

УДК 678.5/6:677.4:538.12

## ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

Студцов В.Н., Черемухина И.В.

ФГБОУ ВО «Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.», Энгельс, e-mail: eti@techn.sstu.ru

Переходные слои (ПС) формируются в результате физического и химического взаимодействия между связующим и наполнителем в армированных материалах. Структура и свойства переходных слоёв зависят от фазы связующего и от фазы наполнителя. Сформованные переходные слои существенно влияют на свойства полимерного композиционного материала (ПКМ). Отсюда следует большое практическое значение расчёта характеристик переходных слоёв, очень важно изучение кинетики отверждения наполненных систем. Широко известно влияние дисперсных наполнителей (например, активных наполнителей в технологии резин) и волоконистых наполнителей (волокна ускоряют или замедляют отверждение связующего при производстве ПКМ наполненных волокнами) на скорость физических и химических процессов в связующем. Степень превращения исходной олигомерной смолы в сетчатый полимер выбрана в качестве главной кинетической характеристики. Физико-химическая активность рассчитывается как интеграл скорости дополнительного процесса. Расчёт массовой доли ПС и расчёт физико-химической активности методов физической модификации однотипны.

**Ключевые слова:** кинетические характеристики, армированный материал, волокна, полимерные композиты, сетчатый полимер

## ANALYSIS OF PHYSICAL- CHEMICAL EFFICIENCY FOR DIFFERENT METHODS OF PHYSICAL MODIFICATION

Stoudentsov V.N., Cheryomuhina I.V.

Engels Technological Institute of Yuri Gagarin Saratov State Technical University of Saratov, Engels, e-mail: eti@techn.sstu.ru

Transition layers (TL) are formed as a result of physical and chemical interactions between binder and filler in reinforced materials. Structure and properties of transition layers depend on the binder phase and on the filler phase. The formed TL influence essentially the properties of polymer composite material (PCM). Big practical significance of TL characteristics calculation follows from here, and the study of reinforced system hardening kinetics is very important. The idea about the influence of dispersed fillers (for example, active fillers in technology of rubbers) and of fibers-fillers (fibers, which accelerate or slow down hardening of binder in production of polymer composites, reinforced by fibers) on the rate of physical and chemical processes in binder, is well known. The degree of conversion of initial oligomer resin into cross-linked polymer is chosen as main kinetics characteristic. Physical and chemical efficiency is obtained by rate of additional process integration. Mass degree of TL analysis and physical-chemical efficiency of physical modification methods analysis are of one type.

**Keywords:** kinetics characteristic, reinforced materials, fibers, polymer composites, cross-linked polymer

Композиционные материалы давно уже стали синонимом технического прогресса, и их перспективность ни у кого не вызывает сомнения. Свойствам и строению этой группы материалов посвящено значительное количество научной, патентной и технической литературы. Между тем, многие вопросы, связанные с максимальной реализацией свойств этих материалов, всё ещё недостаточно разработаны.

Физическая модификация является технически простым, экономичным и эффективным приемом целенаправленного регулирования структуры и свойств полимерных композиционных материалов.

Данная работа посвящена исследованию влияния различных методов физической модификации на кинетические характеристики процесса отверждения.

В качестве объектов исследования использовали эпоксидный олигомер дианового ряда ЭД-20 (ГОСТ 10587-93), эпоксидный

компаунд марки К-153 (ТУ-6-05-1584-77), полиэфирную смолу ПН-15 (ТУ 6-05-861-73). В качестве наполнителей использовали:

- полиакрилонитрильный технический жгутик (нитрон)– (ТУ-13-239-79);
- гидратцеллюлозную нить (ВН) (ТУ-6-06-58-79);
- поликапроамидную нить (капрон) (ТУ 15-897-79);
- полипропиленовую нить (ПП) (ГОСТ 26996);
- углеродную нить (ТУ-575-13-89);
- стеклянную нить (СН) – (ГОСТ 17139-2000);
- базальтовую нить.(БН) – (ГОСТ 17139-2000).

В опытах контролировали линейную плотность, г/м исходных и пропитанных нитей и степень превращения  $X$ , массовые проценты исходного олигомерного связующего в нерастворимый сетчатый продукт. Величину  $X$  определяли методом

экстракции золя ацетоном при комнатной температуре.

