полимер, построенный из макромолекул, образующих трехмерную сетчатую структуру) до облучения тепловым потоком представлен на рис. 4.

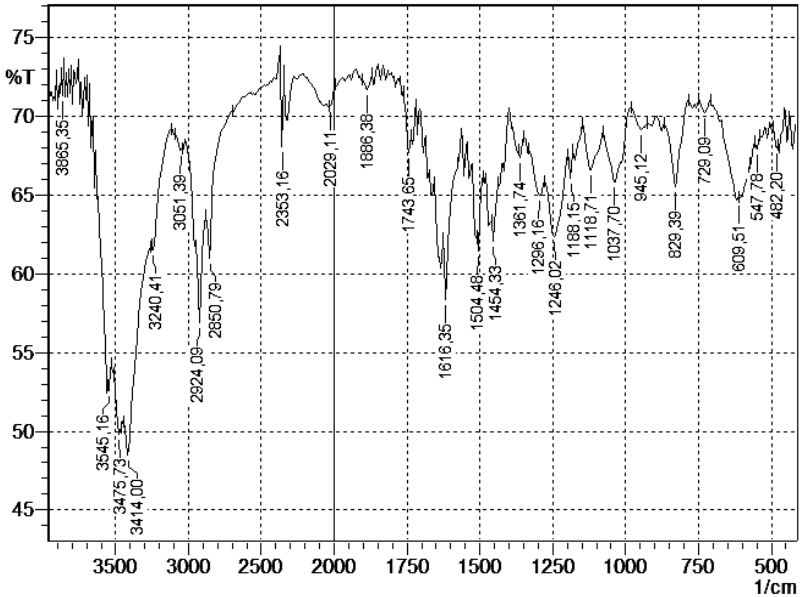


Рис. 4 –ИК-спектр образца эпоксидного полимера

Суть проведенных исследований состояла в том, что при прохождении инфракрасного света через образец полимера некоторые полосы при определенных частотах поглощаются, тогда, как другие пропускаются. Наблюдаемые при поглощении инфракрасного света переходы связаны с колебательными изменениями в молекуле. Разные связи, содержащиеся в полимере (C–C, C = C, C–O, O–H, N–H и т.д.), имеют различные частоты колебаний. Присутствие этих связей в полимерах можно определить путем идентификации характеристических частот как полос поглощения в инфракрасном спектре. Расшифровывали ИК-спектры по методикам, описанным в работах [2-4]. При расшифровке спектров учитывали химический состав макромолекул эпоксидного олигомера ЕД-20 и отвердителя ПЭПА.

Количественный анализ ИК-спектров проводится с учетом значения оптической плотности, полос поглощения по закону Бугера – Ламберта – Бера.

Как видно из рис.2 ИК-спектр полимера состоит из большого числа полос поглощения. Каждая полоса в спектре охарактеризована положением, интенсивностью, шириной и типом поляризации. Полосы поглощения качественно делят на сильные, средние и слабые в зависимости от высоты полосы в максимуме поглощения. Форма контура полосы поглощения связана с ее шириной. Ширину полосы можно измерять на уровне половины высоты ее в максимуме, при условии, что спектр изображен в шкале оптических плотностей D .

Полосы поглощения по оптической плотности делятся на три группы:

- $D \leq 10$ % – полосы слабой интенсивности;
- $10\% < D < 30$ % – полосы средней интенсивности;
- $D \geq 30$ % – полосы сильной интенсивности.

ИК-спектр эпоксидного полимера показал существования широкого спектра полос поглощения, которые характеризуют валентные, маятниковые и деформационные колебания боковых групп и сегментов макромолекул.

Для анализа ИК-спектра до облучения обратим внимание на полосы поглощения в области волновых чисел от $\nu = 482,20$ см^{-1} до $1118,70$ см^{-1} .

Полосы поглощения при волновых числах $\nu = 482,20$ см^{-1} и $\nu = 547,78$ см^{-1} соответствуют маятниковым колебаниям $-\text{CH}$ -групп и валентным $-\text{CH}_2$ -групп. Полоса поглощения при волновом числе $\nu = 609,51$ см^{-1} характеризует маятниковые колебания $-\text{CH}$ - и алкильной $\text{C}-\text{CH}_2$ -групп. Полосы поглощения при волновых числах $\nu = 729,09$ см^{-1} и $\nu = 829,39$ см^{-1} характерны для $-\text{NH}$ - и $-\text{CH}$ -групп, а полосы поглощения при волновых числах $\nu = 945,12$ см^{-1} ; $\nu = 1037,70$ см^{-1} ; $\nu = 1118,71$ см^{-1} характерны для $-\text{C}-\text{C}$ -; $-\text{C}-\text{N}$ -; $-\text{C}-\text{O}$ -групп, а также наличия аминогрупп $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ -. Кроме того, полоса поглощения при волновом числе $\nu = 945,12$ см^{-1} соответствует согласно оптической плотности D полосе слабой интенсивности ($D = 1,8$ %), а полуширина пика $b = 9,9$ см^{-1} . Полоса поглощения при волновом числе $\nu = 1037,70$ см^{-1} соответствует $D = 24,7$ % – полосе средней интенсивности, $b = 19,7$ см^{-1} . Полоса поглощения при волновом числе $\nu = 1118,71$ см^{-1} соответствует $D = 20,3$ % – полосе средней интенсивности, $b = 17,1$ см^{-1} .

После теплового (лампой накаливания) полимерного материала, с той же композицией, также получили ИК-спектр и провели анализ полученного ИК-спектра (рис. 5).

