

## КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ В ОРГАНОПЛАСТИКАХ ПРИ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКЕ

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

Применение магнитной обработки при отверждении термореактивных эпоксидных связующих приводит к изменению их пространственной структуры, упорядочению и уплотнению атомного строения внутри молекул, способствует образованию дополнительных сшивок между макромолекулами, упорядочению внутренней структуры за счет образования циклов с водородными связями [1]. Качественная оценка структурных изменений в полимерах может быть проведена методом измерения объемного электросопротивления в процессе полимеризации. Применяемая методика изложена в [2] и позволяет определить степень отверждения связующих в произвольный момент времени. Она может использоваться для выбора и оптимизации термовременных режимов как наполненных, так и ненаполненных связующих.

При экспериментальных исследованиях кинетики отверждения эпоксидного связующего ЭДТ-10 в качестве наполнителя применяли препреги органоволокон и жгутов, хаотически расположенных во внутреннем объеме измерительной ячейки. Содержание связующего составляло 35–40%. Измерение электросопротивления проводили терраомметром ЕК-6-11. Постоянное магнитное поле формировали в зазоре прямоугольных пластин из феррита бария. Напряженность магнитного поля варьировали изменением межполюсного зазора пластин. Величину напряженности поля определяли измерителем магнитной индукции Ш 1-8 в центральной части зазора между пластинами магнитов противоположной полярности. Ячейки располагали таким образом, что плоскости электродов были параллельны плоскостям пластин. Одновременно с термоотверждением в магнитном поле с фиксированными значениями напряженности 6,37; 7,96; 9,55; 14,32 кА/м осуществляли измерение электросопротивления в контрольных ячейках, расположенных вне магнитного поля.

После нагрева измерительной ячейки с наполненным или ненаполненным связующим до заданной температуры измеряли электросопротивление через определенный временной интервал, зависящий от скорости отверждения. По полученным экспериментальным данным строили графики зависимости электросопротивления  $R$  от времени отверждения  $t$  при постоянной температуре  $T$ . По известным значениям сопротивления в начальный и произвольный моменты времени  $R_0$  и  $R_t$  соответственно определяли степень конверсии эпоксидных групп, используя соотношение

$$\alpha_t = (R_\infty - R_t) / (R_\infty - R_0),$$

где  $\alpha_t$  – степень отверждения;  $R_\infty$  – электросопротивление отвержденного полимера.

На рис. 1 приведена зависимость логарифма электросопротивления от времени отверждения при обработке в магнитном поле напряженностью 9,55; 14,32 кА/м. Термомагнитную обработку (ТМО) осуществляли при одинаковых условиях отверждения, включающих нагрев и выдержку при температуре 353 К в течение 8 час, нагрев и выдержку при температурах 373, 393 и 413 К в течение 4 часов.

Полученные результаты свидетельствуют о заметном влиянии магнитной обработки на кинетику отверждения ЭДТ-10. В начальных стадиях реакция полимеризации электросопротивления магнитообработанных образцов уменьшается по сравнению с контрольным измерением ( $H=0$ ). В дальнейшем оно нелинейно возрастает и в конце реакции отверждения превышает электросопротивление контрольных образцов на один-два порядка.

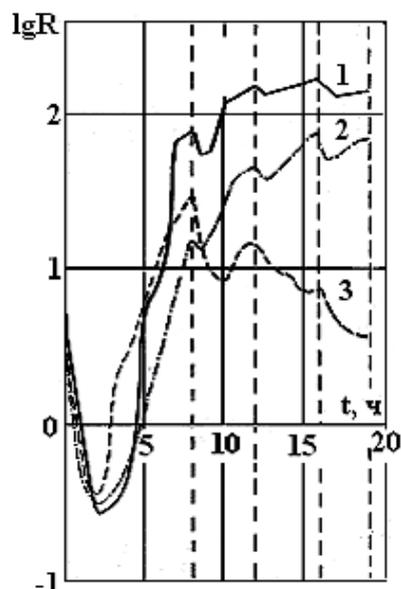


Рис. 1. Зависимость логарифма электросопротивления ЭДТ-10 от времени ТМО.  
 1 –  $H = 9,55$ ; 2 –  $H = 14,32$  кА/м; 3 –  $H = 0$ .

Наиболее интенсивный рост электросопротивления наблюдается при температурах 353 – 373 К, что позволяет выделить указанный интервал температур как наиболее существенный с точки зрения воздействия магнитного поля на процесс формирования структуры полимера. В исследованном диапазоне магнитных полей наибольшее изменение электросопротивления наблюдается в магнитном поле напряженностью 9,55 кА/м.

Для выбора режимов отверждения при магнитной обработке изучали кинетику полимеризации ЭДТ-10 в разных температурных диапазонах с изменением времени отверждения при воздействии магнитного поля напряженностью 9,55 кА/м. Результаты измерения электросопротивления магнитообработанных и контрольных образцов приведены на рис. 2–4.

При исследовании установлена зависимость эффекта воздействия магнитного поля от времени выдержки при температурах 353, 373 К. Интенсивный рост электросопротивления при полимеризации ЭДТ-10 в магнитном поле наблюдается при температуре 353 К с выдержкой в течение интервала времени  $\Delta t \geq 7$  часов и при температуре 373 К с выдержкой в течение 2–3 часа.