В результате анализа применённых в работе методов физической модификации предложена концепция, объединяющая все изученные методы.

Все способы физической модификации в работе разделены на ориентирующие и энергетически подпитывающие воздействия. К первой группе физических обработок относятся обработки при постоянных механических нагрузках и постоянных магнитных (ПМП) и электрических полях (ПЭП). Ориентирующее действие ПМП основано на взаимодействии собственных магнитных моментов магнитно-анизотропных олигомерных молекул с внешним ПМП, а ориентирующее

влияние ПЭП обусловлено взаимодействием полярных сегментов связующего с внешними ПЭП, в результате чего возникают ориентирующие усилия, которые способствуют формированию ориентированной структуры полимера в процессе отверждения.

Формирование ориентированной структуры способствует упрочнению материала в направлении ориентации.

Ко второй группе физических обработок относятся вибрационные обработки (ВО), ультразвуковое воздействие (УЗ), ультрафиолетовое излучение (УФИ). Эти воздействия имеют волновую природу. Поглощение энергии колебаний является дополнительным источником энергии, и такие воздействия эквивалентны повышению температуры.

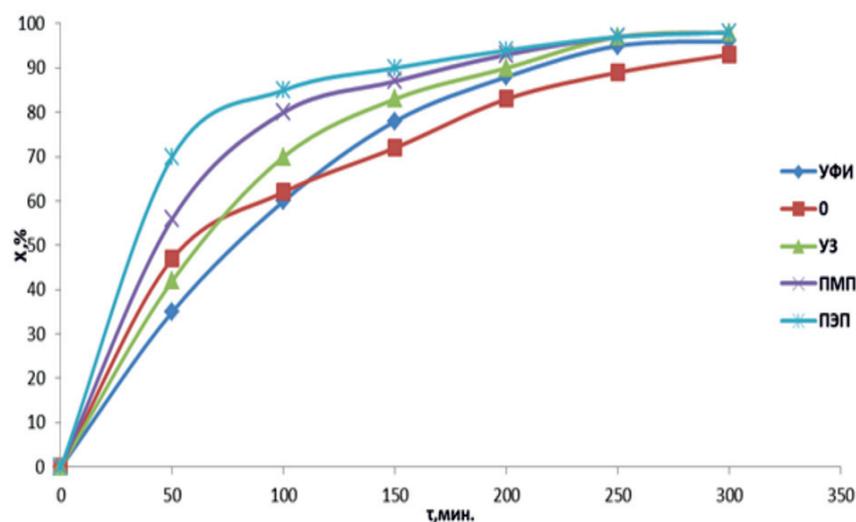


Рис. 1. Зависимость степени превращения  $X$  исходной олигомерной смолы в сетчатый продукт от продолжительности отверждения  $\tau$  после кратковременной физической обработки

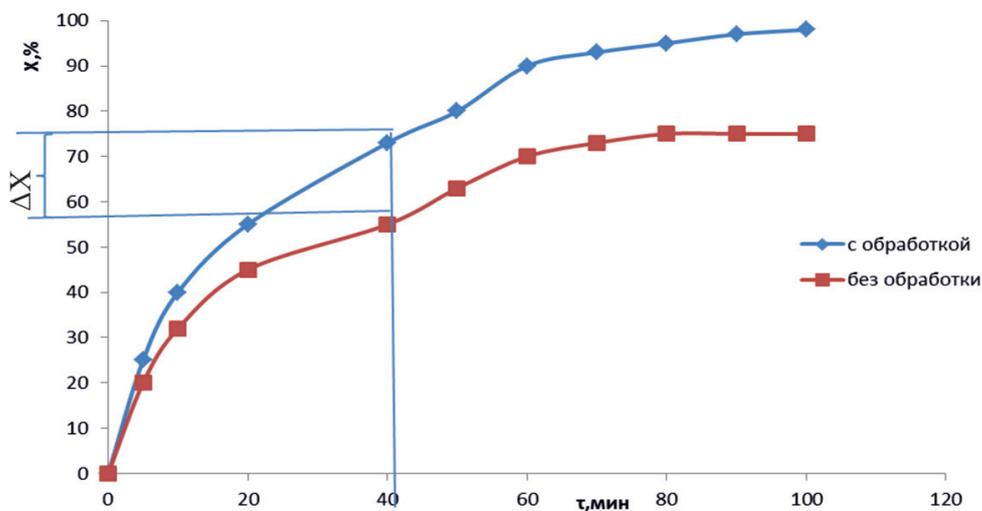


Рис. 2. Графическая оценка средней скорости дополнительного процесса, вызванного физическим воздействием

