

УДК 678.686:539.2

Вплив магнітного поля на оптико-механічні властивості епоксидно-амінних полімерів

П.М. Малезжик, М.І. Шут, Т.Г. Січкарь, М.О. Рокицький

Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова
9, вул. Пирогова, Київ, 01601, Україна

Наведені результати дослідження впливу постійного магнітного поля (ПМП) на оптико-механічні властивості епоксидних полімерів з отверджувачами амінного типу, що мають різну ізомерію та хімічну будову. Показано, що для кожного епоксидного полімеру, сформованого в ПМП, анізотропія має складний вигляд з осями переважного збільшення чи зменшення значень характеристик пружності та оптичності.

Ключові слова: епоксидний полімер, постійне магнітне поле, амініні отверджувачі, анізотропія.

Дія постійного магнітного поля (ПМП) на полімери в багатьох випадках дає змогу упорядковувати їхню структуру та отримувати композити з посиленими функціональними властивостями [1–4]. Так, у роботі [5] при вивченні впливу постійних магнітних та електричних полів на процес формування структури композитів поліуретанів з ацетобутиратом целюлози, а також полістиролу [6] було показано, що ці фізичні поля здатні пригнічувати процеси мікрофазового розділення в композитах і не тільки покращують термічні та термомеханічні властивості вихідних полімерів і композитів, а й підвищують їхню провідність та діелектричну проникність.

Відомо, що більшість отверджених епоксидних полімерів широко використовуються як оптично-чутливі матеріали при фотопружному моделюванні механічної поведінки деталей машин та елементів конструкцій [7]. Розширення сфери застосування методу фотопружності в значній мірі залежить від отримання оптично-чутливих матеріалів з широким спектром фізико-механічних характеристик, тому цілком зрозуміла необхідність подальшого дослідження впливу

магнітного поля на формування структури та властивостей епоксидних полімерів. До цього часу не з'ясований зв'язок між структурними особливостями і механічними та оптичними властивостями отверджених у магнітному полі епоксидно-амінних полімерів, а також відсутні дані про вплив структурної ізомерії отверджувача на їх в'язкопружну поведінку. Встановлення взаємозв'язку між хімічною будовою первинних компонентів і властивостями кінцевих продуктів – одне із найважливіших завдань, розв'язання якого безпосередньо пов'язане з проведенням спрямованого синтезу полімерів.

Мета цієї роботи – дослідити вплив магнітного поля на оптичні та механічні властивості структурованих у ПМП епоксидних компаундів з отверджувачами амінного типу, що мають різну ізомерію та хімічну будову.

Матеріали та методи дослідження.

Як вихідні сполуки для синтезу досліджуваних полімерів були використані: епоксидно-діанова смола ЕД20 (ГОСТ 10577-84, виробник Росія); ортофенілендіамін (ОФДА), метафенілендіамін (МФДА),

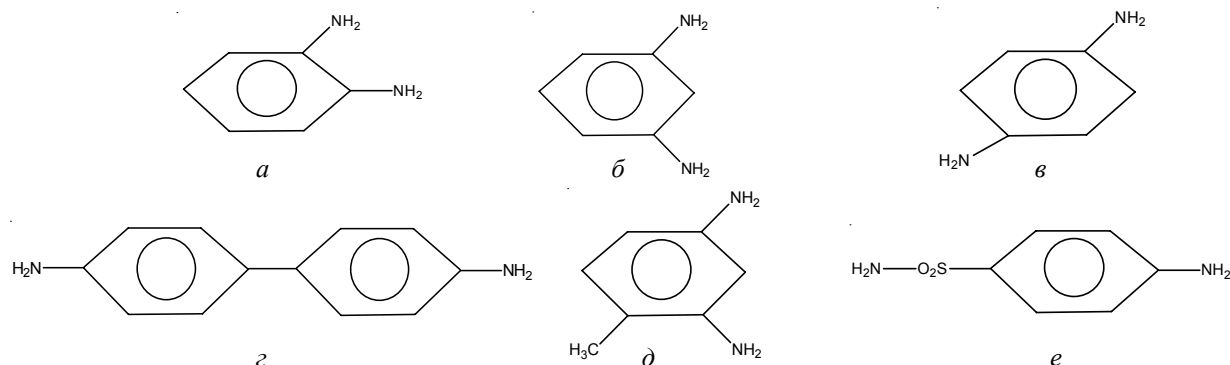


Рис. 1. Структурні формули отверджувачів: ОФДА (а); МФДА (б); ПФДА (в); Б (г); МТДА (д) та АСК (е)