Уменьшение времени отверждения при указанных температурах существенно снижает эффект влияния магнитной обработки на кинетику полимеризации. При отверждении ЭДТ-10 по укороченному режиму, общепринятому в промышленности при изготовлении тонкостенных оболочек и пластин (373 К/2 час; 393 К/2 час; 433 К/2 час), заметного воздействия магнитного поля обнаружено не было. Использование удлиненных термовременных режимов при более низких конечных температурах обеспечивает достаточно полное отверждение (97,8–98,4%), что подтверждается данными по измерению степени полимеризации в конце реакции. Введение в связующее ЭДТ-10 наполнителя СВМ не влияет на характер кинетики отверждения.

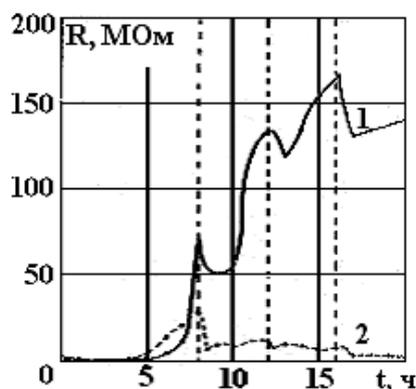


Рис. 2. Кинетика отверждения ЭДТ-10,  $T = 353$ – $413$  К. Здесь и на рис. 3 и 4:  
 1 – отверждение в магнитном поле; 2 – контрольный образец.

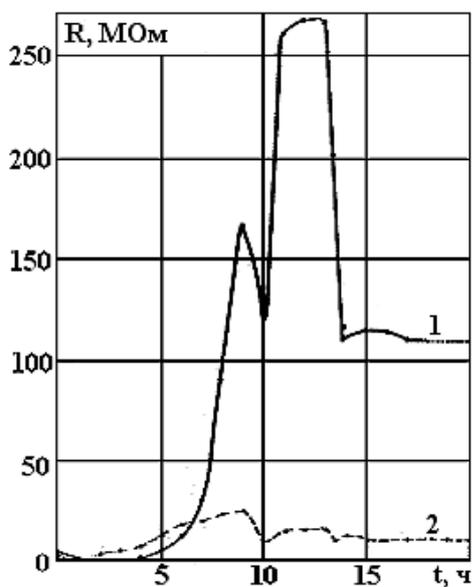


Рис. 3. Кинетика отверждения ЭДТ-10,  
 $T = 353\text{--}393\text{ К}$ .

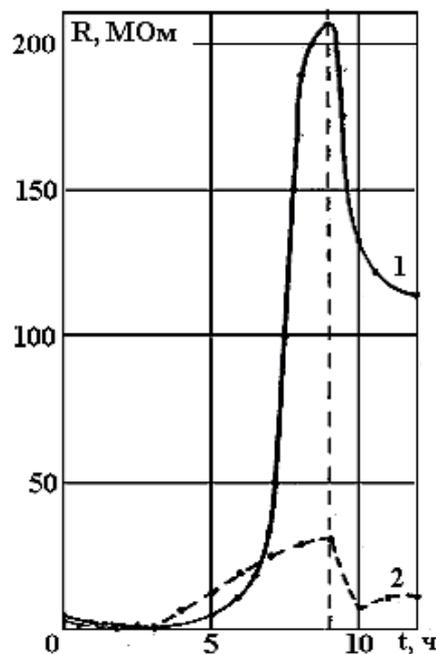


Рис. 4. Кинетика отверждения ЭДТ-10,  
 $T = 353\text{--}373\text{ К}$ .

Проведенные исследования позволяют отметить особенности кинетики отверждения эпоксидных полимеров в магнитном поле. Для них характерна взаимная зависимость эффективности магнитной обработки и режимов термоотверждения. Магнитное поле увеличивает дипольный момент макромолекул, усиливает их поляризацию, перемещение в пространстве для сближения противоположных зарядов на расстояния, при которых становится возможной коллективизация валентных электронов водорода, приводящая к возникновению дополнительных сшивок между макромолекулами. Магнитная обработка инициирует процесс полимеризации, при этом скорость реакции определяется величиной напряженности поля и длительностью нагрева в диапазоне температур 353–373 К. Смещение интервала стеклования в низкотемпературную область позволяет использовать режимы отверждения, исключая применение высоких температур, что является существенным фактором при назначении технологических режимов формования органопластиков в магнитном поле, обеспечивающих их упрочнение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кваша А.Н., Манько Т.А., Рябовол А.А. и др. Изменение объемного электросопротивления полимеров, отвержденных в постоянном магнитном поле // Механика композитных материалов. 1980. № 6. С. 1111–1113.
2. Манько Т.А., Кваша А.Н., Соловьев А.В. и др. Структурные исследования эпоксидных полимеров, отвержденных в постоянном магнитном поле // Механика композитных материалов. 1984. № 4. С. 589–592.

Поступила 12.04.2002

#### Summary

The kinetics of epoxide binding ЭДТ-10 solidification has been studied. The dependence of initiating a polymerization reaction by a magnetic field on thermoteme rates of solidification has been stated.