

На правах рукописи

Наумкин Николай Сергеевич

**РАЗРАБОТКА ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА**

01.04.01 - приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» (г. Красноярск) и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (г. Красноярск)

Научный руководитель: **Шестаков Николай Петрович**
кандидат физ.-мат. наук, доцент, старший научный сотрудник ФГБУ науки Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук

Научный консультант: **Слабко Виталий Васильевич**
доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой фотоники и лазерных технологий ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»

Официальные оппоненты: **Лексиков Александр Александрович**
доктор технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник ФГБУ науки Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук

Маркин Виктор Борисович
доктор технических наук, профессор кафедры физики и технологии композиционных материалов ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева», (г. Красноярск)

Защита состоится _____ 2013 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 003.055.01 при ФГБУ науки Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 660036, Красноярск, Академгородок, 50 стр. 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» и Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук

Автореферат разослан _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 003.055.01
доктор физ.мат. наук

Втюрин
Александр
Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Композиционные материалы на основе эпоксидного полимера широко используются в качестве конструкционных материалов, в космическом строительстве, судостроении, авиастроении, машиностроении, ремонте гидротехнических сооружений и других областях. Улучшение физико-механических свойств эпоксидного полимера, является актуальной научно-технической задачей. На сегодняшний день увеличение прочностных свойств достигают путем армирования матрицы полимера углеродными волокнами и дисперсными материалами. Известен и другой путь повышения прочности эпоксидного полимера, связанный с изменением его внутренней структуры. Как известно, теоретическая прочность эпоксидных полимеров на 2-3 порядка выше прочности, наблюдаемой на практике [1]. Однако, структура реального полимера неоднородна и имеет определенные дефекты, наличие которых снижает физико-механические свойства полимера. Одними из дефектов являются несвязанные молекулы исходных компонентов (отвердитель, ЭД-22), которые по разным причинам, не сшили с матрицей полимера. Приближение реальной прочности полимера к теоретически вычисленной, возможно при устранении дефектов в структуре, либо при существенном уменьшении их количества. Контроль над несвязанными компонентами возможен при использовании ИК спектроскопии. Исследованиям ИК спектров полимера на основе ЭД-22 и отвердителей с различными катализаторами посвящен ряд работ следующих авторов: Э.М. Ягунд, В.Н. Савченко, Л.И. Маклаков, В.Ф. Строганов, М.К. Antoon, J.L. Koenig, G.C. Stevens, B.V. Mele, E. Verdonck, Yingfeng Yu, Xinhui Zhong. В работах Н. Lee, K. Neville, W. Fisch, W. Holmann, J. Koskikallio рассматривается контроль за несвязанными компонентами посредством измерения потери массы при нагревании. Однако, существующие на данный момент методы контроля за несвязанными компонентами имеют ряд недостатков: метод измерения потери массы при нагревании не позволяет определять тип несвязанных молекул; метод экстрагирования трудоемок, требует большого количества образца и использование растворителя; метод ИК спектроскопии паров полимера имеет недостаточную чувствительность, так как эпоксидные полимеры имеют малое количество несвязанных компонентов, а газовая фаза имеет малую оптическую плотность. Таким образом, **актуальной и практически значимой задачей** является разработка новых оптических методов исследования структуры эпоксидного полимера, обеспечивающих с одной стороны высокую чувствительность, а с другой стороны высокую экспрессность анализа.

Цель работы – разработка оптических методов исследования структуры эпоксидного полимера.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка и обоснование количественных спектральных параметров, характеризующих структуру эпоксидного полимера.
2. Разработка метода определения типа и относительного количества несвязанных молекул, позволяющего анализировать микрообразцы эпоксидного полимера с высокой чувствительностью.
3. Разработка оптического метода, позволяющего измерять концентрацию наноалмазов, находящихся во взвешенном состоянии в суспензии отвердителя.
4. Разработка метода полимеризации в градиентном температурном поле.

Методы исследования

Поставленные задачи решены при помощи следующих методов: ИК спектроскопии, дифференциального термического анализа; масс-спектрометрии; динамического механического анализа; метода абсорбции; оптической и электронной микроскопии; метода экстрагирования. Кроме того использовались разработанный автором метод термоспектрального анализа и метод направленной полимеризации во внешнем градиентном температурном поле. При разработке программного обеспечения использовался программный пакет OPUS 6.5, MatLab. Для разделения спектральных контуров использовалась программа PicFit 4.1.

Объект исследований

Материалы на основе эпоксидного полимера горячего отверждения, компонентами которого являются эпоксидиановая смола ЭД-22 (ГОСТ 10587-84), отвердитель – изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИЗО-МТГФА, ТУ 38.103149-85) и ускоритель отверждения – 2,4,6-трис(диметиламинометил) фенол (УП-606/2).

Предмет исследований

Структура эпоксидного полимера.

Научная новизна

1. Разработан термоспектральный метод, основанный на автоматизированном измерении ИК спектров конденсата продуктов испарения микрообразца эпоксидного полимера. Метод позволяет определять тип и относительное количество несвязанных компонентов с высокой точностью.
2. Разработаны и обоснованы количественные параметры, основанные на измерении интегральных интенсивностей спектральных линий, позволяющие исследовать структуру эпоксидного полимера.
3. Разработан метод направленной полимеризации эпоксидного полимера, основанный на передвижении контейнера, содержащего эпоксидную смесь, через градиентное температурное поле. Метод позволяет выращивать полимеры из смеси в которой энергии

экзотермической реакции недостаточно для самораспространения фронта полимеризации.

4. Обнаружен эффект выдавливания несвязанных компонент при направленной полимеризации эпоксидного полимера во внешнем градиентном температурном поле.

Значение для теории

Обнаруженный эффект выдавливания несвязанных компонентов при направленной полимеризации в градиентном температурном поле дает основание для его дальнейшей теоретической интерпретации.

Значение для практики

1. На основе разработанного термоспектрального метода создана установка, которая может быть использована для определения типа и количества несвязанных компонент массой до 10^{-5} г., в образцах эпоксидного полимера массой 0,01 г.
2. С помощью введенных спектральных параметров, характеризующих сетчатую структуру, разработан экспрессный метод исследования эпоксидных материалов.
3. Разработанная методика и установка направленной полимеризации во внешнем градиентном температурном поле может быть использована в производстве полимеров.
4. Эффект выдавливания несвязанных компонент, наблюдаемый при направленной полимеризации, может быть использован для улучшения структуры эпоксидного полимера.
5. Представленные в работе результаты и методики используются при выполнении НИР и в учебном процессе магистров и аспирантов в ИФ СО РАН и ФГАОУ ВПО СФУ, а также могут быть использованы в части контроля рецептуры при оптимальном подборе компонентов полимерных компаундов, используемых для инъекционных работ на гидросооружениях.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту

1. Введенные в диссертации параметры α и β позволяют экспрессно осуществлять измерение соотношения сложноэфирных и карбоксильных групп в полимере, а также отношение количества сложноэфирных связей к содержанию ЭД-22.
2. Термоспектральный метод исследования внутренней структуры в микрообразцах эпоксидного полимера позволяет определять тип и количество несвязанных компонент массой 10^{-5} г., в образцах эпоксидного полимера массой 0,01 г.
3. Разработан и запатентован метод направленной полимеризации во внешнем градиентном температурном поле, позволяющий создавать образцы с низкой дефектностью.