парафенілендіамін (ПФДА), бензидин (Б), мета-толуїлендіамін (МТДА), амід сульфанилової кислоти (АСК) (виробник завод „Каустік”, м. Стерлітамак, Росія). Епоксидну смолу (ЕС) попередньо вакуумували за тиску 133 Па і температури 80 °С протягом 4 год. Отверджувачі використовували без додаткової обробки.

Вплив структурної ізомерії отверджувача на оптико-механічні властивості досліджували на зразках композицій, отверднених ізомерними фенілендіаминами (ЕД20–ОФДА, ЕД20–МФДА, ЕД20–ПФДА), бензидином (ЕД20–Б) та амідом сульфанилової кислоти (ЕД20–АСК). ЕС отвердівали шляхом змішування її з відповідним отверджувачем (рис. 1) за співвідношення 1,00:0,18.

Відомо [6], що означені вище композиції можна отвердівати за умов невисоких температур і тиску, проте при визначенні оптимальних умов їх отвердження необхідно враховувати не тільки ступінь конверсії, а й термічну передісторію.

Зразки для досліджень виготовляли способом заливання композицій у фторопластові форми з розмірами 50×35×10 мм, після чого робочі зразки вміщували в постійне поле потужного електромагніту радіоспектрометра РЭ-1351, а контрольні залишали за тих же температурних умов поза ПМП. Напруженість поля в проміжку між полюсами електромагніту визначали за методикою, поданою в роботі [3], і вона становила 1,2·10⁶ А/м.

Оскільки дія ПМП на епоксидні полімери проявляється у виникненні в них анізотропії ряду фізико-механічних властивостей у тому числі і оптичних [2], то з'явився інтерес порівняти характер оптичної анізотропії, сформованої однорідним ПМП і полем механічних напружень. Раніше оптичні властивості деяких обраних нами для дослідження полімерів вивчали в роботі [8].

Відомо, що епоксидні полімери, зазвичай, є полярними діелектриками, в яких в електричному полі може виникати дипольна або міграційна поляризація. Під впливом магнітного поля відбувається зміщення ділянок ланцюгів молекули щодо напрямку напруженості поля. Ефект подвійного заломлення променів в

оптично-чутливих полімерах у значній мірі пов'язаний з наявністю в них молекулярних ланцюжків, побудованих на основі –С–С–С-зв'язків [7]. У зшитому полімері конформаційні зміни характерні для відрізків молекулярних ланцюгів між вузлами зшивання. При деформуванні за початкових умов оптично ізотропного полімеру в ньому виникає анізотропія поляризованості ланок сітки у полі електромагнітної світлової хвилі, яка при проходженні таких ланок заломлюється. Оптична анізотропія визначається різницею коефіцієнтів заломлення n_1 і n_2 для поляризованих у двох взаємно перпендикулярних площинах хвиль, а відносна оптична різниця ходу при проходженні плоского зразка пов'язана з різницею коефіцієнтів заломлення співвідношенням:

$$\delta = d(n_1 - n_2), \quad (1)$$

де: d – товщина пластинки.

Зв'язок між відносною оптичною різницею ходу і напруженнями описується рівнянням Вертгейма [6]:

$$\delta = Cd(\sigma_1 - \sigma_2), \quad (2)$$

де: $\sigma_1 - \sigma_2$ – величина різниці головних напружень у зразку, які викликають різницю ходу $\delta = \lambda m$; λ – довжина хвилі джерела світла; m – порядок інтеференційної смуги.