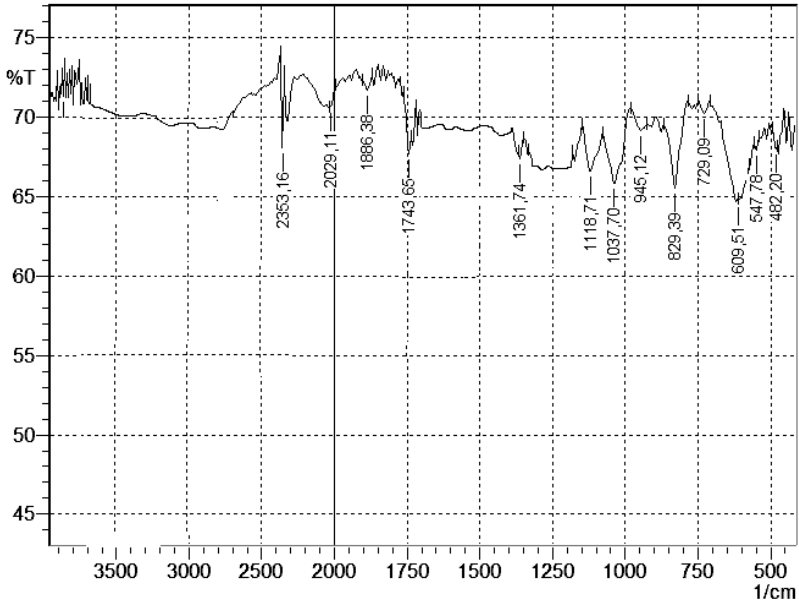


Рис. 5 – ИК-спектр образца эпоксидного полимера с матрицей ЭД-20 + ПЭПА после теплового облучения (лампой накаливания) в течение 5 часов

Сопоставление ИК-спектров образца как необлученного, так и подвергнутого тепловому облучению показало, что выявленные полосы поглощения до и после облучения в области волновых чисел от $\nu = 482,20 \text{ см}^{-1}$ до $1118,70 \text{ см}^{-1}$ являются идентичными, однако после облучения они характеризуются несущественным уменьшением оптической плотности D %, при этом полуширина $b \text{ см}^{-1}$ остается неизменной.

Необходимо обратить внимание на полосы поглощения в диапазоне волновых чисел от $\nu = 1361,74 \text{ см}^{-1}$ до $\nu = 1743,45 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 2353,16 \text{ см}^{-1}$ до $\nu = 3865,35 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1). После облучения в диапазоне от $\nu = 1361,74 \text{ см}^{-1}$ до $\nu = 1743,45 \text{ см}^{-1}$ отсутствуют промежуточные полосы поглощения: $\nu = 1454,33 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 1504,48 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 1616,35 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о сшивки двойных связей $-\text{C} = \text{C}-$, $-\text{C} = \text{N}-$, $-\text{C} = \text{O}-$ групп. Также, анализируя полученный спектр после облучения в диапазоне полосы поглощения от $\nu = 2353,16 \text{ см}^{-1}$ до $\nu = 3865,35 \text{ см}^{-1}$ видим отсутствие промежуточных полос поглощения $\nu = 2850,78 \text{ см}^{-1}$; $\nu = 2924,09 \text{ см}^{-1}$; $\nu = 3051,39 \text{ см}^{-1}$; $\nu = 3240,41 \text{ см}^{-1}$; $\nu = 3414,00 \text{ см}^{-1}$; $\nu = 3475,73 \text{ см}^{-1}$; $\nu = 3545,16 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о сшивки $-\text{CH}-$ и водородных $-\text{OH}-$ групп.

Итак, ИК-спектральный анализ позволил показать влияние облучения на процессы структурообразования, на дополнительную сшивку полимерного материала после облучения и, как следствие, изменение оптической плотности твердого вещества. В этом случае можно утверждать, что в матрице образуется накопление хиноидных структур, проявляющиеся как хромофоры (наблюдались глубокие изменения окраски образца в процессе тепловой модификации). Наиболее вероятным путем образования хромофорных фрагментов сетки, видимо, является окисление ароматического ядра амина с образованием хинониминной структуры.

Таким образом, термооблучение отвержденных эпоксиаминных матриц в интервале 160 – 205°C в течение 2 часов приводит к накоплению в матрице хиноидных структур, проявляющихся как хромофоры (хромофоры (от греч. *chromos* – цвет + *phero* – несу) – ненасыщенные группы атомов, вызывающие появление окраски).

Наиболее вероятным путем образования хромофорных фрагментов сетки, видимо, является окисление ароматического ядра амина с образованием хинониминной структуры.

Накопление хиноидных структур в процессе теплового (лампы накаливания) облучения происходило преимущественно в поверхностном слое материала, а не в его объеме.

Следовательно, тепловое (лампой накаливания) облучение полимера следует считать не объемной, а поверхностной модификацией.

Термооблучение приводит к уменьшению числа непрореагировавших функциональных групп в полимерном материале вследствие доотверждения полимера, увеличивается глубина отверждения, вследствие чего формируется материал с повышенными показателями физико-механических и теплофизических свойств.

1. Штерн Э. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии / Э. Штерн, К. Тиммонс. – М.: Мир, 1974. – 296 с.

2. Рабек Я.Р. Экспериментальные методы в химии полимеров / Я.Р. Рабек; пер. с англ. под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1983. – Ч. 1. – 384 с.

3. Вербицкая Н.А. Влияние комплексных соединений рения (R), молибдена (V) с макроциклическими лигандами на процессы структурообразования эпоксиполиуретанового связующего / Н.А. Вербицкая // Пластические массы. – 2001. – № 7. – С. 10-14.

4. Семенович Г.Н. ИК и ЯМР-спектроскопия полимеров. Справочник по физической химии полимеров / Г.Н. Семенович, Т.С. Храмова. – К.: Техника, 1985. – Т. 3. – 284 с.

Получено 17.12.2013