4. Методом ИК спектроскопии показано наличие эффекта выдавливания несвязанных компонентов, при направленной полимеризации во внешнем градиентном температурном поле.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность представленных в диссертации результатов, подтверждаются воспроизводимостью экспериментальных данных, корректным использованием лицензированных современных приборов и методик, непротиворечивостью с существующими теоретическими представлениями. Правомерность разработанных в диссертационной работе методик подтверждается удовлетворительной сходимостью с результатами, полученными при использовании других методов экспериментальных исследований и не противоречивостью с результатами исследований других авторов.

Личный вклад автора

Основные научные и практические результаты получены лично автором и при его непосредственном участии, в том числе разработан метод термоспектрального определения типа и относительного количества несвязанных компонентов эпоксидного полимера, изготовлена термоспектральная установка, разработана программа для автоматизированного измерения ИК спектров и управления температурным контроллером, выполнены спектральные исследования образцов эпоксидного полимера, обработка и интерпретация полученных экспериментальных результатов (разделение спектральных контуров, измерение интегральных интенсивностей), изготовлена установка для направленной полимеризации, выращены и исследованы образцы эпоксидного полимера.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Восьмой Всероссийской конференции «ФХУДС-VIII» (Белгород, 2008); Научной конференции студентов аспирантов и молодых ученых-физиков «НКСФ» (Красноярск, 2008, 2009, 2010 (присужден диплом первой степени)); Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «V Ставеровские чтения» (Красноярск, 2009); IV-ой Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, «Прикладные аспекты химической технологии, полимерных материалов и наносистем» (Бийск, 2010); 2-ом Международном симпозиуме «Физика низкоразмерных систем» (Ростов-на-Дону – пос. Лоо, 2010); Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2011 (присужден диплом первой степени), 2012 (присужден диплом третьей степени)); VIII-ой Всероссийской конференции творческой молодежи «Актуальные проблемы авиации и космонавтики» (Красноярск, 2012 (присужден диплом первой степени)). Результаты научной работы опубликованы в сборниках трудов

конференций и журналах «Материаловедение» и «Приборы и техника эксперимента». Работа была представлена в инновационных проектах «Селигер» (Тверь, 2009) и «Интерра» (Новосибирск, 2009).

Исследования, представленные в работе, были поддержаны грантами и проектами: грант №27.1 Президиума РАН, грант 9.1 Отделения физических наук РАН; интеграционный проект №5 СО РАН; Молодежный научно-технический проект, выполняемый в рамках развития СФУ на 2007-2010г.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 2 статьи в журналах из списка ВАК, 2 статьи в сборниках трудов конференций, 13 тезисов международных и российских конференций. Получен патент РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка используемой литературы. Работа изложена на 102 страницах, иллюстрируется 39 рисунками и включает 1 таблицу, список цитируемой литературы содержит 112 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена общая характеристика работы: обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения о публикациях по теме исследований и апробации материалов диссертации.

Первая глава – обзорная, состоящая из нескольких разделов. В разделе 1.1 рассматривается классификация аморфных полимеров, которые подразделяются на термопласты и реактопласты. Реактопласты являются химически сшитыми полимерами (ХСП), типичными примерами которых, являются полимеры на основе фенольных, фенолформальдегидных и эпоксидных смол. Примерами термопластов являются полиэтилен, полистирол, и поливинилхлорид. Отнесение класса – термопласт или ХСП, зависит от того, может ли он достичь жидкого состояния путем нагрева или нет. Главной особенностью ХСП является то, что полимер состоит из повторяющихся единиц, связанных ковалентными связями, которые формируются в течение процесса полимеризации.

В разделе 1.2 описаны существующие модели молекулярной структуры аморфных полимеров. До 1957 года описанием структуры полимера являлась модель статистического клубка, в которой макромолекулы имеют случайное распределение [2]. В работах В.А. Каргина, Н.Ф. Китайгородского рассматривается пачечная модель. Предполагалось, что цепи, входящие в пачку, уложены примерно параллельно друг другу и проходят сквозь ряд

чередующихся областей относительного порядка и беспорядка. Их предполагал существование доменной структуры. Авторы Клемент и Гейл предложили супердоменную модель структуры полимера. Супердомены представляют собой конгломерат доменов, которые соединены между собой относительно большим числом проходных цепей. Модель Матвеева-Аскадского предполагает наличие глобулярных структур в аморфных полимерах. Козловым Г.В. и Новиковым В.У. рассматривается кластерная модель структуры полимера.

В разделе 1.3 приводятся известные методы исследования структуры полимера.

Исходные компоненты, функциональные группы которых не вступили в химическую связь, являются одним из типов дефектов в структуре эпоксидного полимера, влияющих на физико-механические свойства. Традиционно обнаружение их в структуре решается несколькими способами: измерением потери массы при нагревании, методом экстрагирования, методом ИК спектроскопии паров полимера. Однако, данные методы имеют ряд особенностей: Метод измерения потери массы при нагревании не позволяет определять тип несвязанных молекул; Метод экстрагирования трудоемок и требует большого количества исследуемого образца, а также, при использовании данного метода невозможно определить тип несвязанных исходных компонентов; Метод анализа паров полимера, с использованием ИК спектроскопии имеет недостаточную чувствительность. Данный анализ выполняется на стандартном приборе TG-FTIR, состоящем из приставки, осуществляющей термогравиметрический анализ, и ИК спектрометра Фурье преобразования. Принцип работы метода заключается в испарении образца, путем его нагрева и дальнейшем анализе газовой фазы с использованием ИК спектрометра. В течение всего эксперимента фиксируется изменение теплоемкости, измерение потери массы образца и снимается спектр ИК поглощения газовой фазы продуктов испарения.

В разделе 1.4 рассматриваются особенности методов полимеризации таких как: литье под давлением и прессование для реактопластов и термопластов. Представлены основы известного метода фронтальной полимеризации, предложенного Н.М. Чечило. Приводятся отличительные особенности данного метода и некоторые типы установок полимеризации.

Таким образом, в первой главе определены наиболее актуальные области исследования эпоксидного полимера. А именно, разработка методов исследования структуры эпоксидного полимера и разработка новых методов полимеризации.

Во второй главе приведены результаты исследований, выполненных автором, колебательных полос карбонильной группы в процессе отверждения эпоксидного полимера методами ИК спектроскопии.

В разделе 2.1 рассматривается процесс отверждения эпоксидного полимера, сопровождающийся химической реакцией, в результате которой образуется сетчатая структура полимера. Особенностью отверждения ЭД-22

изометилтетрагидрофталевым ангидридом, является интенсивное изменение спектральных линий ИК поглощения в области колебаний карбонильной группы (C=O). Эта область удобна тем, что ЭД-22 и отвердитель не имеют спектральных линий с одинаковыми волновыми числами (рис. 1 спектры 1 и 2). Напрямую C=O группа не участвует в химической связи между ЭД-22 и отвердителем. Однако, при различных состояниях и соединениях отвердителя в полимере спектральные линии, характеризующие колебание карбонильной группы трансформируются.