Відносний оптико-механічний коефіцієнт (C), що характеризує оптичну чутливість матеріалу і є сталим за сталої температури (за сталих d і λ), визначали з формули (2):

$$C = \frac{\delta}{d(\sigma_1 - \sigma_2)}. \quad (3)$$

Ціну інтеференційної смуги (величину різниці головних напружень у плоскому зразку, що викликає в полярископі інтерференційну смугу з порядком 1) визначали за формулою:

$$\sigma_0 = \frac{\lambda}{Cd} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{m}. \quad (4)$$

На зразках, повністю затверднених в магнітному полі, і на контрольних зразках, за допомогою координатно-синхронного поляриметра КСП-7 визначали відносну оптичну різницю ходу, оптико-механічний коефіцієнт і ціну смуги σ_0 . Для навантаження

Таблиця 1. Оптичні та механічні характеристики епоксидних полімерів

№	Композиція	T_k		Температура високоеластичного стану (T_e)		$T_g, ^\circ\text{C}$	$N_c \cdot 10^{21}, 1/\text{cm}^3$	$M_c, \text{г/моль}$
		$G', \text{ГПа}$	$\sigma_0' \cdot 10, \text{МПа/(см·смуга)}$	$G', \text{МПа}$	$\sigma_0', \text{Па/(см·смуга)}$			
1	ЕД20-ОФДА	3,5	13,0	11,0	0,32	112	0,64	1146
2	ЕД20-МФДА	2,9	11,2	22,0	0,23	127	1,23	594
3	ЕД20-ПФДА	2,7	9,6	26,0	0,20	135	1,42	515
4	ЕД20-Б	2,6	7,4	12,0	0,11	137	0,65	1105
5	ЕД20-МТДА	2,5	10,5	20,0	0,30	81	1,25	–
6	ЕД20-АСК	2,8	10,5	8,5	0,20	121	0,48	–

зразків розтягом використовували універсальний прес УП-7.

Методом оберненого крутильного маятника досліджували температурні залежності дійсної частини комплексного модуля зсуву (G'), а також тангенса кута механічних втрат ($\text{tg } \delta$) в інтервалі температур від -120 до $+200$ °С. Із експериментальної залежності амплітуди затухаючих коливань у часі знаходили період коливань (T) і логарифмічний декремент затухання (Δ). Знаючи розміри зразка та параметри коливальної системи розраховували дійсну частину G' комплексного модуля зсуву і $\text{tg } \delta$ за відомими формулами [10]. У нашій роботі за зміни температури від -120 до $+200$ °С основна частота вільних коливань (f_p) змінювалася від 4,00 до 0,32 Гц. Відносна похибка вимірювань становила: $G' \sim 4\%$, $\text{tg } \delta \sim 5\%$. Термостатування в заданих точках здійснювалося в усьому інтервалі температур з точністю ± 1 °С.

Для оцінки анізотропії пружних та оптичних властивостей сформовані в ПМП зразки для випробувань вирізали з відливків під кутом φ до напрямку напруженості ПМП від 0 до 180° через кожні 10°. Модуль зсуву визначали методом вертикального оберненого крутильного маятника.

Результати та їх обговорення.

В табл. 1 наведено величини ціни інтерференційної смуги (σ_0) і значення модулів зсуву (G'), визначених у контрольних зразках за кімнатної температури (T_k) 20 °С та температури високоеластичного стану (T_e), що визначали за кривими температурних залежностей (рис. 3).

Аналіз результатів показав, що при переході від *орто*- до *пара*-ізомерів отверджувача G' в склоподібному стані помітно зменшується, в той час як у високоеластичному стані він збільшується (табл. 1). Пояснити цей факт можна тим, що конформаційний набір ланцюгів композиції ЕД20-ОФДА значно менший за ЕД20-ПФДА. В результаті в склоподібному стані для композиції ЕД20-ОФДА податливість структури в цьому ряді максимальна, що пов'язано з високою міжмолекулярною взаємодією та зі зменшенням структурної жорсткості сітки. У високоеластичному стані спостерігається зворотний ефект, оскільки сили міжмолекулярної взаємодії настільки малі, що на величину G' впливає тільки густина упаковки, яка в цьому випадку максимальна для ЕД20-ПФДА.

