

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Днепропетровский национальный университет
пер. Научный, 13, г. Днепропетровск, 49050, Украина*

Физико-механические свойства полимеров зависят от способа взаимного пространственного расположения молекул, характера их движения, комплексообразования, определяющих структуру полимера в целом. Как показали исследования [1, 2], воздействие магнитного поля при отверждении термореактивных полимеров вызывает необратимые процессы упорядочения структуры, способствующие изменению физико-химических и механических характеристик материала.

Для изучения структурных превращений в полимерах при термомагнитной обработке использовали метод инфракрасной (ИК) спектроскопии, позволяющий установить изменение количества структурных связей и степень ориентации молекул. ИК спектры регистрировали на спектрофотометре СПЕКОРД-75. Для снятия ИК спектров готовили таблетки путем прессования с КВЧ по известной методике [3]. Методом ИК спектроскопии изучали эпоксидные полимеры ЭДТ-10 и УП-2217, отвержденные в постоянном магнитном поле напряженностью 9,55 кА/м по одинаковому термовременному режиму: 390/4ч, 410/1ч, 430/6ч.

Для сравнения исследовали указанные полимеры, термоотвержденные вне магнитного поля (контрольные образцы, $H = 0$).

На гистограммах (рис.1) основные полосы поглощения отнесены к типам колебаний молекул и отношение оптических плотностей основных полос поглощения к полосе бензольного кольца (1620 см^{-1}), выбранной в качестве внутреннего стандарта.

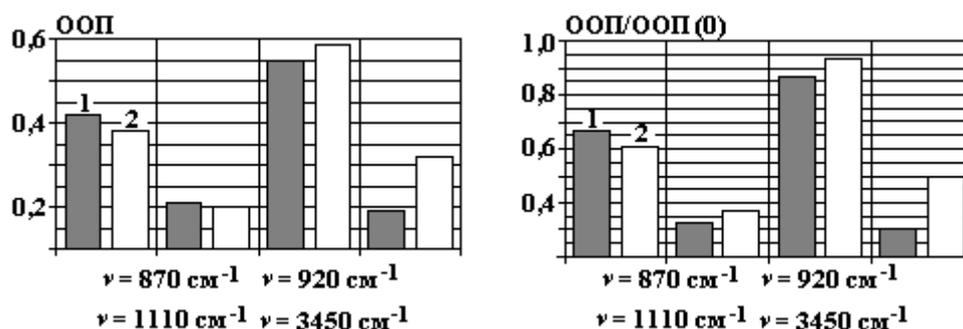


Рис. 1. Гистограммы изменения ООП и ООП(о)/ООП(б) ЭДТ-10 под влиянием термоотверждения в магнитном поле. $H = 0$ (1); 9,55 кА/м (2).

ООП – относительная оптическая плотность; ООП(о)/ООП(б) бензольного кольца

В результате исследования эпоксидных полимеров ЭДТ-10 с помощью инфракрасной спектроскопии установлено:

- изменение интенсивности полос $870, 920 \text{ см}^{-1}$, соответствующих эпоксидным группам, под влиянием магнитной обработки, что свидетельствует о развитии процесса сшивки через простую эфирную связь;
- рост интенсивности полосы 1100 см^{-1} (С–О–С группы) обычно происходит при снижении содержания эпоксидных групп и повышении содержания группы ОН и простого эфира, то есть имеет место процесс сшивки молекул через простую эфирную связь;
- увеличение интенсивности полосы 3450 см^{-1} и ее смещение на 30 см^{-1} в область низких волновых чисел, которое возможно при объединении вновь образованных ОН–групп через водородную связь.

Следовательно, термомагнитная обработка оказывает значительное положительное влияние на сшивку макромолекул. Она позволяет преодолеть стерические затруднения и облегчает взаимосвязь элементов структуры на всех стадиях процесса.