В работе было показано, что при сопряжении со сложноэфирной связью, валентное колебание карбонильной группы характеризуется линией 1733 см^{-1} . В составе карбоксильной группы, колебание C=O характеризуется линией 1710 см^{-1} , а в ангидридной группе исходного отвердителя спектральными линиями 1777 , 1850 см^{-1} . Представленная интерпретация спектральных линий согласуется с результатами, полученными ранее в работе [3].

В разделе 2.2 рассмотрено спектральное исследование пограничного полимера, полученного в результате полимеризации на границе раздела ЭД-22 – отвердитель. На поверхностях пограничной полимерной пленки искусственным путем создается максимально возможное отклонение от стехиометрического соотношения компонентов, т.е. максимально дефектная структура. Поэтому в спектре ИК поглощения интенсивность спектральной линии, характеризующей дефекты сетчатой структуры, достигает максимального значения. Спектральная полоса 1710 см^{-1} является одной из самых интенсивных в спектре пограничного полимера (рис. 1 спектр 3). Следовательно, данная спектральная линия характеризует дефекты сетчатой структуры, связанные с карбоксильными группами.

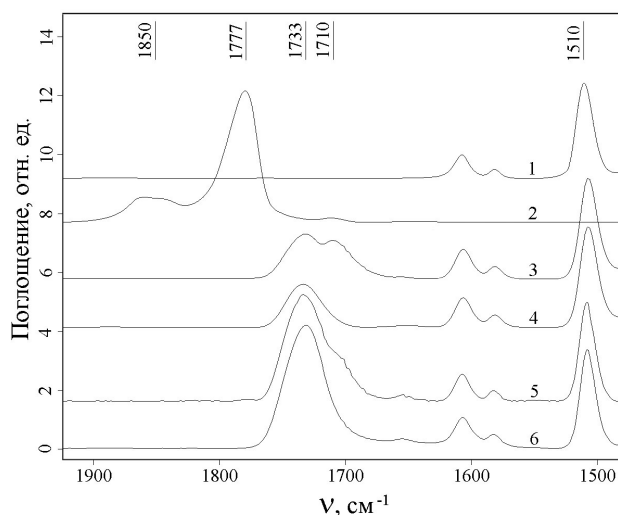


Рис. 1. Спектры ИК поглощения образцов: 1 – ЭД-22; 2 – отвердитель; 3 – поверхность пограничной полимерной пленки, полученной в условиях избытка отвердителя; 4 – поверхность пограничной полимерной пленки, полученной в условиях избытка отвердителя, после нагрева (в течении 2 часов при температуре 150°C); 5 – эпоксидный полимер, полученный в изотропном температурном поле; 6 – эпоксидный полимер, полученный методом направленной полимеризации. ν – волновое число

В разделе 2.3 представлен экспрессный метод исследования структуры эпоксидного полимера, посредством вычисления, предложенных автором, параметров α и β .

$$\alpha = \frac{I_{1733}}{I_{1710} + I_{1733}}, \quad (1)$$

где α – коэффициент, характеризующий соотношение сложноэфирных и карбоксильных групп в полимере. I_{1733} – интегральная интенсивность спектральной линии 1733 см^{-1} , пропорциональна числу сложноэфирных связей; I_{1710} – интегральная интенсивность спектральной линии 1710 см^{-1} , пропорциональна числу карбоксильных групп. Величина α может быть использована для контроля эффективности участия отвердителя в формировании сетчатой структуры.

Интегральная интенсивность спектральной линии 1510 см^{-1} (I_{1510}) пропорциональна содержанию ЭД-22 в образце, так как характеризует колебания ароматических колец, входящих в состав молекулы ЭД-22. Интенсивность данной линии не изменяется в процессе полимеризации. Следовательно, можно определить соотношение количества сложноэфирных связей к содержанию ЭД-22, используя коэффициент β .

$$\beta = \frac{I_{1733}}{I_{1510}}, \quad (2)$$

где β – коэффициент пропорционален отношению количества сложноэфирных связей к содержанию ЭД-22.

Спектры образцов, представленные на рис. 1, были обработаны в программе PeakFit 4.12. Введением количества пиков и соответствующей ширины контура, выполнялось разделение контуров (использовался контур Гаусса). Были измерены интегральные интенсивности линий 1510 , 1710 и 1733 см^{-1} . Результаты вычислений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры, характеризующие структуру эпоксидного полимера, отвержденного ангидридом

№ спектров	α	β
3	0,61	0,70
4	0,96	0,95
5	0,75	2,58
6	0,94	3,53

Номер спектров в таблице 1 соответствует номеру спектров на рис. 1.

Величина α для поверхности пленки пограничного эпоксидного полимера составляет 0,61 (табл. 1, № 3). Это свидетельствует о «рыхлой» структуре (малое количество сшивок в структуре) данной поверхностной области, в которой наблюдается большое количество карбоксильных и низкое количество сложноэфирных групп. Структура, в которой отвердитель частично связан, является термически не устойчивой [4], поэтому при нагреве

пограничного эпоксидного полимера происходит диссоциация и испарение свободных молекул ЭД-22 и отвердителя. После прогрева коэффициент α составляет 0,96 (табл. 1, № 4). Полезно проследить и за коэффициентом β . По мере улучшения сетчатой структуры возрастают величины α и β . Вполне естественно, что для образцов 5 и 6, созданных из эпоксидной смеси, величина β больше чем у образца, созданного на границе не смешанных компонентов (табл. 1 № 3 и 4). Интересно отметить, что для контроля внутренней структуры эпоксидного полимера важны оба параметра. Для поверхности пограничного полимера (рис. 1 спектр 3 и табл. 1 № 3) величины α и β относительно малы. Удаление поверхностных слоев с помощью температурной обработки ведет к их росту. Однако, структура поверхности пограничного полимера (рис. 1 спектр 4 и табл. 1 № 4) остается «рыхлой», так как коэффициент β в 2,5-3,5 раза ниже, чем в образцах 5 и 6 (табл. 1 № 5 и 6). Лучшие структурные характеристики наблюдаются в образце 6, полученном на установке для направленной полимеризации во внешнем градиентном температурном поле.

Таким образом, предложенные параметры позволяют экспрессно определять соотношение сложноэфирных и карбоксильных групп в полимере, а также отношение количества сложноэфирных связей к содержанию ЭД-22.

В третьей главе приводятся результаты исследований структуры матрицы эпоксидного полимера методами дифференциальной колориметрии, оптической и электронной микроскопии. Описан, разработанный автором, метод исследования структуры эпоксидного полимера (метод термоспектрального анализа) и представлены результаты его применения.

