

УДК 678.5.06:620.179.4:539.015.2

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО МЕТОДА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
АДГЕЗИОННЫХ СВЯЗЕЙ ПОЛИМЕР — НАПОЛНИТЕЛЬ**

Е. М. Филинов, Н. В. Шамов, О. Г. Тараканов

Понижение прочностных свойств композиционных материалов при эксплуатации их во влажной среде является хорошо известным фактом [1—3]. Большая роль при этом принадлежит адгезионным явлениям [3], в частности стабильности адгезионных связей. Поэтому особо важное значение с практической точки зрения представляет разработка методов, позволяющих оценивать гидролитическую устойчивость адгезионных связей полимер — наполнитель.

В данной работе объектом исследования является композиционный материал, содержащий порошкообразный наполнитель. Если для волокнистого наполнителя существует ряд методов, позволяющих количественно определить адгезионную прочность [4, 4], то в случае порошкообразного наполнителя даже качественная оценка адгезии является затруднительной. Для определения адгезии порошкообразного наполнителя к терморезактивным связующим нам известно только использование динамомеханического метода [5], являющегося сравнительно сложным в аппаратурном оформлении.

Вместе с тем, результаты исследования термомеханических свойств наполненных полимеров [6] позволяют предположить, что изменение характера и числа адгезионных связей найдет отражение в термомеханических свойствах наполненного полимера и использовать их для оценки гидролитической устойчивости адгезионных связей полимер — наполнитель.

Экспериментальная часть

В качестве связующего, на основе которого приготовлен композиционный материал, был использован модифицированный эпоксидный полимер ЭД-6, отвержденный низкомолекулярным олигоамидом марки Л-19. Наполнителем являлись стеклянные микросферы с диаметром 20—150 мк. Для получения различной адгезии наполнителя к связующему поверхность микросфер обрабатывали замасливателем, аппретом (АГМ-9) или не подвергали дополнительной обработке. Плотность микросфер и их весовое содержание в композиции, а также режим отверждения во всех случаях были одинаковыми. Термомеханические кривые сняты на приборе с автоматической записью деформации и температуры при постоянном напряжении сжатия 25 кг/см² и скорости нагрева 1 град/мин на образцах высотой и диаметром 5 мм.

Результаты и их обсуждение

Данные рис. 1 и 2 показывают, что как для ненаполненного связующего, так и для наполненных материалов наблюдается понижение температуры размягчения, что обусловлено пластифицирующим действием воды. Вместе с тем, наблюдается резкое различие в деформационных свойствах материалов в области высокоэластического состояния, наполненных микросферами с различной природой поверхности. Для материала на основе эпоксидного связующего и стеклянных микросфер с аппретированной поверхностью, как и для ненаполненного связующего, не наблюдается заметного влияния сорбированной воды на деформационные свойства, в то время как для двух других наполненных материалов характерно резкое увеличение деформируемости в области высокоэластического состояния.

Известно [2], что обработка стеклянных наполнителей аппретами позволяет получить более стойкие к воздействию воды адгезионные связи, поэтому термомеханические свойства материала остаются неизменными. Адгезионные связи между эпоксидным полимером и непосредственно стеклянной поверхностью разрушаются при продолжительном действии воды [2], что находит отражение в термомеханическом поведении материала.

Известно также, что высокоэластический модуль пропорционален густоте пространственной сетки полимера [7]. Следовательно, неизменность деформируемости в области высокоэластического состояния (что эквивалентно постоянству модуля высокоэластичности) для ненаполненного связующего показывает, что сорбированная вода не изменяет плотность сетки полимера. Принимая во внимание этот факт и сопоставляя полученные данные, можно утверждать, что изменение термомеханической

ционных свойств наполненного стеклянными микросферами связующего является результатом нарушения адгезионных связей при воздействии воды. Результаты термомеханических исследований хорошо коррелируют с данными по изучению диффузии воды в рассмотренные материалы [8].

Предлагаемый метод может быть использован как экспресс-метод для оценки эффективности аппретов, применяемых с целью повышения водостойкости напол-

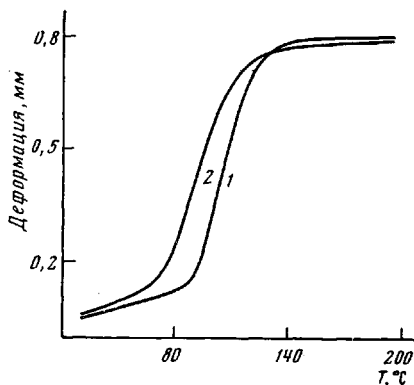


Рис. 1

Рис. 1. Термомеханические кривые ненаполненного эпоксидного связующего:

1 — исходный образец, 2 — после пребывания в воде в течение длительного времени

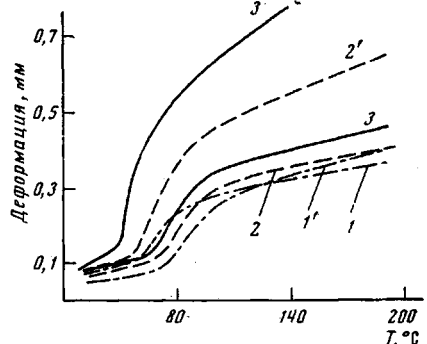


Рис. 2

Рис. 2. Термомеханические кривые эпоксидного связующего, наполненного стеклянными микросферами с аппретированной (1, 1'), не подвергнутой обработке (2, 2') и обработанной замасливателем (3, 3') поверхностью: исходный образец (1—3), после выдержки в воде (1'—3')

ненных материалов, используя при этом широко распространенный в практике способ кипячения в воде. Метод удобен также при изучении причин изменения прочностных свойств композиционных материалов, эксплуатируемых во влажной среде.

Выводы

Показана возможность использования термомеханического метода для оценки гидролитической устойчивости адгезионных связей полимер — наполнитель.

Владимирский научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию
13 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Андреевская, Высокопрочные ориентированные стеклопластики, изд-во «Наука», 1966.
2. Л. И. Голубенкова, Сб. Армированные полимерные материалы, изд-во «Мир», 1968, стр. 91.
3. А. И. Михальский, Успехи химии, 39, 2050, 1970.
4. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, изд-во «Химия», 1969.
5. F. R. Varnet, J. Cuevas, Mod. Plast., 44, 161, 1966.
6. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
7. Р. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
8. Е. М. Филянов, И. В. Шамов, О. Г. Тараканов, Механика полимеров, 1972, 290.

APPLICATION OF THE THERMOMECHANICAL METHOD TO DETERMINATION OF THE HYDROLYTIC STABILITY OF THE ADHESION BONDS POLYMER-FILLER

E. M. Filyanov, I. V. Shamov, O. G. Tarakanov

Summary

It is shown, as exemplified by a composite material consisting of an epoxy resin binder filled with glass microspheres of different surface nature, that the hydrolytic stability of the adhesion bonds polymer-filler and the thermomechanical properties of the composite are interrelated. The method suggested can be used for estimating the efficacy of the finishing compositions and for investigation of the reason of the change in the strength properties of composites working under the conditions of increased humidity.