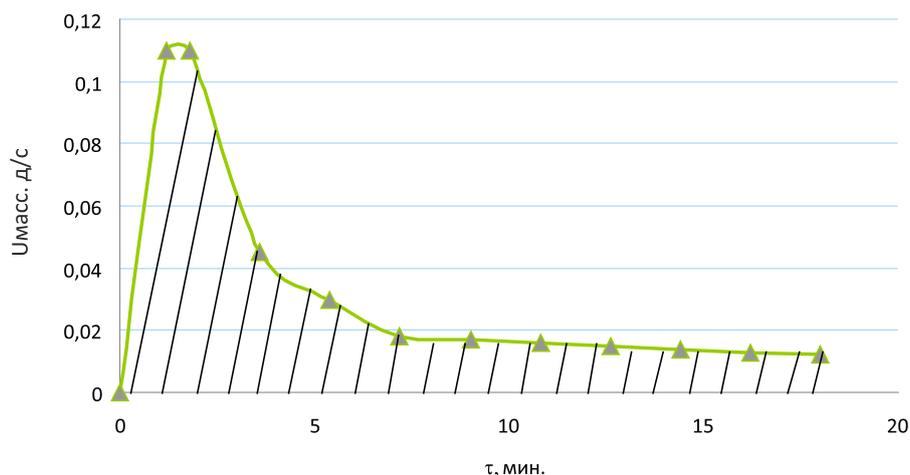


Рис. 3. Зависимость скорости дополнительного процесса отверждения  $U$  от продолжительности отверждения  $\tau$

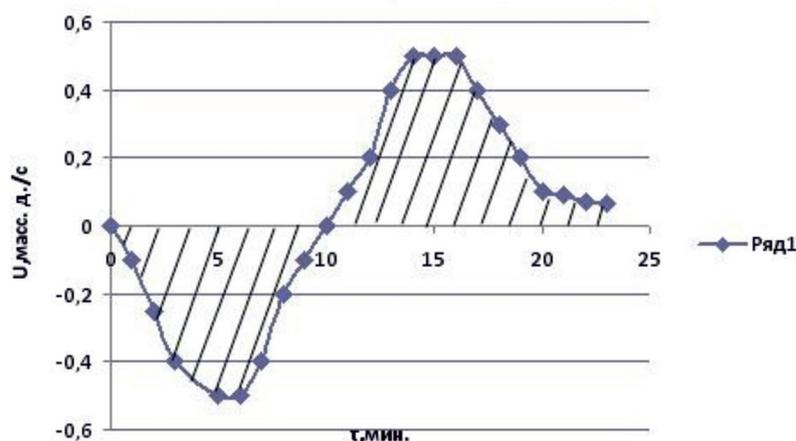


Рис. 4. Зависимости скорости дополнительного процесса отверждения  $U$  от продолжительности отверждения  $\tau$

В данной работе изучено влияние кратковременных предварительных физических обработок препрегов на кинетику последующего глубокого отверждения препрегов.

Влияние указанных кратковременных физических воздействий на кинетику последующего отверждения эпоксидной смолы имеет сложный характер (рис. 1).

При сравнительно небольших степенях превращения (до точки гелеобразования) УЗ и УФИ замедляют превращение в сетчатый продукт, а при глубоком отверждении ускоряют его. ПМП и ПЭП в соответствии с изложенной ранее теорией [1] ускоряют процесс превращения в сетчатый продукт во всём диапазоне продолжительности отверждения.

Важной кинетической характеристикой является разность  $\Delta X$  степеней превращения

исходного олигомера в сетчатый продукт после кратковременной физической обработки и без неё при фиксированной продолжительности отверждения  $\Delta\tau$  (рис. 2).

$$U = \Delta X / \tau. \quad (1)$$

Величину  $U$  можно рассматривать как среднюю скорость дополнительного физико-химического процесса, вызванного рассматриваемым физическим воздействием.

