PACS: 81.40.–z, 81.60.Hv

В.А. Белошенко, А.П. Борзенко, Т.П. Заика, Е.Г. Пашинская

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТА ЭПОКСИДНЫЙ ПОЛИМЕР–ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 3 июля 2001 года

Исследованы структурные изменения, происходящие в системе эпоксидный полимер–терморасширенный графит (ЭП–ТРГ) при деформации под высоким давлением и после восстановления формы в результате нагрева. Указанные воздействия приводят к измельчению частиц ТРГ, более однородному их распределению по размерам и равномерному распределению в полимерной матрице. При многократном циклировании по схеме: деформация–нагрев сохраняется способность материала к восстановлению формы.

Введение

Эффект памяти формы (термоусадка) хорошо известен и широко применяется в случае как пленок и волокон, так и массивных изделий из полимеров в виде втулок и стержней различного сечения. Он формируется путем создания в материале неравновесной ориентированной структуры, которая, релаксируя при последующем нагреве, и обеспечивает восстановление первоначальной формы. В гомополимерах этот процесс происходит без изменения объема. Для структурно-неоднородных систем, таких как смеси термодинамически несовместимых полимеров, наблюдается эффект памяти формы, сопровождающийся увеличением объема [1]. Он связан с релаксацией микронапряжений на межфазных границах, приводящей к разрыхлению образца. Термоусаживающиеся изделия, основанные на данном явлении [2], представляют определенный практический интерес, однако их использование ограничивается сравнительно небольшой величиной прироста объема.

Более значительного эффекта, по-видимому, можно достичь для полимерных систем с высокой исходной пористостью, когда восстановление формы при нагревании деформированного образца будет сопровождаться раскрытием залеченных при деформировании микропустот. Пористую

структуру полимера легко создать путем введения в него дисперсного пористого наполнителя.

В настоящем исследовании в качестве полимерной системы, обладающей предполагаемым комплексом свойств, выбрана композиция ЭП–ТРГ. Целью работы являлось изучение изменений структуры материала, происходящих при деформировании и реализации эффекта памяти формы.

Эксперимент

Полимерной матрицей служила модифицированная эпоксидная композиция на основе сложного диглицидилового эфира фталевой или гидрофталевой кислоты и блоколигомера из алифатической эпоксидной смолы и кислого олигоэфира, отверждаемая изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом [3]. Выбор этой полимерной системы обусловлен ее высокой деформативной способностью, позволяющей сформировать требуемые термоусадочные характеристики [4]. ТРГ [5] получали при взаимодействии графита литейного с серной кислотой в присутствии хромовой кислоты с последующей отмывкой до Ph водной вытяжки, равной 6.5–7, и сушкой при 105°C до постоянного веса. Высушенный окисленный графит подвергали термоудару при температуре 1000°C в течение 3 min, что достаточно для удаления воды из межплоскостного пространства. Насыпная плотность ТРГ составляла 0.02 g/cm^3, содержание углерода – 95.2%.

Образцы для исследований изготавливали смешиванием компонентов эпоксидной композиции и порошка ТРГ при концентрации последнего 3; 6; 8; 12; 15 и 18 mass% с дальнейшим отверждением полимерной заготовки при 120°C в течение 4 h. Затем отвержденную заготовку деформировали одноосным давлением в высокоэластичном состоянии с последующим «замораживанием» [6] в цилиндрической пресс-форме. Степень деформации ε рассчитывали по формуле $\varepsilon = \dfrac{l_0 - l}{l_0} 100\%$, где l_0, l – соответственно начальная и конечная длина образца.

Восстановление формы осуществляли при нагреве образцов до температуры, превышающей температуру стеклования T_g, с выдержкой при данной температуре в течение 15 min. Для исследованной системы T_g составляла около 70°C.

Изучение микроструктуры и микрофотографирование выполняли на оптическом микроскопе в отраженном свете. Выявление структуры производили на полированных торцах образцов в нетравленом состоянии и после травления концентрированной серной кислотой. Для количественного анализа микроструктуры ее изображение фиксировали электронной цифровой камерой с разрешением 480 × 640 пикселей. Обработку результатов производили с помощью прикладного пакета «Image-Tool» и программ «Sigma Plot», «Excel».

Результаты и обсуждение

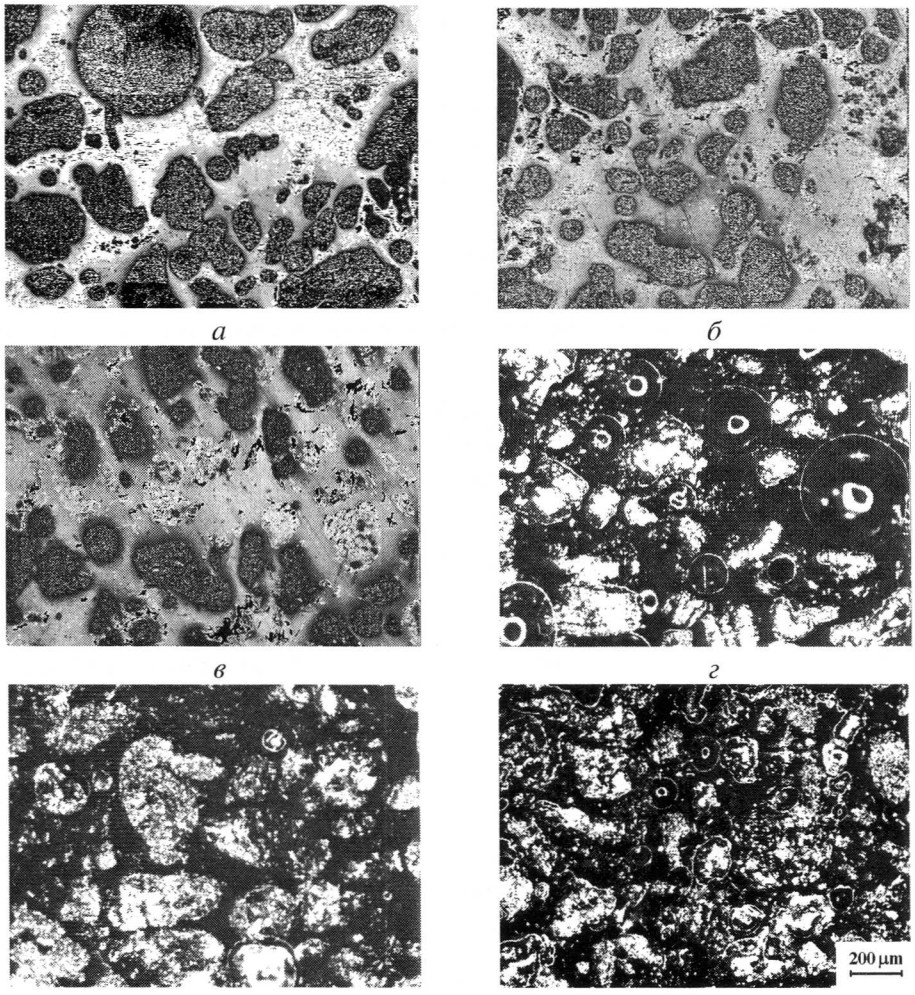
Выполненные исследования показали, что деформативная способность системы ЭП–ТРГ существенно зависит от содержания наполнителя. Предельная деформация ε_{max} образцов, при которой не происходит разрушения, в выбранном диапазоне концентраций ТРГ изменяется экстремальным образом, достигая максимума в области 6–8 mass% ТРГ и составляя $\varepsilon_{max} \approx 50\%$.

Способность к восстановлению первоначальной формы (увеличение длины при сохранении диаметра) также определяется концентрацией ТРГ. Она наибольшая у композиции ЭП–6 mass% ТРГ, где вплоть до значений $\varepsilon = 50\%$ наблюдается полное восстановление формы. При небольшой (3 mass%) концентрации ТРГ имеет место частичная релаксация объема во всем интервале ε. Такая же ситуация и при 15 mass% ТРГ. Для концентраций ТРГ 8 и 12 mass% отмечается неполное восстановление формы соответственно при $\varepsilon > 40\%$ и $\varepsilon > 30\%$.

С учетом отмеченных обстоятельств дальнейшие исследования проводили на образцах с 6 mass% ТРГ, деформируемых с $\varepsilon = 50\%$. На рис. 1,*а* представлена микрофотография поверхности шлифа исходного материала, полученная при съемке в светлом поле. Видно, что он обладает двухфазной структурой с четким межфазным разделением. Светлая фаза соответствует ЭП, темная – порам, заполненным графитом. Конгломераты графита, состоящие из большого количества порошинок, имеют различную конфигурацию и размеры и отличаются рыхлым строением. Ряд пор обладает сферической формой, при этом наблюдается неполная степень их заполнения ТРГ. Сферические поры хорошо визуализируются в темном поле (рис. 1,*г*). Здесь светлые образования, сконцентрированные главным образом на дне данных пор, – это ТРГ. Травление поверхности шлифа не оказывает влияния на размер и форму графитовых включений и выявляет глобулоподобную микроструктуру полимерной матрицы, аналогичную наблюдавшейся в [7].

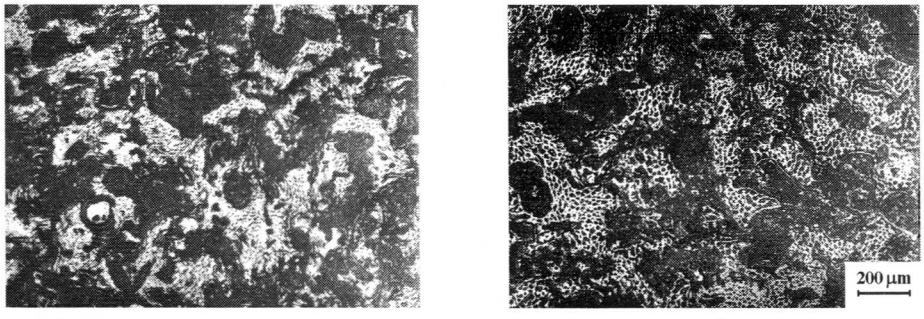
Деформация образца приводит к перераспределению частиц графита, в результате чего поверхность шлифа приобретает серый окрас. Поры сферической формы практически отсутствуют. На травленой поверхности шлифа наблюдается вихреобразная структура полимерной матрицы с вытянутыми глобулами ЭП (рис. 2,*а*).

Микроструктура образца после восстановления его формы отличается от исходной (сравниваемые микрофотографии получены для одного и того же участка поверхности). В светлом поле (см. рис. 1,*б*) полимерная матрица имеет более темный цвет по сравнению с первоначальным состоянием, что может быть связано с внедрением в нее частиц графита (происшедшим при деформировании), размер которых меньше разрешающей способности микроскопа. Как и в исходном образце, присутствуют поры сферической формы, однако они мельче и в меньшем количестве (рис. 1,*д*). Конгломераты ТРГ – более плотные, а отколовшиеся от них частицы равномернее за-



а *б* *в* *г* *д* *е*

Рис. 1. Микрофотографии поверхности шлифа композита ЭП–6 mass% ТРГ: *а*, *г* – исходное состояние; *б*, *д* – после одного цикла деформация–восстановление формы; *в*, *е* – после 10 циклов; *а–в* – светлое поле; *г–е* – темное



а *б*

Рис. 2. Микроструктура деформированного композита ЭП–6 mass% ТРГ: *а* – после одного цикла; *б* – после 10 циклов

полняют полимерную матрицу, что хорошо видно в темном поле. Структура, выявляемая после травления, в целом аналогична исходной, но некоторые участки представляют гомогенную смесь полимера и ТРГ.

Многократное (до 10 раз) циклирование по схеме: одноосная деформация в пресс-форме–нагрев до $T > T_g$ в свободном состоянии не нарушает целостность образцов и не вызывает заметных повреждений. Полностью сохраняется и способность к восстановлению формы – она по-прежнему достигает 100%. В то же время микроструктура материала, претерпевшего такие воздействия, отличается от описанных выше. Полимерная матрица приобретает окрас еще более темный, чем в случае первого цикла (рис. 1,*в*). Крупные сферические поры отсутствуют, структура становится однороднее за счет дальнейшего перераспределения мелких включений ТРГ в ЭП (рис. 1,*е*). Последнее также отчетливо видно на микрофотографиях, соответствующих деформированному состоянию (рис. 2,*б*).

Количественные изменения, происходящие в структуре композита ЭП–ТРГ, хорошо прослеживаются по гистограммам распределения частиц ТРГ по размерам. Деформация и последующий нагрев сокращают количество темной фазы по площади шлифа с 56 до 50%, уменьшают средний размер d частиц ТРГ (в приведенном случае – с 395 до 261 μm) и делают распределение частиц по размерам более однородным (рис. 3,*а*,*б*). После 10 циклов воздействия на материал эта тенденция сохраняется, причем становится еще более заметной (рис. 3,*в*): площадь шлифа, занимаемая ТРГ, уменьшается до 27%, величина d – до 233 μm, а распределение частиц наполнителя по размерам сужается и концентрируется в области 50–400 μm. В исходном состоянии присутствует заметное количество очень крупных (900–1000 μm) включений, которые уже после первого цикла деформация–нагрев не наблюдаются. Многократное деформирование приво-

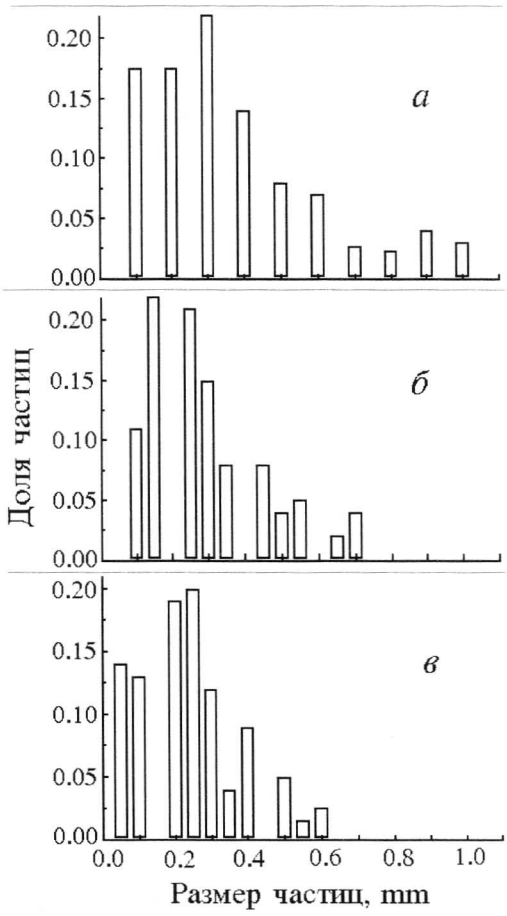


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц ТРГ по размерам: *а* – исходное состояние; *б* – после одного цикла; *в* – после 10 циклов

дит к появлению мелкодисперсной (50 μm) фазы, отсутствующей и в исходном образце, и после первого нагружения.

Уменьшение количества темной фазы, как отмечалось выше, обусловлено, вероятно, дроблением частиц ТРГ и перераспределением их в полимерной матрице. Из приведенных данных видно, что интенсивность этого процесса возрастает с увеличением количества циклов деформация–нагрев. Следует отметить, что абсолютные значения d могут изменяться от образца к образцу или в различных сечениях одного и того же образца в достаточно широких пределах. Однако установленная нами закономерность (измельчение и более узкое распределение) наблюдается постоянно.

Выводы

Многократная деформация под давлением композита эпоксидный полимер–терморасширенный графит при оптимальном содержании последнего приводит к измельчению и более однородному распределению частиц наполнителя как по размерам, так и в объеме материала. Указанная структурная перестройка не оказывает влияния на способность деформированных образцов к восстановлению первоначальной формы.

1. *V.A. Beloshenko, Ya.E. Beygelzimer, V.N. Varyukhin*, Polymer **41**, 3837 (2000).
2. *В.О. Білошенко, В.Н. Варюхін, В.Г. Слободіна*, Патент 32969, Україна, Бюл. № 1 (2001).
3. *В.А. Белошенко, В.Ф. Строганов, В.И. Шелудченко, Э.В. Амосова*, Патент 2141600, Российская Федерация, Бюл. № 32 (1999).
4. *В.А. Белошенко, А.П. Борзенко, В.Ф. Строганов, В.И. Шелудченко*, ФТВД **11**, № 1, 48 (2001).
5. *О.П. Ярошенко, В.В. Шапранов, М.В. Савоськін, А.Ф. Попов*, Патент 18065, Україна, Бюл. № 5 (1997).
6. *В.О. Білошенко, В.Ф. Строганов, В.І. Шелудченко*, Патент 10299, Україна, Бюл. № 4 (1996).
7. *М.К. Пактер, В.А. Белошенко, Б.И. Береснев, Т.П. Заика, Л.А. Абдрахманова, Н.И. Безай*, Высокомолек. соед. **A32**, 2039 (1990).

V.A. Beloshenko, A.P. Borzenko, T.P. Zaika, E.G. Pashinskaya

EVOLUTION OF THE EPOXY POLYMER–THERMOEXPANDED GRAPHITE COMPOSITE STRUCTURE UNDER THE SHAPE MEMORY EFFECT REALIZATION

Structure changes taking place in the epoxy polymer–thermoexpanded graphite (EP–TEG) system during the deformation under high pressure and after the shape recovery in the result of heating have been investigated. The mentioned influences make the TEF particles finer and result in a more uniform distribution of the particles by size and in their uniform distribution in polymer matrix. Under the multiple deformation–heating cycling the material is capable of shape recovery.

Fig. 1. Microphotographs of the surface of EP–6 mass% TEG composite section: *а*, *г* – initial state; *б*, *д* – past one deformation–shape recovery cycle; *в*, *е* – past 10 cycles; *а*–*в* – light field; *г*–*е* – dark field

Fig. 2. Microstructure of deformed EP–6 mass% TEG composite: *а* – past one cycle; *б* – past 10 cycles

Fig. 3. Bar graphs of the TEG particle distribution by size: *а* – initial state, *б* – past one cycle, *в* – past 10 cycles