Кількість звивань в одиниці об'єму (N_c) визначали за формулою:

$$N_c = \frac{\rho A}{M_c}, \quad (5)$$

де: ρ – середня густина полімеру; M_c – середня молекулярна маса між вузлами сітки; A – число Авогадро.

Значення M_c для окремих досліджуваних нами композитів взяті з роботи [8].

Збільшення густини упаковки композиції при

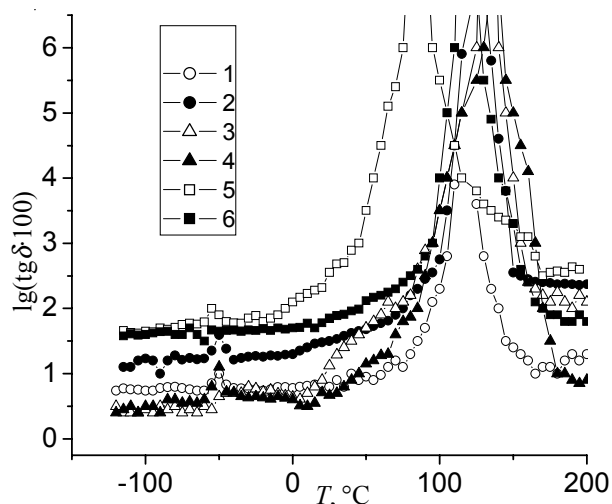


Рис. 2. Температурні залежності $\text{tg } \delta$ контрольних композицій: 1 – ЕД20-ОФДА; 2 – ЕД20-МФДА; 3 – ЕД20-ПФДА; 4 – ЕД20-МТДА; 5 – ЕД20-Б і 6 – ЕД20-АСК

переході від *орто*- до *пара*-фенілендіамінів приводить до відповідного росту температури склування оптично чутливих матеріалів. Зміну оптичної чутливості досліджуваних матеріалів можна пояснити тим, що на величину подвійного променезаломлення помітно впливає розташування ароматичного ядра в макроланцюзі полімеру. Зростання оптичної чутливості в композиції ЕД20-ПФДА можна пояснити найбільш симетричним розташуванням бензольного кільця (рис. 1б), що вносить цим самим максимальний вклад у сумарну анізотропію поляризованості. У випадку композиції ЕД20-ОФДА несиметричність розташування ароматичного ядра відносно макроланцюга приводить до зменшення його сумарної анізотропії поляризованості.

Для вивчення впливу зміни хімічної будови отверджувачів амінного типу на оптико-механічні

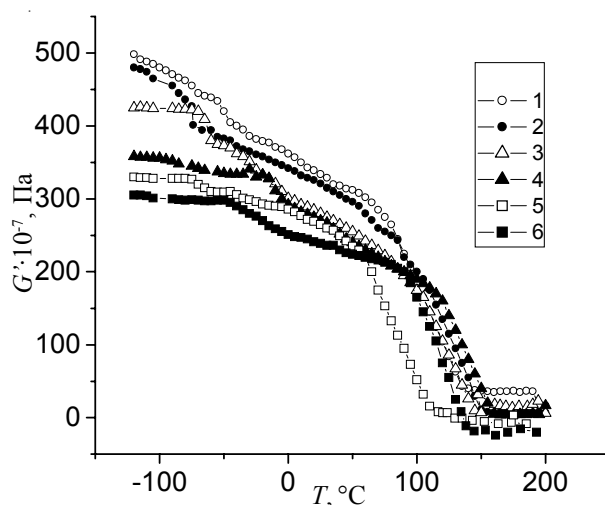


Рис. 3. Температурні залежності G' контрольних зразків: 1 – ЕД20-ОФДА; 2 – ЕД20-МФДА; 3 – ЕД20-ПФДА; 4 – ЕД20-МТДА; 5 – ЕД20-Б і 6 – ЕД20-АСК