При нагреве выше температуры стеклования на поверхности эпоксидного полимера выступают избыточные компоненты исходной смеси в виде микроскопических капель. Размер капель и их количество зависят от содержания химически несвязанных компонентов в образцах. Этот эффект был использован при разработке термоспектрального метода, позволяющего определять тип и относительное количество несвязанных молекул в микрообразцах эпоксидного полимера.

Основу термоспектральной установки, схема которой изображена на рис. 2, составляет инфракрасный фурье-спектрометр Vertex 70, оснащенный микроскопом Hyperion 2000 фирмы Bruker Optics, термостолком (THMS 600 Temperature Controlled Stage) и температурным контроллером T96 фирмы Linkam Scientific Instruments Ltd. Термостолк 5 представляет собой предметный столик микроскопа, с возможностью продувки камеры азотом и регулировки температуры образца с помощью контроллера.

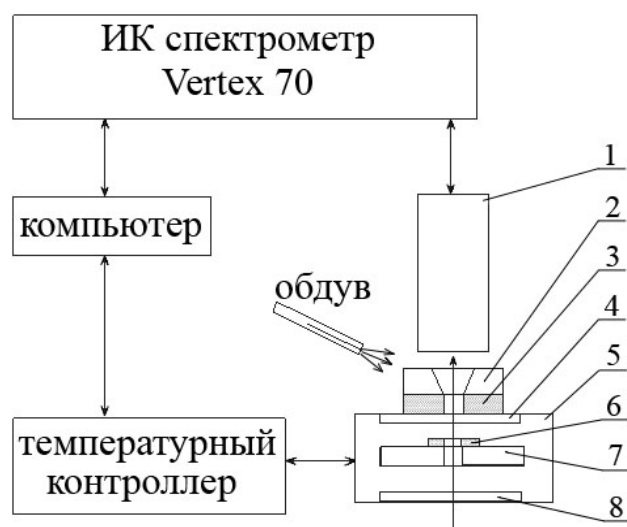


Рис. 2. Схема установки термоспектрального анализа. 1 – микроскоп Nupreion 2000; 2 – радиатор; 3 – микрохолодильник Пельтье; 4, 8 – окна из кристаллического ZnSe; 5 – термостойлик THMS 600; 6 – образец полимера в форме диска с внешним диаметром 6 мм, толщиной 0,08 мм с отверстием в центре диаметром 1 мм; 7 – нагреватель

При нагреве полимера выше температуры стеклования капли несвязанных компонент выступают на поверхность и испаряются. Пары конденсируются в виде тонкой пленки на расположенную над образцом охлаждаемую прозрачную в ИК области подложку. Поглощение света пленкой анализируется ИК спектрометром.

По мере увеличения толщины пленки конденсата растет и поглощение света (рис. 3).

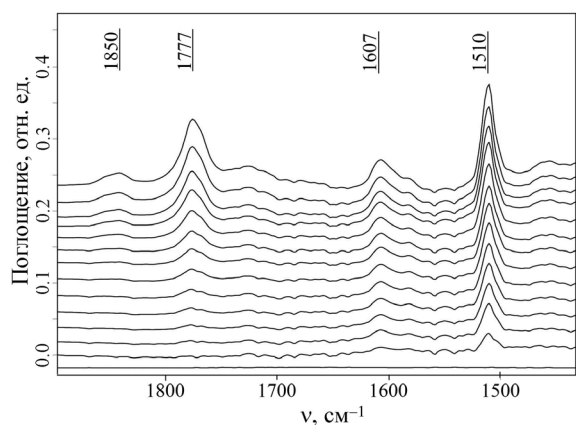


Рис. 3. Спектры ИК поглощения пленки конденсата, в процессе нагревания. Температура образца эпоксидного полимера 200 °С, толщина 0,08 мм. Измерения спектра проводились каждые 11 мин, полное время наблюдений 2,5ч., ν - волновое число

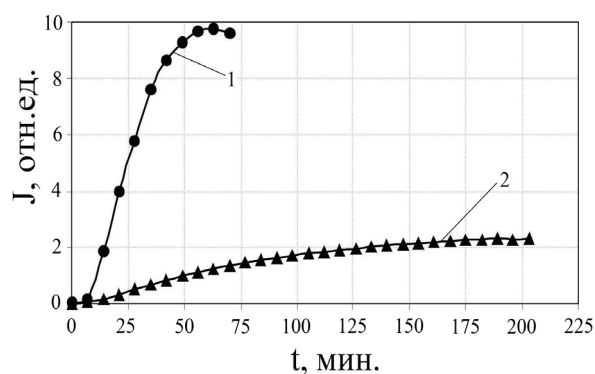


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности ИК поглощения от времени: 1 – для отвердителя (спектральная линия 1777 см^{-1}), 2 – для ЭД-22 (спектральная линия 1510 см^{-1}). J – интегральная интенсивность. Температура нагревателя 200°С

Критерием оценки времени, необходимого для испарения несвязанных компонент из эпоксидного полимера, служит прекращение возрастания интегральной интенсивности линий ИК поглощения, принадлежащих отвердителю и ЭД-22 (рис. 4).

Установлено, что деструкции исследуемого полимера при температуре 200 °С, в атмосфере азота и аргона не наблюдается. Это подтверждается исследованиями образцов эпоксидного полимера с помощью ИК спектрометра и синхронного термоанализатора STA 449С, совмещенном с масс-спектрометром QMS 403С. Отсутствие деструкции в указанных условиях, подтверждается данными, полученными в работе [5].

Результаты исследований зависимости интегральных интенсивностей спектральных линий ИК поглощения, характерных для ЭД-22 и отвердителя, в образцах с различным содержанием исходных компонентов приведены на рис. 5а.

Пересечение кривых соответствует оптимальной пропорции исходных компонент, при которой в полимере после полимеризации содержится минимальное количество несвязанных компонент.

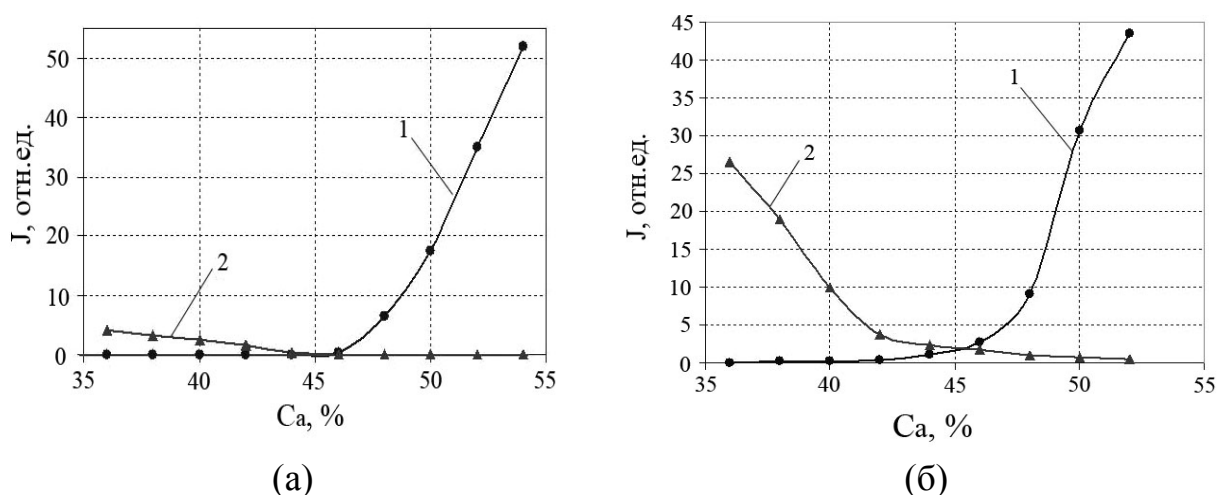


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности ИК поглощения несвязанными компонентами эпоксидного полимера от концентрации ангидрида (отвердителя) в полимере, полученной термоспектральным методом (а) и методом экстрагирования (б): 1 – для отвердителя (спектральная линия 1777 см⁻¹), 2 – для ЭД-22 (спектральная линия 1510 см⁻¹). J – интегральная интенсивность. С_а – концентрация ангидрида в полимере