На основании полученных значений  $U$  строим зависимости скорости дополнительного процесса  $U$  от продолжительности отверждения  $\tau$  (рис. 3).

Рассматриваемые кривые имеют экстремальную форму с максимумом, так как отверждение ускоряется рассматриваемым физическим воздействием.

При замедлении отверждения кривые имеют иную форму (рис. 4).

Массовую долю связующего, вступившего в дополнительный физико-химический процесс  $\gamma_{\tau_k}$ , вычисляем по соотношению (2):

$$\gamma_{\tau_k} = \int_0^{\tau_k} U d\tau. \quad (2)$$

Величина  $\gamma_{\tau_k}$  пропорциональна заштрихованной площади, ограниченной кривой и осями координат (рис. 4).

Физико-химическая активность  $\gamma$  различных видов физической обработки при получении полиэпоксидов, армированных различными нитями

Вид обработки	Наполнитель	$\gamma$ , массовые доли
МО	БН	0,37–0,29
	СН	0,12–0,18
	ВН	0,11–0,17
	ПАН	0,12–0,18
ПЭП	СН	0,03–0,54
УФИ	ПАН	0,23–0,47
	ВН	0,16–0,27
УЗ	УН	0,07–0,19
	БН	0,51–0,76

Как видно, наиболее активными являются обработки с помощью ПЭП, УФИ и УЗ, хотя обработка УФИ даёт результат, близкий к эффективности ПЭП и УЗ, при продолжительностях обработки, значительно превышающих продолжительность обработки при помощи ПЭП и УЗ.

Подтвердив теоретические расчёты результатами эксперимента и выявив пределы изменения прочностных характеристик полу-

чаемого материала в результате физической модификации, можно получать материалы с заранее запланированными свойствами.

### Список литературы

1. Студенцов В.Н., Артёменко С.Е., Пчелинцева Н.М., ЖПХ ЛП, 1874 (1979).
2. Черемухина И.В. Оценка эффективности методов физической модификации при получении армированных реактопластов [Текст] / И.В. Черемухина, В.Н. Студенцов, А.Н. Гольшев // Химические волокна. – 2008. – № 1. – С. 7–9. – ISBN 0023-1118.
3. Черемухина И.В. Влияние некоторых видов физической модификации на свойства полимерных композиционных материалов. [Текст] / И.В. Черемухина // Известия ВГТУ. – 2009. – № 1. – С. 52–53. – ISBN 1990-5297.
4. Черемухина И.В. Количественная оценка эффективности различных физических воздействий при модификации армированных реактопластов [Текст] / И.В. Черемухина, В.Н. Студенцов, М.С. Финашкина // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2011. – № 4, Вып. 1. – С. 119–122.
5. Studentsov V.N. Analysis of transition layers in reinforced cross-linked polymers / Journal of the Balkan tribological association. – 2003. – vol. 9, № 2. – P. 186–195.

### References

1. Studencov V.N., Artjomenko S.E., Pchelinceva N.M., ZhPH LPI, 1874 (1979).
2. Cheremuhina I.V. Ocenka jeffektivnosti metodov fizicheskoj modifikacii pri poluchenii armirovannyh reaktoplastov [Tekst] / I.V. Cheremuhina, V.N. Studencov, A.N. Golyshhev // Himicheskie volokna. 2008. no. 1. pp. 7–9. ISBN 0023-1118.
3. Cheremuhina I.V. Vlijanie nekotoryh vidov fizicheskoj modifikacii na svojstva polimernyh kompozicionnyh materialov. [Tekst] / I.V. Cheremuhina // Izvestija VGTU. 2009. no. 1. pp. 52–53. ISBN 1990-5297.
4. Cheremuhina I.V. Kolichestvennaja ocenka jeffektivnosti razlichnyh fizicheskikh vozdejstvij pri modifikacii armirovannyh reaktoplastov [Tekst] / I.V. Cheremuhina, V.N. Studencov, M.S. Finashkina // Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta. 2011. no. 4, Vyp. 1. pp. 119–122.
5. Studentsov V.N. Analysis of transition layers in reinforced cross-linked polymers / Journal of the Balkan tribological association. 2003. vol. 9, no. 2. pp. 186–195.