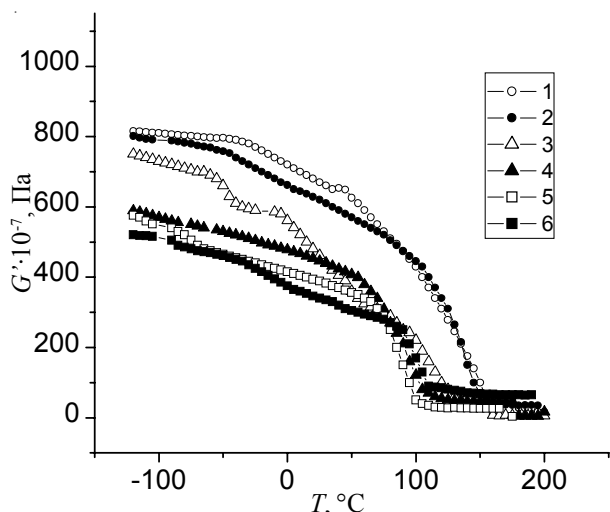


Рис. 4. Температурні залежності G' композицій, сформованих у ПМП: 1 – ЕД20-ОФДА; 2 – ЕД20-МФДА; 3 – ЕД20-ПФДА; 4 – ЕД20-МТДА; 5 – ЕД20-Б і 6 – ЕД20-АСК

властивості структурованих епоксидних композицій були досліджені і порівняні результати двох груп композицій: ЕД20-МТДА; ЕД20-МФДА та ЕД20-ПФДА; ЕД20-Б; ЕД20-АСК. Хімічна будова обох композицій першої групи має однакову симетрію розташування аміної групи, але відрізняється тим, що композиція ЕД20-МТДА містить у собі рухливу CH_3 -групу, розміщену в бензольному кільці у вигляді бічної підвіски (рис. 1д). Найбільший із низькотемпературних максимумів $\text{tg}\delta$ (рис. 2, крива 4), який спостерігається за температури близько -50°C , можливо зумовлений розморожуванням загальмованого обертання згаданої метилової групи, що має досить високий потенціальний бар'єр обертання. Величина енергії активації зазначеного переходу дорівнює приблизно 50 кДж/моль [9]. Можна припустити, що вплив метилової CH_3 -групи на оптико-механічні властивості у високоеластичному стані не помітний, оскільки в результаті відсутності сил міжмолекулярної взаємодії її пластифікуюча здатність істотного значення не має. Одночасно з цим група, маючи незначні розміри, не здатна впливати на густину упаковки макромолекул. Проте у склоподібному стані її пластифікуюча дія починає проявлятися. Модуль пружності і температура переходу зі склоподібного у високоеластичний стан внаслідок цього знижується (рис. 3, крива 4). Оптична чутливість через низьку анізотропію поляризованості CH_3 -групи практично залишається сталою. Для другої групи досліджуваних композицій спостерігається дещо інша залежність. У склоподібному стані через відсутність рухливих замінників, які були б здатні пластифікувати отверднену композицію, G' у них практично однаковий.

Слід відзначити, що оптична чутливість композиції ЕД20-Б значно зростає і це, на нашу думку, по-

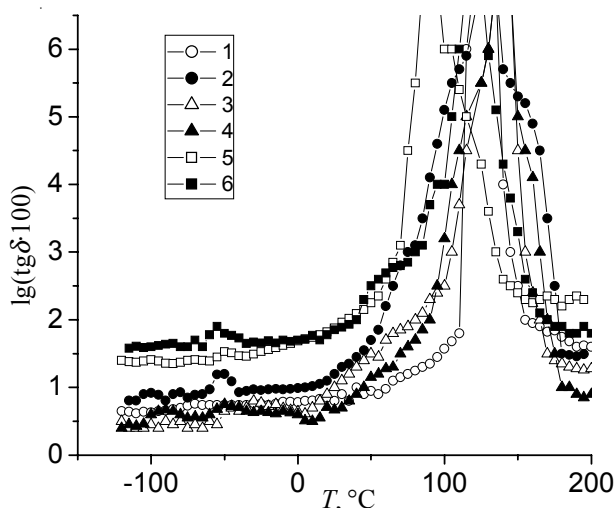


Рис. 5. Температурні залежності $\text{tg}\delta$ композицій, отверднених у ПМП: 1 – ЕД20-ОФДА; 2 – ЕД20-МФДА; 3 – ЕД20-ПФДА; 4 – ЕД20-МТДА; 5 – ЕД20-Б і 6 – ЕД20-АСК