Полимерные цепи эпоксидных смол характеризуются наличием сильных дипольных групп, способных образовывать пространственные структуры при помощи водородных связей.

В связи с этим можно предложить следующий механизм воздействия магнитного поля на процесс синтеза полимеров. Магнитное поле вызывает увеличение дипольного момента макромолекул и, соответственно:

- увеличение поляризации диполей под действием магнитного поля;
- увеличение перемещения диполей в пространстве таким образом, чтобы их противоположные заряды сближались;
- максимально возможное сближение диполей с противоположными зарядами;
- при сближении на достаточно близкие расстояния, соизмеримые с размерами атомов, происходит сшивание макромолекул путем «коллективизации» валентных электронов водорода или, иными словами, водородное сшивание.

Поскольку взаимодействие между H^+ и H^+ при коллективизации электронов приводит к возникновению мощной ковалентной связи, эффект сшивания под действием магнитного поля достаточно сильный и необратимый.

При термомагнитной обработке действуют два конкурирующих процесса – ориентирующее воздействие магнитного поля на структуру полимера и температурный фактор, приводящий к разориентации последней.

Тепловое воздействие при термоотверждении и указанных невысоких температурах (максимальная 430 К) оказывает значительный эффект при ориентации из-за усиления теплового движения и повышения вероятности столкновения макромолекул, при котором возможно возникновение водородных связей между группами макромолекул. Воздействие магнитным полем интенсифицирует процесс и делает его ориентированным.

На рис. 2 приведена интерпретация спектров образцов УП-2217.

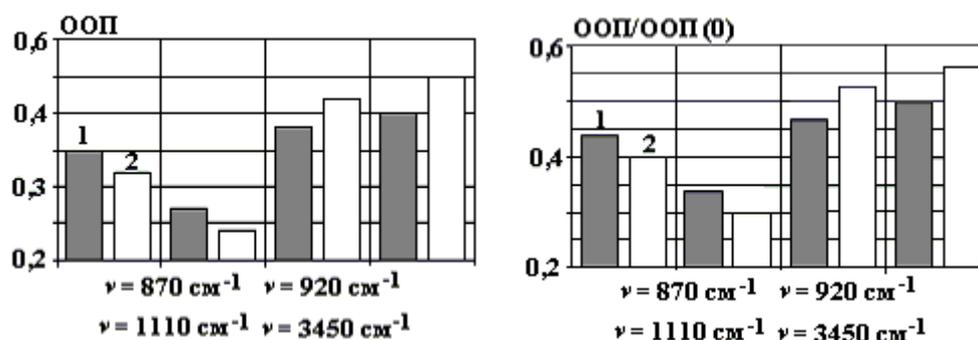


Рис. 2. Гистограммы изменения ООП и ООП/ООП(0) УП-2217 под влиянием термоотверждения в магнитном поле. $H = 0$ (1); 9,55 кА/м (2)

Анализ исследований УП-2217 позволяет сделать выводы, аналогичные выводам для ЭДТ-10.

Из проведенных методом ИК спектроскопии исследований структуры ЭДТ-10 и УП-2217 следует, что магнитное поле, воздействуя на процесс отверждения, способствует упорядочению внутренней структуры, происходящей за счет образования циклов с водородными связями. Явление существенного влияния магнитного поля оказалось универсальным. Отличия в тонкой структуре магнитнообработанных образцов эпоксидных полимеров существенно зависят от режимов термомагнитной обработки [4], поскольку повышение температуры отверждения полимеров снижает эффект ориентации макромолекул под воздействием магнитного поля. При выборе оптимальных режимов термомагнитной обработки эпоксидных полимеров наблюдается увеличение прочностных характеристик полимера на 20 – 25%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манько Т.А. Структура эпоксидных полимеров, отвержденных в магнитном поле // Приднепровский научный вестник. Машиностроение. 1998. № 26.
2. Манько Т.А., Кваша А.Н. Особенности структурных изменений феноло-формальдегидной смолы под действием магнитного поля // Механика композиционных материалов. 1990. № 6.

3. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М., 1964.

4. Манько Т.А., Кваша А.Н. Отверждение полимеров в магнитном поле, 1994-Деп. В ОНИИТЭХИМ №410 XII-Д 94.

Поступила 21.04.03

Summary

By the method of infrared spectroscopy a noticeable change in the fine structure of absorption bands of epoxy compound EDT-10 samples hardened in magnetic field was found. A research by the method of infrared spectroscopy of samples UP-2217 also revealed an increase in intensity of cross-linking of macromolecules under thermosetting.

Д.Ф. Белоножко, А.В. Климов, А.И. Григорьев

НЕЛИНЕЙНЫЕ КАПИЛЛЯРНО-ГРАВИТАЦИОННЫЕ ВОЛНЫ НА ЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИДЕАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

Ярославский госуниверситет им. П.Г. Демидова,
ул. Советская, 14, г. Ярославль, 150000, Россия

Неустойчивость заряженной поверхности жидкости по отношению к поверхностному заряду является давним и актуальным для многочисленных технических приложений предметом исследования [1, 2]. Несмотря на важность проблемы режимы распространения волн по поверхности заряженной жидкости при значении поверхностной плотности заряда меньше критического, выше которого реализуется неустойчивость Тонкса-Френкеля, до сих пор остаются слабо изученными и в первую очередь сказанное относится к нелинейным волнам. Исследованию волновых движений подобного рода и посвящена настоящая работа.

1. Пусть несжимаемая идеальная, идеально проводящая жидкость с плотностью ρ в декартовой системе координат $Oxyz$ с осью Oz , направленной вертикально вверх, заполняет полупространство $z \leq 0$. По ее поверхности распространяется бегущая волна неизменной формы, профиль которой в первом приближении по амплитуде волны синусоидален. Внешняя среда – вакуум. Жидкость считается идеальным проводником, несущим поверхностный заряд, такой, что электрическое поле над искаженной поверхностью в пределе $z \rightarrow \infty$ стремится к однородному с напряженностью $E_0 \vec{e}_z$. Требуется определить профиль волны с точностью до величин второго порядка малости по ее амплитуде. Пусть горизонтальная и вертикальная компоненты поля скоростей в жидкости не зависят от координаты y , а \vec{e}_x и \vec{e}_y – орты осей x и z . Тогда отклонение свободной поверхности $\xi = \xi(x, t)$ от равновесной формы $z = 0$, потенциал поля скоростей внутри жидкости φ и электрический потенциал Φ над жидкостью удовлетворяют краевой задаче:

$$\begin{aligned} z < \xi: \quad \Delta\varphi = 0; \quad p = -\rho g z - \rho \frac{\partial\varphi}{\partial t} - \frac{\rho}{2} (\nabla\varphi)^2; \quad z > \xi: \quad \Delta\Phi = 0; \\ z = \xi: \quad \frac{\partial\xi}{\partial t} + \frac{\partial\varphi}{\partial x} \frac{\partial\xi}{\partial x} = \frac{\partial\varphi}{\partial z}; \quad p + \frac{(\nabla\Phi)^2}{8\pi} = -\gamma \frac{\partial^2\xi}{\partial x^2} \left(1 + \left(\frac{\partial\xi}{\partial x} \right)^2 \right)^{\frac{3}{2}}; \quad \Phi = 0; \\ z \rightarrow \infty: \quad -\nabla\Phi = E_0 z \vec{e}_z; \quad z \rightarrow -\infty: \quad -\nabla\varphi = \vec{0}. \end{aligned}$$

Начальные условия, необходимые для однозначной разрешимости этой задачи, сразу задавать не будем, а подберем их в соответствии с существующими методами анализа нелинейных волн [5–9] по ходу решения таким образом, чтобы результат решения имел как можно более простой вид.