

FİZİKA

ТЕРМОДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ДЕФОРМАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙЭ.А.МАСИМОВ, Ч.Р.ФАРАДЖЕВ, Г.С.МАРТЫНОВА,
Ш.Ш.СУЛЕЙМАНОВ, Э.Г.ИСМАИЛОВ,*Бакинский Государственный Университет**Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку*

Методом термодилатометрии исследованы оптически-чувствительные материалы, моделирующие напряженно-деформированное состояние строительных конструкций и сооружений.

Показано, что при «размораживании» деформации сжатием в эпоксидных можно определить также характеристики, как T_c , $T_{зам.}$, α и E .

Цикличность деформируемости не меняет T_c , T_c^{cmp} и $T_{зам.}$, тогда как α и E претерпевают количественные изменения вследствие увеличения частоты сшивки.

При моделировании напряженно-деформационного состояния строительных конструкций и сооружений в качестве оптически-чувствительных материалов находят применение эпоксидные композиции на основе эпоксидной смолы, отвержденной метилтетрагидрофталевым ангидридом (МТГФА) [1-3]. Для временной характеристики работоспособности подобных материалов в технике большое значение имеют исследования их динамической долговечности. Характеристика работоспособности выражается числом циклов деформации, необходимых для разрушения образца. Методы испытания на усталость различаются по виду деформации: многократные растяжения, изгиб, кручение, циклические нагрузки при сложном напряженном состоянии [4].

При решении специальных задач термоупругости в поляризации-оптическом методе возникает необходимость многократного «замораживания-размораживания» деформаций сжатия в моделях из эпоксидного компаунда. В связи с этим интерес представляли исследования физических свойств моделей от цикла к циклу.

Синтез отвержденных эпоксид-метилтетрагидрофталевого компаундов (ЭК) производился следующим образом: в разогретую до 80⁰С эпок-

сидную смолу (100 вес.ч.) заливали 30 вес.ч. расплавленного МТГФА и смешивали в течение 2-х часов. Затем в охлажденную до 70⁰С смесь вводили 0,15% вес диметиланилина и перемешивали еще 2 часа, после чего реакционную массу заливали в соответствующую форму и помещали в воздушный термостат. Отверждение компаунда проводили по следующему температурно-временному режиму: выдержка при 60⁰С (до момента гелеобразования) в течение 24 часов, подъем температуры со скоростью 2⁰/час до 120⁰С, выдержка при этой температуре в течение 48 часов, после чего - снижение температуры до комнатной со скоростью 2⁰/час. Полученный ЭК характеризовался ценой полосы $\sigma_0^{(1,0)}=1,7-1,9$ МПа/см-полоса. Затем в образце из ЭК «замораживали» деформации сжатия следующим образом: образец ЭК помещали в загрузочное устройство термостата. После приложения нагрузки (0.7-1.0 МПа) температуру в термостате поднимали до 120⁰С и поддерживали постоянной в течение 2-3 часов, затем температуру снижали со скоростью 1-2⁰/час до 40⁰С, после чего образец разгружали.

Под температурой замораживания» (T_3) в методе фотоупругости подразумевается температура, при которой полностью проявляются всевозможные деформации, т.е. температура высокоэластического состояния полимера. «Размораживание» деформаций сжатия производили в печи дериватографа с фиксацией термодилатометрических кривых (ТД), как описано в [5]. Цена деления ТД - шкалы составляла 0,0263 мм.