в'язано зі збільшенням молярної концентрації ароматичних ядер, які мають високий ступінь анізотропії поляризованості, проте, у високоеластичному стані в другій групі, на відміну від композицій першої групи, спостерігається істотна різниця G' . Наприклад в ЕД20-Б модуль пружності знижується більше, ніж у 2 рази у порівнянні з ЕД20-ПФДА (табл. 1), що, напевно, пов'язано зі значно більшою громіздкістю молекули бензидину у порівнянні з *para*-фенілендіаміном. Це призводить до зменшення густини упаковки макроланцюгів в отвердненій композиції. Для композиції ЕД20-АСК спостерігається ще більше зниження G' – приблизно в 3 рази (табл. 1), що, можливо, викликано тими ж причинами, що і в ЕД20-Б, а також зменшенням потенціальної енергії бар'єру обертання через наявність у молекулі отверджувача АСК масивної групи SO_2 (рис. 1е).

Для вивчення впливу ПМП на оптичні та механічні властивості отверднених у ПМП епоксидних полімерів з отверджувачами аміного типу, які мають різну ізомерію та хімічну будову, була введена кількісна оцінка анізотропії оптичних властивостей

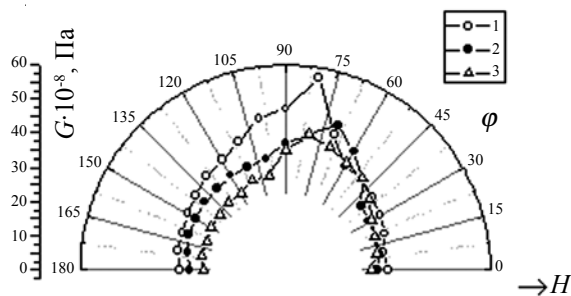


Рис. 6. Залежність модуля зсуву (G') від кута φ для ЕП: 1 – ЕД20-ОФДА; 2 – ЕД20-МФДА та 3 – ЕД20-ПФДА, отверднених у ПМП

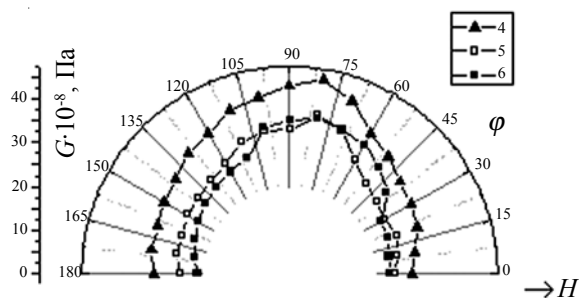


Рис. 7. Залежності модуля зсуву (G') від кута φ ЕП: 4 – ЕД20-МТДА; 5 – ЕД20-Б; 6 – ЕД20-АСК, отверднених у ПМП

– ступінь анізотропії:

$$\omega_{opt} = \frac{\sigma_{0max}}{\sigma_{0min}}, \quad (6)$$

де: σ_{0max} , σ_{0min} – ціни інтерференційних смуг у зразках, отверднених у ПМП з максимальним і мінімальним значенням оптичної чутливості відповідно.

Аналогічно оцінювали анізотропію характеристик пружності:

$$\omega_{pr} = \frac{G'_{max}}{G'_{min}}. \quad (7)$$

Наявність анізотропії фізичних властивостей в отверднених у ПМП епоксидних полімерах (рис. 4, 5), безумовно, свідчить про вплив магнітного поля на процес полімеризації в певних напрямках щодо напрямку напруженості поля, що підтверджується результатами попередніх досліджень [2–4]. На рис. 6 і 7 подані G' та σ_0 оптичної чутливості (рис. 8 і 9) від φ – кута орієнтації зразка щодо напрямку напруженості ПМП для епоксидних полімерів з отверджувачами різної ізомерії та хімічної будови.

Аналіз залежностей показав, що в досліджуваних нами полімерах, сформованих у ПМП, наявна анізотропія оптичної чутливості (ω_{opt}) і пружних властивостей (ω_{pr}), при цьому на ступінь її впливає як структурна ізомерія, так і хімічна будова отверджувача.

З отриманих залежностей видно, що за пружними і оптичними характеристиками епоксидні полімери не є ортотропними, як слід було очікувати, а напрямок головних осей анізотропії розташований під

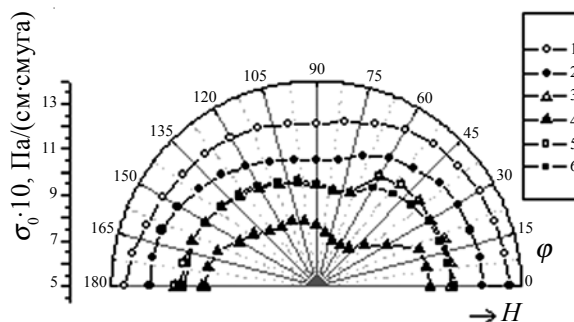


Рис. 8. Залежність оптичної чутливості (σ_0) від кута φ за $T = 20^\circ\text{C}$ в ЕП: 1 – ЕД20-ОФДА; 2 – ЕД20-МФДА; 3 – ЕД20-ПФДА; 4 – ЕД20-МТДА; 5 – ЕД20-Б і 6 – ЕД20-АСК, отверднених у ПМП

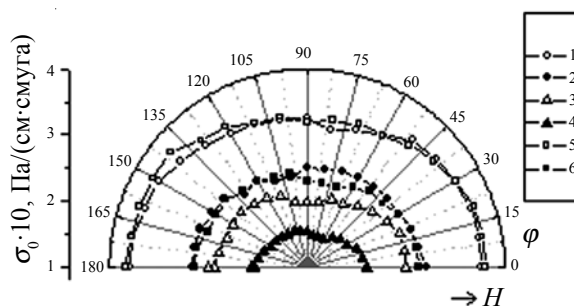


Рис. 9. Залежність оптичної чутливості (σ_0) від кута φ за T_g в ЕП: 1 – ЕД20-ОФДА; 2 – ЕД20-МФДА; 3 – ЕД20-ПФДА; 4 – ЕД20-МТДА; 5 – ЕД20-Б і 6 – ЕД20-АСК, отверднених у ПМП

різним кутом до напрямку напруженості ПМП у робочій зоні електромагніту. При переході від *орто*- до *пара*- ізомерів анізотропія ω_{pr} за кімнатної температури (рис. 6 і 7) зменшується від 1,9 до 1,6, тим часом анізотропія ω_{opt} дещо збільшується – від 1,19 до 1,25 (табл. 2). Вплив хімічної будови отверджувачів аміного типу на ступінь анізотропії ω_{opt} в ЕП спостерігається при порівнянні цих величин, визначених за $T_k = 20^\circ\text{C}$ та за T_g .

Оскільки зростання оптичної чутливості можна пов'язати з симетрією розташування бензольного кільця, що в свою чергу впливає на сумарну анізотропію поляризованості, то поява анізотропії оптичної чутливості в сформованих у ПМП епоксидних полімерах свідчить про вплив магнітного поля саме на розташування ароматичного ядра в мікроранцюзі полімеру.

Таблиця 2. Вплив ПМП на оптичну анізотропію ЕП з отверджувачами аміного типу

№	Композиція	T_k		T_g	
		ω_{opt}	$\varphi, ^\circ$	ω_{opt}	$\varphi, ^\circ$
1	ЕД20-ОФДА	1,19	90	1,10	85
2	ЕД20-МФДА	1,25	90	1,17	90
3	ЕД20-ПФДА	1,25	77	1,20	90
4	ЕД20-Б	1,39	65	1,30	90
5	ЕД20-МТДА	1,20	78	1,2	90
6	ЕД20-АСК	1,19	77	1,17	77

Висновки.

Проведені дослідження показали, що в певних межах можна змінювати оптико-механічні властивості оптично-чутливих матеріалів на основі отвердених епоксидно-амінних композицій, використовуючи для цього аміні отверджувачі, що відрізняються між собою ізомерією та хімічною природою.

Для кожного епоксидного полімеру, сформованого

в ПМП, анізотропія оптико-механічних і пружних характеристик має складний характер з осями переважного збільшення чи зменшення значень механічних та оптичних властивостей. Напрямки осей анізотропії, залежно від ізомерії та хімічної будови отверджувача, змінюють свою орієнтацію щодо напрямку магнітного потоку.

Література

1. Родин Ю.П. // Механика композитных материалов. – 1991. - № 3. – С. 490 – 503.
2. Зазимко Н.М., Шут М.І., Січкарь Т.Г., Малезик П.М. // Наук. записки Рівненського держ. гуманітарного ун-ту. Вип. 12. – Рівне: РДГУ, 2007. - С. 86-88.
3. Зазимко Н.М., Малезик П.М., Січкарь Т.Г. // Наук. вісті Наці. техніч. ун-ту України „Київський політехнічний інститут”. - 2009. -№ 2. - С. 122-128.
4. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Віленський В.О., Керча Ю.Ю. // Полімер. журн. – 2008. – 26, №1. – С. 302–310.
5. Глієва Г.Є., Віленський В.О., Гончаренко Л.А. // Полімер. журн. – 2007. – 29, № 3. – С. 195–202.
6. Intwong N., Kimura T., Tamura M., Xiaojun L., Sombatsompop N. // Polymer J. – 2005. – 37, №7. - P. 541–544.
7. Метод фотоупругости // Под ред. Г.Л. Хесина: т.2. – М: Стройиздат, - 1975. – 312 с.
8. Яралов Л.К., Латыш Э.Г., Пятыйшев Л.В., Харламов Е.А. // Фотоупругость. Труды МИСИ им. В.В. Куйбышева. – 1974. - № 125-126. – С. 228-230.
9. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. - М., 1973. – 230 с.
10. Shut N.I., Bartnew G.M., Lazorenko M.V., Sichkar T.G. // Acta Polymerica. - 1991. - 42, № 8. - P. 382-388.

Надійшла до редакції 7 грудня 2011 р.

Влияние магнитного поля на оптико-механические свойства эпоксидно-аминных полимеров

П.М. Малезжик, Н.И. Шут, Т.Г. Сичкар, М.А. Рокицкий

Национальный педагогический университет имени М.П. Драгоманова
9, ул. Пирогова, Киев, 01601, Украина

Приведены результаты исследования влияния постоянного магнитного поля (ПМП) на оптико-механические свойства эпоксидных полимеров с отвердителями аминного типа, которые имеют разную изомерию и химическое строение. Показано, что для каждого эпоксидного полимера, сформированного в ПМП, анизотропия имеет сложный вид с направлениями преимущественного уменьшения и увеличения значений характеристик упругости и оптичности .

Ключевые слова: эпоксидный полимер, постоянное магнитное поле, аминные отвердители, анизотропия.

Effect of magnetic field on optical-mechanical properties of epoxy-amino polymers

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

National Pedagogical University named after M.P. Dragomanov
9, Pirogova, Kyiv, 01601, Ukraine

The results of studying the influence of static magnetic field (SMF) on the optical and mechanical properties of epoxy polymers with amine hardener type that have different chemical structure and isomerism has been given. It is shown that for each epoxy polymer formed in SMF the anisotropy has a complex form with directions of preferential increase or decrease the values of elastic and optical properties.

Key-words: epoxy polymers, static magnetic field (SMF), amine hardener, the anisotropy.