В работе приводятся результаты исследования экстрактов эпоксидного полимера (рис. 5б), которые сопоставимы с данными, полученными термоспектральным методом. Однако, термоспектральный метод имеет следующие преимущества: измерения автоматизированы, время измерения одного образца невелико – 2,5 часа, масса исследуемого образца около 0,01 г, для проведения эксперимента не требуются химические реактивы. Масса продуктов испарения составляет 10⁻⁵ г. при этом чувствительности

термоспектрального метода достаточно для определения типа и относительного количества несвязанных компонентов в микрообразцах эпоксидного полимера.

В четвертой главе описывается оптический метод определения концентрации наноалмазов, находящихся во взвешенном состоянии, в одном из компонентов эпоксидного полимера.

При хранении наноалмазы склонны к агрегированию и частичному выпадению в осадок. Поэтому точное определение концентрации наноалмазов, находящихся во взвешенном состоянии, в суспензии вызывает затруднение. При работе требуется приготовление десятков и даже сотен образцов, поэтому необходим экспрессный метод измерения малых концентраций наночастиц в суспензии.

Обычно спектральный количественный анализ выполняется в области линии поглощения анализируемого вещества. Наноалмазы имеют слабо выраженные спектральные линии в среднем ИК диапазоне, а отвердитель имеет многочисленные полосы поглощения, которые перекрываются с наноалмазными, это неудобно для измерений. В видимом диапазоне отвердитель прозрачен, а наноалмазы сильно рассеивают излучение, поэтому этот спектральный диапазон хорошо подходит для измерения концентраций наноалмазов в суспензии.

На рис. 6 представлены спектры экстинкции суспензии, с различным процентным содержанием наноалмазов в отвердителе. Толщина исследуемых образцов суспензий составила 1,05 мм.

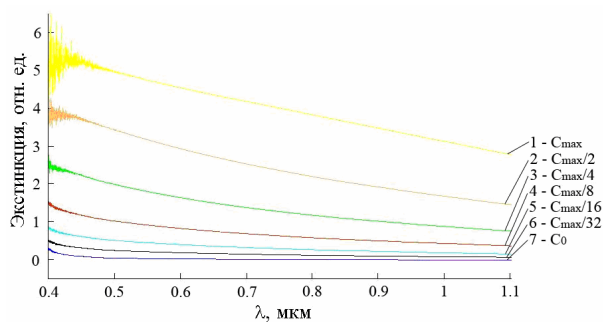


Рис. 6. Спектр экстинкции суспензии. $C_{\max} = 0,28\%$ (максимальная концентрация наноалмазов в отвердителе), $C_0 = 0\%$. λ — длина волны

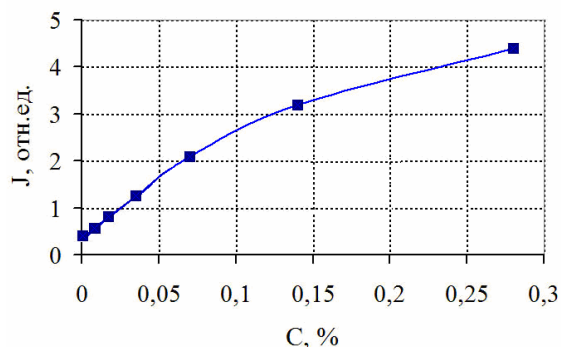


Рис. 7. График зависимости интегральной экстинкции от концентрации наноалмазов в суспензии отвердителя

При увеличении концентрации наноалмазов в отвердителе, происходит смещение спектральной кривой в сторону большего ослабления проходящего света (рис. 6). Т.е. наблюдается зависимость коэффициента экстинкции от концентрации наноалмазов. На рис. 7 представлена зависимость интегральной экстинкции от концентрации наноалмазов в суспензиях.

В разделе 4.1.2 представлены результаты исследования влияния наноалмазов на прочность эпоксидного полимера. Введение в эпоксидный полимер 0,1% наноалмазов, приводит к увеличению прочности на разрыв эпоксидного полимера на 15%.

В разделе 4.2 описывается метод направленной полимеризации во внешнем градиентном температурном поле. Схема установки для направленной полимеризации представлена на рис. 8а.

В герметичный цилиндрический контейнер 1 помещен тефлоновый сосуд, содержащий смесь исходных компонентов 2. Полимеризация смеси производится путем перемещения контейнера сверху вниз с помощью часового механизма 4, через температурные зоны, которые расположены вдоль оси нагревателя (ось Z). Распределение температуры, создаваемое нагревателем 3, вдоль оси Z предварительно измерено и представлено на рис. 8б. Длина нагревателя составляет 12 см. Температура в области максимального нагрева вдоль оси Z контролируется термопарой 5, которая крепится к нагревателю и соединена с цифровым термометрическим устройством.