На рис.1 представлены ТД(а) и дифференциальные термодилатометрические (ДТД) (б) кривые исходного и с «замороженными» деформациями сжатия (1 МПа) эпоксидного компаунда. Как видно, скачкообразное размораживание деформаций сжатия позволяет из результатов одного эксперимента определить такие характеристики ЭК, как температура стеклования (T_c), T_3 , коэффициент линейного расширения α ($\alpha=\Delta l/l_0 \cdot \Delta T$), где l_0 - исходные размеры образца, Δl -изменение линейных размеров образца в зависимости от «замороженной» деформации, ΔT -исследуемый интервал температуры, а также модуль упругости $E=\sigma/\varepsilon$ (где σ -приложенное напряжение, ε -деформация). Таким образом, для образца ЭК отвержденного МТГФА с «замороженной деформацией», $\sigma_0=1.0$ МПа из ТД и ДТД-кривых получены следующие характеристики: $T_c=76^0\text{C}$; $T_c^{\text{стр}}=96^0\text{C}$; $T_3=115^0\text{C}$; $E=16$ МПа; $\alpha_1=0.825 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹; $\alpha_2=1.87 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹ (α_1 и α_2 -коэффициенты линейного расширения: 1- в стеклообразном и 2- в высокоэластическом состояниях). Далее отвержденные эпоксидные компаунды подвергались циклическим нагрузкам с «замораживанием» деформаций сжатия при $\sigma=1$ МПа. Было проведено 5 циклов «замораживания», на рис.2 представлены ТД(Δl)(а) и ДТД($dl/d\tau$)(б) кривые размораживания деформаций сжатия в печи дериватографа для образцов ЭК. В табл. 1 сведены характеристики ЭК, полученные из ТД и ДТД кривых.

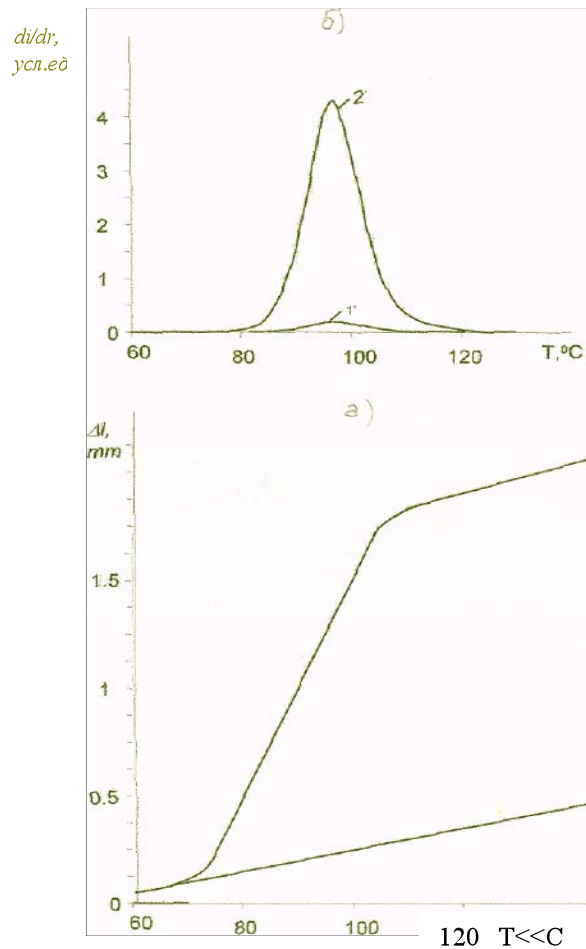


Рис.1 ТД-а и ДТД-кривые-б эпоксидной смолы отвержденной. МТГФА, где 1,1' σ =0;2,2'- σ =1.0 МПа

Табл.1

Физико-механические характеристики эпоксидной композиции

Количество циклов	$T_c, ^\circ C$	$T_c^{стр}, ^\circ C$	$T_z, ^\circ C$	$\alpha_c \cdot 10^{-4}, град^{-1}$	$\alpha_{вз} \cdot 10^{-4}, град^{-1}$	$H_{ДТД}, усл. ед.$	$E, МПа$
0	76	86	102	0,900	1,865	-	-
1	82	96	110	1,020	1,984	45	13
2	83	96	110	0,833	2,114	43	14
3	83	94	107	0,847	2,060	42	14
4	83	97	110	0,833	2,000	35	15
5	84	98	111	0,762	2,310	33	15