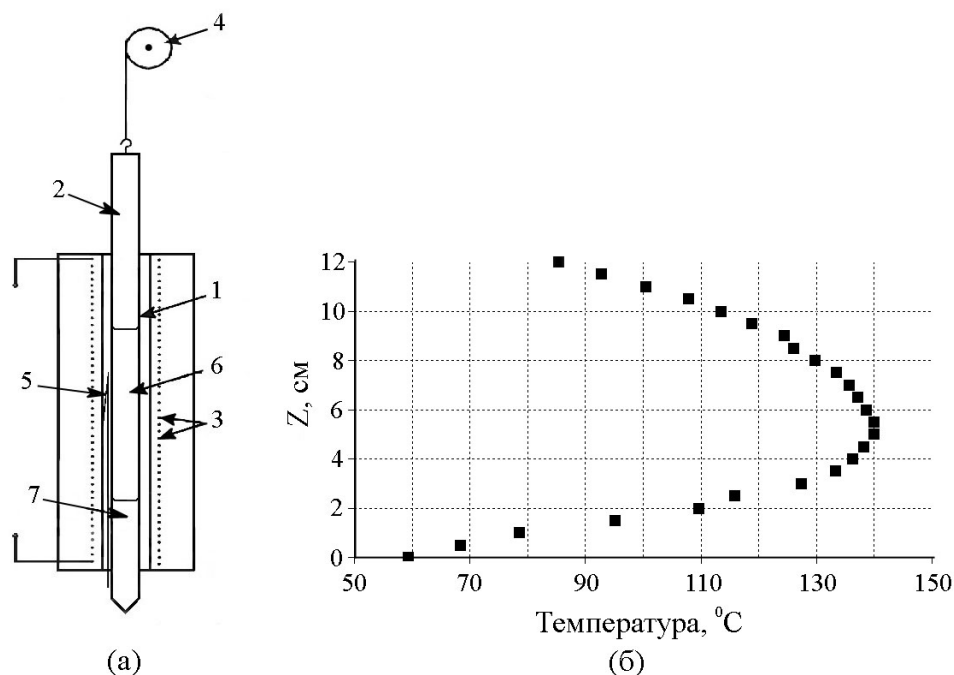


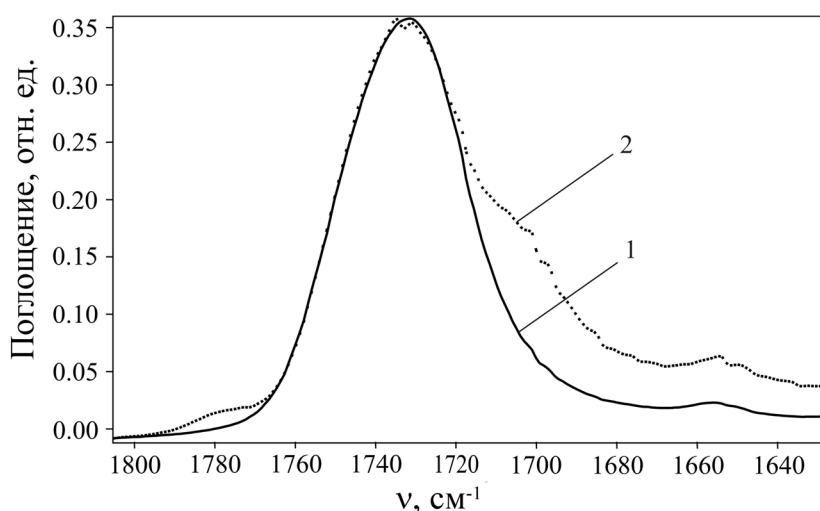
Рис. 8. (а) – схема экспериментальной установки для направленной полимеризации. 1 – герметичный контейнер, содержащий тефлоновый сосуд; 2 – жидкая смесь исходных компонентов полимера, помещенная в тефлоновый сосуд; 3 – трубчатый керамический нагреватель; 4 – устройство для передвижения контейнера через температурные зоны; 5 – термопара; 6 – диффузная граница раздела жидкость – твердый полимер; 7 – растущий полимер. (б) – распределение температуры вдоль оси нагревателя Z

Вязкость исходной полимерной смеси невелика, поэтому молекулы могут свободно передвигаться таким образом, чтобы реакционно-способные

группы могли сталкиваться друг с другом. Между твердой и жидкой фазами существует диффузная граница раздела, и по мере продвижения контейнера вдоль оси нагревателя она плавно передвигается снизу вверх.

В известных установках фронтальной полимеризации [6-7] образец изначально находится в изотропном температурном поле, а градиент температуры образуется за счет экзотермической реакции. В предлагаемом методе образец постепенно нагревается, посредством прохождения через градиентное температурное поле, которое создается нагревателем, а выделение тепла в пограничном слое при полимеризации может усиливать температурный градиент. Если выделение тепла при экзотермической реакции недостаточно для самораспространения фронта полимеризации, то в предлагаемой установке все равно будет реализовываться механизм направленной полимеризации. Скорость движения диффузной границы совпадает со скоростью движения контейнера.

В разделе 4.2.2 сравниваются спектры ИК поглощения полимера, полученного методом направленной полимеризации (образец №1) и полимера, полученного в изотропном температурном поле (образец №2) (рис. 9). Соотношение исходных компонентов в образцах является одинаковым (ЭД-22/отвердитель/ускоритель – 100/100/0,3).



**Рис. 9. Спектры ИК поглощения. 1 – образец №1; 2 – образец №2.
ν – волновое число**

В образце №1 спектр ИК поглощения содержит интенсивную линию, характеризующую сложноэфирную связь 1733 см^{-1} и практически нулевую линию 1710 см^{-1} (рис. 9, кривая 1). Напротив, образец № 2, наряду с линией 1733 см^{-1} , содержит спектральные линии, связанные с присутствием молекул свободного - 1777 см^{-1} , кристаллического и частично связанного отвердителя - 1710 см^{-1} (рис. 9, кривая 2).

Таким образом, образец №1 имеет меньшее количество дефектов сетчатой структуры, связанных с карбоксильными группами, чем образец №2.

В разделе 4.2.3 представлены результаты исследования эффекта выдавливания несвязанных компонент в полимере, полученном при направленной полимеризации во внешнем градиентном температурном поле.

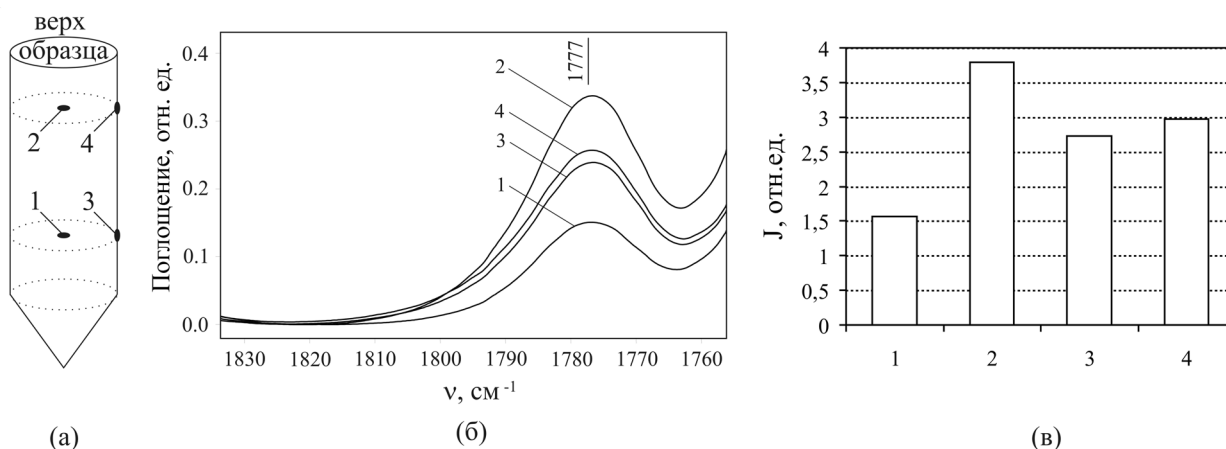


Рис. 10. Результаты исследования эффекта выдавливания несвязанного отвердителя. (а) – полимерный образец; 1,2,3,4 – области измерения спектра ИК поглощения образца. (б) – спектр поглощения, в соответствующих областях полимерного образца (1,2,3,4); ν – волновое число. (в) – диаграмма интегральной интенсивности J линии 1777 см^{-1} для областей образца полимера (1,2,3,4)

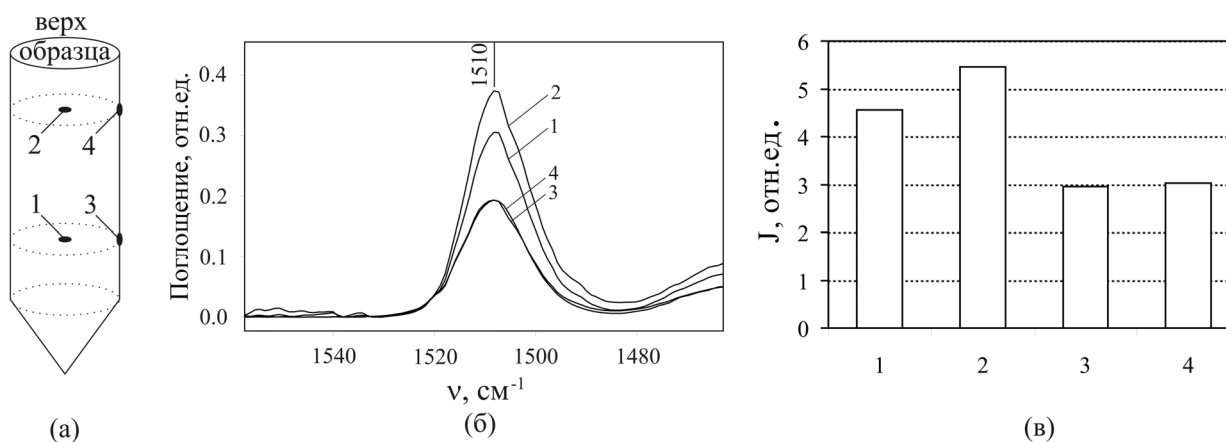


Рис. 11. Результаты исследования эффекта выдавливания несвязанной ЭД-22. (а) – полимерный образец; 1,2,3,4 – области измерения спектра поглощения образца. (б) – спектр поглощения в соответствующих областях полимерного образца (1,2,3,4); ν – волновое число. (в) – диаграмма интегральной интенсивности J линии 1510 см^{-1} для областей образца полимера (1,2,3,4)

Анализ проводился по интегральным интенсивностям линий ИК поглощения 1777 и 1510 см^{-1} , которые пропорциональны содержанию отвердителя и ЭД-22, соответственно.

На рис. 10, 11 представлены результаты исследования образцов с избытком отвердителя (соотношение ЭД-22/отвердитель/ускоритель –

100/233,3/0,3) и с избытком ЭД-22 (соотношение ЭД-22/отвердитель/ускоритель – 100/56,3/0,3).

При направленной полимеризации во внешнем градиентном температурном поле наблюдается выдавливание несвязанных компонент отвердителя и ЭД-22 снизу вверх.

В разделе 4.2.4 и 4.2.5 представлены результаты сравнения образцов №1 и №2, с использованием метода абсорбции (рис. 12) и динамического механического анализа (рис. 13).

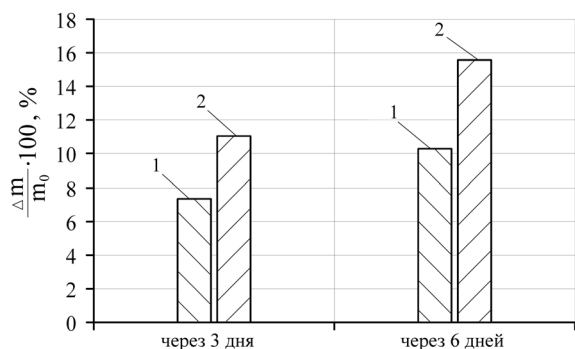


Рис. 12. Диаграмма зависимости процентного содержания массы абсорбированного ацетона в образце от времени вымачивания. 1 – образец №1. 2 - образец №2. m_0 – исходная масса образца; m – масса вымоченного в ацетоне образца, $\Delta m = m - m_0$ – массовая доля ацетона, проникшего в объем образца

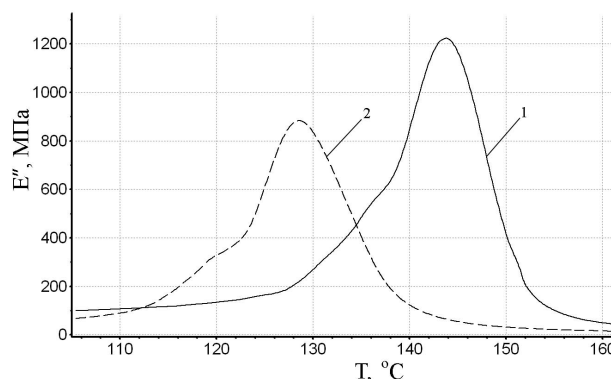


Рис. 13. График зависимости мнимой части модуля упругости от температуры. 1 – образец №1. 2 – образец №2. E'' – мнимая часть модуля упругости. T – температура

Условия вымачивания, исследуемых полимеров, одинаковые. Однако, в образце №1, полученном при направленной полимеризации во внешнем градиентном температурном поле, абсорбция растворителя (ацетона) меньше, чем в образце №2, полученном в изотропном температурном поле (рис. 12). Меньшая абсорбция растворителя в полимере, свидетельствует о меньшем объеме микропор и микротрещин.

Образец №1 имеет температуру стеклования на 15 °C выше, чем температура стеклования образца №2 (рис. 13). Известно, что повышение температуры стеклования свидетельствует об увеличении количества узлов сетки химических связей [8].

Таким образом, механизм направленной полимеризации во внешнем градиентном температурном поле приводит к увеличению термической стойкости и уменьшению абсорбции растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

- Разработаны и обоснованы параметры α и β , основанные на измерении интегральных интенсивностей спектральных линий ИК поглощения 1733, 1710, 1510 см^{-1} .
- Предложенные параметры позволяют измерять соотношение сложноэфирных и карбоксильных групп в полимере, а также отношение количества сложноэфирных связей к содержанию ЭД-22 спектральным методом.
- Разработан термоспектральный метод исследования структуры в микрообразцах эпоксидного полимера, который позволяет определять тип и количество несвязанных компонентов массой до 10^{-5} г., в образцах эпоксидного полимера массой 0,01 г.
- Разработан оптический метод определения концентрации наноалмазов, в одном из компонентов эпоксидного полимера.
- Установлено, что добавление в эпоксидный полимер 0,1% наноалмазов приводит к увеличению прочности на 15%.
- Разработан и запатентован метод направленной полимеризации во внешнем градиентном температурном поле, позволяющий создавать образцы с низкой дефектностью.
- Методом ИК спектроскопии показано наличие эффекта выдавливания несвязанных компонентов, при направленной полимеризации во внешнем градиентном температурном поле.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах из перечня ВАК

1. Структура матрицы эпоксидного полимера / Н.С. Наумкин, Н.П. Шестаков, А.А. Иваненко и др. // Материаловедение. – 2012. – №1. – С. 31-34.
2. Термоспектральная установка для оценки содержания несвязанных компонентов в микрообразцах эпоксидного полимера / Н.С. Наумкин, Н.П. Шестаков, А.А. Иваненко и др. // Приборы и техника эксперимента. – 2012. – №2. – С. 155-158.