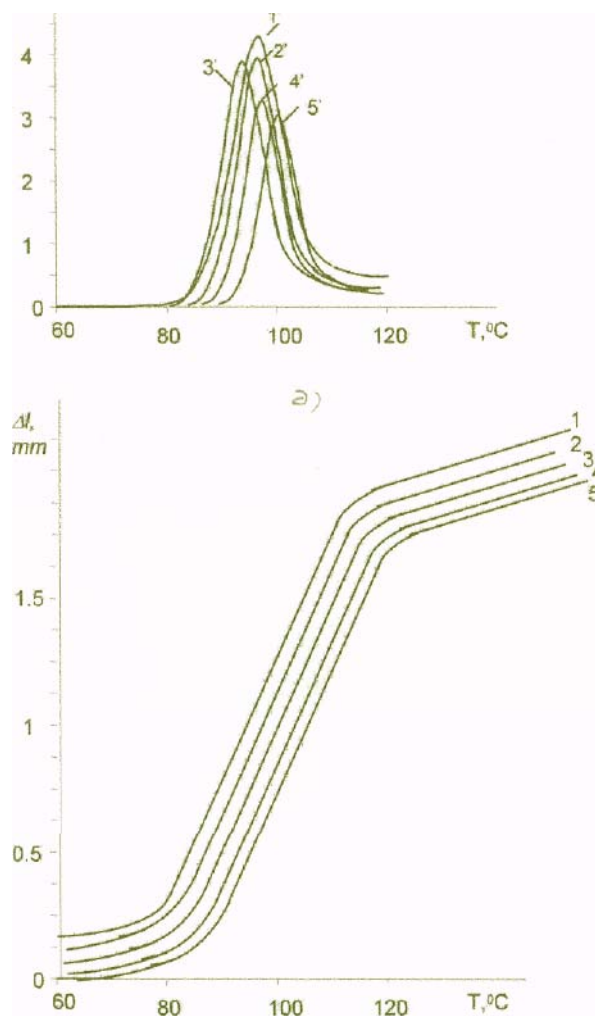


Рис.2 ТД-а и ДТД-кривые –б размораживания деформации сжатия эпоксидной смолы отвержденной МТГФА при $\sigma = 0.7$ МПа (количество циклов сжатия 1-5)

Как показали экспериментальные данные, от цикла к циклу практически не меняются такие температурные характеристики, как T_c , $T_c^{ср}$, T_3 , тогда как α_c , $\alpha_{вз}$, деформируемость и модуль упругости ЭК претерпевают количественные изменения. Уменьшение деформируемости полимера после каждого цикла, по-видимому, можно объяснить уменьшением подвижности трехмерной сетки, что как известно является следствием увеличения частоты сшивки. За изменением частоты сшивки следили по характеристической полосе поглощения при 917см^{-1} [6] от концентрации эпоксигрупп диглицидилового эфира дифенилолпропана, выделенного при пе-

регонке из эпоксидной смолы [7]. В результате проведения пяти циклов «замораживания» деформацией сжатия в ЭК методом ИКС, не было зафиксировано образования новых химических связей, что также было подтверждено методами термогравиметрии и ДТА [8]. Очевидно, изменение подвижности сетки полимера произошло за счет увеличения числа физических узлов сшивки [4,9]. Это предположение подтверждается и тем, что после каждого цикла образец восстанавливает свои первоначальные размеры, что может иметь место только при образовании физических узлов сшивки, которые формируются без уменьшения свободного объема полимера. Кроме того, образование химических узлов сшивки после каждого цикла «замораживания-размораживания» маловероятно потому, что это повлекло бы за собой уменьшение удельного объема, усадку образца в результате образования новых химических связей, что в свою очередь, не позволило бы ему восстановить исходные размеры при «размораживании».

Полученные на дериватографе с дилатометрическим адаптером результаты были проверены механическим измерением длины образцов после каждого цикла с точностью до 0,01 мм. При этом были получены идентичные результаты: после «размораживания», независимо от количества циклов, образец восстанавливал свои первоначальные размеры, а величина «размораживаемой» деформации уменьшилась от цикла к циклу: 0,520; 0,490; 0,430; 0,0459; 0,0420. Причем величина модуля упругости эпоксидного компаунда после пяти циклов «замораживания» деформаций сжатия увеличилась на 15%, что необходимо учитывать при испытании моделей, изготовленных из эпоксидной смолы отвержденной метилтетрагидрофталевым ангидридом.

Таким образом, ТД и ДТД исследования деформации оптически-чувствительных полимеров, в частности отвержденных эпоксидных композиций, дают возможность получения таких важнейших физико-механических характеристик материалов, как температура стеклования, температура замораживания, коэффициенты линейного расширения в стеклообразном и высокоэластическом состояниях и модуль упругости в широком температурном интервале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев П.В., Лебедева Л.Н. Влияние воды и пластификаторов на технологические свойства и процесс отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20. Журнал прикладной химии, 2000, т.73, №1, с.140-144.
2. Хесин Г.Л., Аскодский А.А., Маршалкович А.С. Основные пути синтеза оптически-чувствительных полимеров для различных направлений метода фотоупругости. В сб. научн.тр.МИСИ «Синтез и изучение свойств оптически-чувствительных материалов. «М.1987, с.5-22
3. Яралов Л.К., Ованесова Г.С. Исследование кинетики отверждения эпоксидной смолы ангидридами дикарбоновых кислот методом динамического дифференциально-термического анализа. Химия и химическая технология. 1975, т. 18, вып.10, с. 1571-1573

4. З.Гуль В.Е., Кулезов В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М., «Высшая школа», 1972, 275 с.
5. Алигулиев Р.М., Ованесова Г.С., Магеррамов С.Г., Оганян В.Л., Касумов Н.А. Методика исследования комплекса теплофизических свойств полимеров методами дилатометрии и ДТА. Нефть и газ, 1985, №11, с.47-51
6. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Изд. «Мир».1965, 216 с
7. Пятыйш Л.В., Голенев А.Н. Экспресс-метод определения эпоксидного числа в эпоксидных диеновых смолах. В сб.тр.МИСИ №104. «Моделирование задач динамики, термоупругости и статки поляризациино-оптическим методом», М. 1972, с. 157-159
8. Ованесова Г.С., Алигулиев Р.М. Дифференциальный термический анализ полиолефинов БИ ВИНТИИ, Деп.научн. работ ЦИНИТЭнефтехим №88, НХ-Д-83, 1983, 66с.
9. Анисимов Ю.Н., Савин С.Н. Формирование, пространственная структура и прочностные свойства взаимопроникающих полимерных сеток на основе олигомер-олигомерных систем низкотемпературного отверждения. Журнал прикладной химии. 2001, т.74, №4, с. 933-636.

EPOKSİD KOMPOZİSİYALARIN DEFORMASİYASININ TERMODİLATOMETRİK TƏDQIQI

E.Ə.MƏSİMOV, Ç.R.FƏRƏCOV, Q.S.MARTİNOVA,
Ş.Ş.SÜLEYMANOV, E.H.İSMAYİLOV

ANNOTASİYA

Məqalədə termodilatometrik metodun tətbiqi ilə tikinti materialları və konstruksiyalarının gərgin deformasiya olunmuş halını modelləşdirməyə imkan verən optiki-həssas materiallar tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, epoksid kompozisiyalarda sıxılma nəticəsində yaranan deformasiyanın boşalma prosesi üçün T_c , T_{dond} , α və E kimi parametrləri təyin edilə bilər. Deformasiya prosesinin tsiklik təkrarı T_s , T_s^{sh} , T_{dond} . Parametrlərinin qiymətinə təsir etmədiyi halda α və E parametrlərinin qiymətləri tikilmə tezliyindən asılı olaraq dəyişir.

DILATOMETRIK STUDY OF EPOXIDE COMPOSITIONS DEFORMATION

E.A.MASIMOV, G.R.FARADJOV, G.S.MARTİNOVA,
Sh.Sh.SULEYMANOV, E.H.ISMAILOV

ABSTRACT

Using the dilatometrik method the optical-aktive materials modeling the defected mode of construction materials are studied. The possibilities for defermination of parameters such as T_c , T_{fr} , α , E on the base of unfreezing of deformation of compressed epoxide compounds the cyclic deformation doesn't change the value of T_g , T_g^{sh} , T_s but the changing of α and E is observed due to increasin of the seving frequency.