Работы, опубликованные в других журналах и сборниках

1. Наумкин, Н.С. Анализ несвязанных компонент эпоксидных полимеров / Н.С. Наумкин, А.Б. Шестаков, А.А. Иваненко // Материалы VIII Всероссийской конференции творческой молодежи «Актуальные проблемы авиации и космонавтики». – Красноярск, 2012. – С. 136.
2. Исследование сетчатой структуры эпоксидного, полученного методом направленной полимеризации / Н.С. Наумкин, А.А. Пшеничная, А.Б. Шестаков, А.А. Иваненко // Материалы VIII Всероссийской конференции творческой молодежи «Актуальные проблемы авиации и космонавтики». – Красноярск, 2012. – С. 129.

3. Установка для направленной полимеризации эпоксидного полимера / Н.С. Наумкин, А.Б. Шестаков, А.А. Иваненко, А.А. Пшеничная // Материалы VIII Всероссийской конференции творческой молодежи «Актуальные проблемы авиации и космонавтики». – Красноярск, 2012. – С. 125.
4. Исследование эпоксидного полимера, полученного в результате полимеризации на границе раздела эпоксидная смола – отвердитель / Н.С. Наумкин, Д.Д. Рябов, А.Б. Шестаков, А.А. Иваненко // Материалы 50 Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». – Новосибирск, 2012. – С. 63.
5. Термоспектральный метод измерения продуктов испарения эпоксидного полимера / Н.С. Наумкин, А.Б. Шестаков, Н.П. Шестаков, А.А. Иваненко // Материалы XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» Серия физика. – Новосибирск, 2011. – С. 348-349.
6. Микроскопия дефектов структуры матрицы эпоксидного полимера / Н.С. Наумкин, О.В. Бурова, Н.П. Шестаков и др. // Материалы научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков НКСФ-XXXIX. – Красноярск, 2010. – С. 80.
7. Инфракрасная спектроскопия дефектов структуры эпоксидного полимера / Н.С. Наумкин, О.В. Бурова, Н.П. Шестаков и др. // Материалы научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков НКСФ-XXXIX. – Красноярск, 2010. – С. 82.
8. Инфракрасная спектроскопия продуктов испарения эпоксидного полимера / Н.С. Наумкин, А.Б. Шестаков, Н.П. Шестаков и др. // Материалы научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков НКСФ-XXXIX. – Красноярск, 2010. – С. 93.
9. Исследование границ раздела молекулярных блоков эпоксидного полимера / Н.С. Наумкин, Н.П. Шестаков, А.А. Иваненко и др. // Труды 2 го Международного симпозиума (LDS-2010), Физика низкоразмерных систем. – Ростов-на-Дону – пос. Лоо, 2010. – С. 298-301.
10. Исследование дефектов молекулярной структуры эпоксидного полимера методом ИК спектроскопии / Н.С. Наумкин, Н.П. Шестаков, О.В. Бурова и др. // Тезисы и доклады IV-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, «Прикладные аспекты химической технологии, полимерных материалов и наносистем». – Бийск, 2010. – С. 108-110.
11. Исследование композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров с наноалмазами / Н.С. Наумкин, А.А. Иваненко, Н.П. Шестаков и др. // Материалы всероссийской научно-технической конференции с международным участием, V Ставеровские чтения. – Красноярск, 2009. – С. 355-358.
12. Наумкин, Н.С. Химическое взаимодействие эпоксидного олигомера ЭД-22 с алмазами взрывного синтеза / Н.С. Наумкин, А.Б. Шестаков // Материалы научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков НКСФ – XXXVIII. – Красноярск, 2009. – С. 73.

13. Наумкин, Н.С. Спектральная методика измерения концентрации наноалмазов в суспензии / Н.С. Наумкин, А.А. Иваненко, Н.П. Шестаков // Материалы Восьмой Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем». – Москва, 2008. – С. 246-247.
14. Наумкин, Н.С. Исследование полимеризации эпоксидной матрицы с наноалмазами методом спектроскопии ИК поглощения / Н.С. Наумкин, А.А. Иваненко, Н.П. Шестаков // Материалы Восьмой Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем». – Москва, 2008. – С. 248-249.
15. Исследование полимеризации эпоксидных полимеров методом динамического анализа / Н.С. Наумкин, А.А. Иваненко, Н.П. Шестаков, В.Е. Редькин // Материалы Восьмой Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем». – Москва, 2008. – С. 250.

Патент на изобретение Российской Федерации

1. Пат. 2444529 Российская Федерация, МПК С08F2/01, Устройство для направленной полимеризации / Н.С. Наумкин, Н.П. Шестаков, А.А. Иваненко и др. – № 2010129139/04; 13.07.2010; утв. 10.03.2012, Бюл. №7.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Бакнелл, К.Б. Ударопрочные пластики / К.Б. Бакнелл. – Л., Изд-во Химия, 1981. – 328 с.
2. Каргин, В.А. О строении линейных полимеров / Н.Ф. Китайгородский, Г.Л. Слонимский // Коллоидный журнал. – 1957. – т. 19, №2. – С.131-132.
3. Stevens, G.C. Cure Kinetics of a High Epoxide/Hydroxyl Group-Ratio Bisphenol A Epoxy Resin-Anhydride System by Infrared Absorption Spectroscopy / G.C. Stevens // Journal of Applied Polymer Science. – 1981. – Vol. 26. – P. 4279-4297.
4. Lee, H. Handbook of epoxy resins / H. Lee, K. Neville. – New York, Mc Graw-Hill Company, 1967. – 921 p.
5. Simultaneous cationic polymerization and esterification of epoxy/anhydride system in the presence of polyoxometalate catalyst / Yingfeng Yu, Xinhui Zhong, Huihang Su, Angels Serra // Journal Polymer. – 2010. – №51. – P. 1563-1571.
6. Пат. 446516 СССР, С 08f 1/04, Способ получения синтетических полимеров / Н.М. Чечило - № 1849393/23-5; 24.11.72; утв. 15.10.74, Булл. № 38.
7. Отверждение эпоксидианового олигомера ЭД-5 аминами в режиме распространения фронта реакции / Х.А. Арутюнян, С.П. Давтян, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян // Доклады Академии наук СССР. – 1975. – Т. 223, №3. – С. 657-660.
8. Иржак, В.И. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. – М., Наука, 1979. – 248 с.

НАУМКИН
Николай
Сергеевич

РАЗРАБОТКА ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ
СТРУКТУРЫ ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации
на соискание ученой степени
кандидата
физико-математических наук

Подписано в печать _____ 2013 г.
Формат 60x84/16. Гарнитура Таймс. Уч. изд. л. 1.5
Усл. печ. л. 1.0. Тираж _____. Заказ № ____

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок