
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)



Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные
материалы и технологии»

Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»

**V Всероссийская
научно-техническая конференция
«Роль фундаментальных исследований при
реализации Стратегических направлений
развития материалов и технологий их переработки
на период до 2030 года»**

Материалы конференции

28 июня 2019 г.

Электронное издание

Москва

2019

УДК 544.4, 547-311

Использование методов термического анализа для исследования процесса и продуктов микрофазового разделения в системах на основе термореактивных олигомеров

Хасков М.А.¹; Мельников Д.А.²;

Гуляев А.И.¹; Дементьева Л.А.¹

khaskov@mail.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

²ООО «Новые трубные технологии»

Аннотация:

В работе рассмотрено использование методов термического анализа при исследовании процессов и продуктов микрофазового разделения в системах на основе термореактивных олигомеров. Рассмотрено определение начала микрофазового разделения, в частности, частотно зависимыми методами, например, дифференциальной сканирующей калориметрии с температурной модуляцией (ТМ-ДСК) и диэлектрическим анализом. Рассмотрено определения процессов гелеобразования и витрификации, являющихся окончанием формирования основной структуры в процессе микрофазового разделения. В качестве методов определения времени гелеобразования и витрификации рассмотрены методы, фиксирующие изменения вязко-эластичных и релаксационных свойств полимерной матрицы, такие как динамический механический анализ (ДМА), реологический анализ, ТМ-ДСК и другие. Для исследования продуктов, полученных на основе микрофазового разделения, рассмотрены методы ДСК и ДМА для обнаружения и полуколичественной оценке образуемых фаз, и методы термопорометрии для исследования их пористой структуры.

Ключевые слова:

термический анализ; микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией; дифференциальная калориметрия с температурной модуляцией; диэлектрический анализ; динамический механический анализ; термопорометрия.

Введение

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят широчайшее применение в различных отраслях промышленности и технологии, причем ПКМ могут выступать как в виде конечных изделий [1], так и в виде прекурсоров для получения других типов композиционных материалов с температурой и условиями эксплуатации, существенно превышающими условия эксплуатации «классических» ПКМ [2]. Например, ПКМ могут быть использованы для получения углерод-углеродных композиционных материалов, используемых, в том числе, и в качестве тепловой защиты летательных аппаратов многоразового использования [3]. ПКМ могут выступать прекурсорами [4] для керамоматричных композиционных материалов (ККМ), используемых как конструкционные материалы в условиях высоких температур, окислительной среды и частых теплосмен, например, в продуктах сгорания топлива.

При этом в случаях использования ПКМ как в качестве конечных изделий, так и в качестве прекурсоров для получения других типов композиционных материалов, существенным фактором, определяющих их конечные эксплуатационные свойства, может выступать их структура, получаемая на стадии полимеризации (поликонденсации) термореактивного связующего ПКМ. Например, структура, получаемая на стадии отверждения ПКМ, может определять такие его характеристики как ударная вязкость или трещиностойкость. Структура, получаемая на стадии отверждения термореактивного связующего, также может определять такие характеристики как параметры массопереноса (пористость, проницаемость и т.д.), что является важным при получении ККМ методом реактивной инфильтрации расплавом продуктов пиролиза ПКМ.

Одним из удобных методов управления структурой отвержденной полимерной матрицы является микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией (МРИП), которое может наблюдаться в бинарных смесях,

одним компонентом их которых выступает термореактивный олигомер, а другим компонентом условно инертное соединение, например, термопластичный модификатор для повышения ударной вязкости в ПКМ или низкомолекулярная добавка для развития пористой структуры пиролизата ПКМ [5].

В этой связи изучение как самих процессов МРИП, так и конечных и промежуточных продуктов в системах, в которых наблюдается микрофазовое разделение, является важной и актуальной задачей в ключе создания новых материалов с заданными физико-химическими и физико-механическими свойствами.

Материалы и методы

В качестве исходных модельных систем использовали связующее на основе эпоксидной смолы, аминного отвердителя и полисульфона, а также связующее на основе резольной фенолформальдегидной смолы и этиленгликоля и паратолуолсульфохлорида в качестве порообразующей добавки и катализатора низкотемпературной поликонденсации резольной смолы, соответственно.

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) в динамической атмосфере азота (80 мл/мин) или аргона (80 мл/мин). Дифференциальную сканирующую калориметрию в тиглях высокого давления, а также термогравиметрию проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter в атмосфере аргона (150 мл/мин). Время гелеобразования определяли с использованием термомеханического анализатора TMA 402 F1 Hyperion (Netzsch, Германия) в динамическо-механическом режиме и с использованием гель-таймера GelNorm (Gel Instruments, Швейцария). Диэлектрический анализ проводили на приборе DEA 288/2 Epsilon (Netzsch, Германия) с использованием датчика с гребенчатым электродом IDEX 115. Микроструктуру образцов исследовали

на оптическом микроскопе Olympus BX51 (Olympus, Япония) и на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 (Carl Zeiss, Великобритания).

Результаты

Для представления процесса отверждения термореактивного компонента связующего удобно использовать так называемую ТВП-диаграмму или диаграмму «Температура-Время-Превращение», на которой отложены такие важные параметры как гелеобразование, витрификация, доотверждение и разложение [6]. В случае наличия в системе микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, на диаграмме также могут быть области начала процессов МРИП, при этом стоит отметить, что окончанием формирования основной структуры за счет процессов МРИП могут быть процессы гелеобразования или витрификации.

Как известно, микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией и получаемые вследствие МРИП структуры определяются термодинамическими, кинетическими и эластическими факторами [5], поэтому структура и свойства продуктов будут определяться такими факторами как химическая природа компонентов, параметра массопереноса, кинетика отверждения термореактивной составляющей и др.

Известно, что температура, при которой происходит полимеризация, сопровождаемая микрофазовым разделением, определяет размеры доменов разделяющихся фаз, т.е. температура влияет на интенсивность сегрегации [7]. Таким образом, температура МРИП может влиять на структуру и, при прямой зависимости свойств от структуры, на физико-химические и физико-механические свойства отвержденной полимерной матрицы. В этой связи определение температурно-временных параметров начала процессов МРИП является одной из важнейших задач. В случае выделения фаз с температурой стеклования выше, чем температура синтеза, например, как в случае модификации эпоксидных смол полисульфонами или другими термопластами с относительно высокой температурой стеклования, начало

процессов микрофазового разделения можно зафиксировать с помощью частотно-зависимых методов термического анализа, чувствительных к изменению времени релаксации полимерной матрицы. В качестве таких методов могут выступать, например, дифференциальная сканирующая калориметрия с температурной модуляцией [8], диэлектрический анализ и др. Так на рисунке 1 представлены кривые ДСК с температурной модуляцией, на которых по локальному уменьшению теплоемкости, следствие перехода выпадающей фазы полисульфона в стеклообразное состояние можно построить температурную зависимость времени начала процессов МРИП.

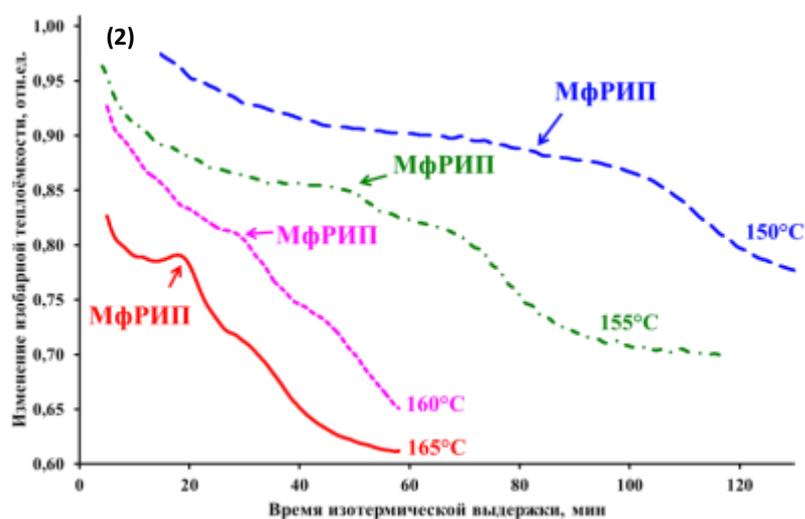


Рис. 1 – Пример регистрации начала микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, (МРИП) методом ТМ-ДСК

Как известно основная структурная морфология, образуемая в результате МРИП, формируется до процессов гелеобразования или существенного замедления подвижности полимерного остова, вследствие процессов витрификации [8]. Таким образом, для определения границ окончания процесса МРИП необходимо использовать методы, чувствительные к процессам гелеобразования или витрификации. Как известно, при гелеобразовании измеряемая вязкость асимптотически стремится к бесконечности (или максимально измеряемому значению), полимер переходит из вязко-текучего в вязко-эластичное состояние, что

сопровождается появлением упруго-механических свойств полимерной матрицы во временной шкале физического эксперимента. В этой связи для определения времени гелеобразования могут быть использованы методы, чувствительные как к изменению вязкостной составляющей свойств полимера в вязко-текучем состоянии, так и чувствительных к изменению упругой составляющей свойств полимера в вязко-эластичном состоянии. Например, для определения гелеобразования могут быть использованы измерения реологических свойств (гель-таймер [9], вискозиметр и т.д.), так и механических свойств (динамический механический анализ и т.д.), если предварительно показано, что наблюдаемый процесс не является витрификацией. На рис.2а представлен пример определения времени гелеобразования методом термомеханического анализа (ТМА) в режиме динамического механического анализа (ДМА). Для определения начала процесса витрификации могут быть использованы методы, чувствительные к изменению релаксационных свойств полимерной матрицы, например, методы ТМ-ДСК или диэлектрического анализа, так и измерения реологических и механических свойств, если предварительно показано, что фиксируемый процесс, не является гелеобразованием. В качестве примера определения начала витрификации на рис.2б представлена кривая ТМ-ДСК.

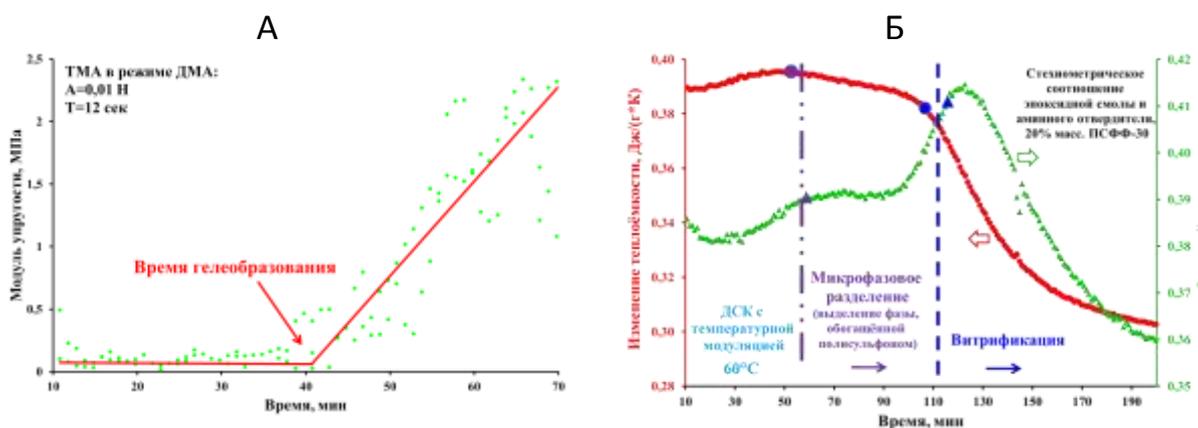


Рис. 2 – Пример регистрации процесса гелеобразования методом ТМА в режиме ДМА (А) и витрификации методом ТМ-ДСК (Б)

После определения границ микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, из результатов исследований с использованием методов

термического анализа также можно извлечь много важной информации и о конечных продуктах отверждения или продуктов их последующего пиролиза. Например, такие методы как ДСК и ДМА можно использовать для идентификации происходящего в системе МРИП, а также для полуколичественных оценок содержания выделяемых фаз.

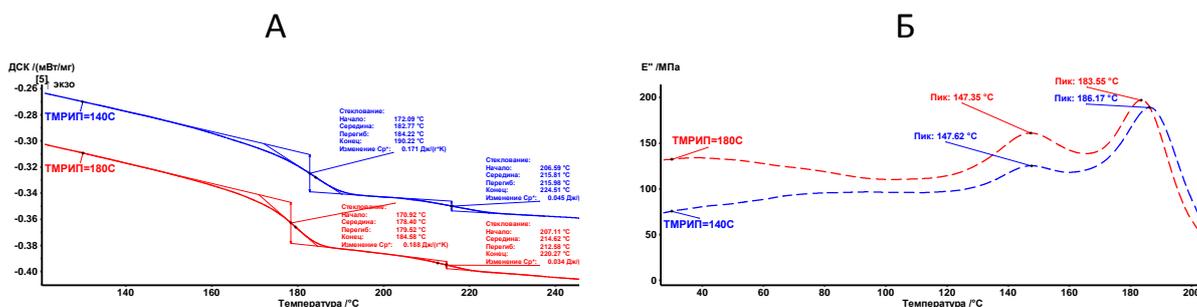


Рис. 3 – Пример регистрации различных фаз в продуктах МРИП методом ДСК (А) и методом ДМА (Б)

Методы термического анализа также могут быть использованы для косвенного определения устойчивости структур, образуемых в процессе микрофазового разделения. На рисунке 4 представлены кривые изменения плотности образцов, полученных на основании данных измерения линейной усадки методом ТМА и потери массы методом термогравиметрии [10].

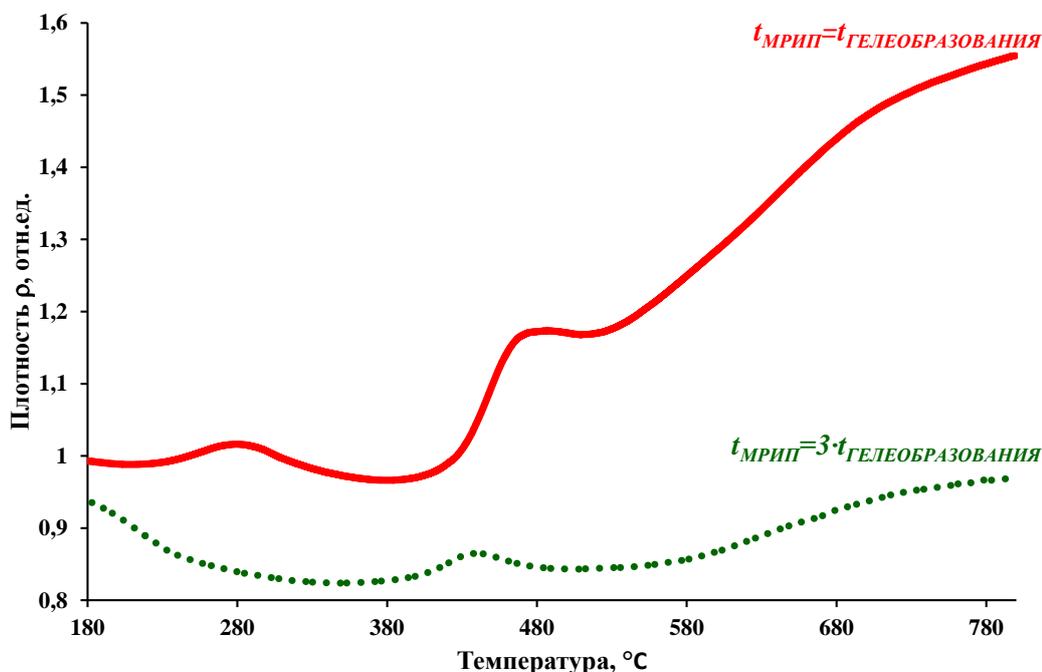


Рис. 4 – Кривые изменения плотности при пиролизе образцов, полученных при различных временах проведения процессов МРИП

Из рисунка 4 видно, что в случае использования недостаточного времени МРИП образуемая на стадии микрофазового разделения структура схлопывается, что сопровождается увеличением плотности. При времени МРИП в три раза больше, чем времени гелеобразования при данной температуре, сформированная на стадии МРИП структура сохраняется и пиролиз приводит только к локальным изменениям плотности, тогда как плотности до и после пиролиза практически равны.

Стоит отметить, что методы термического анализа позволяют более тщательно охарактеризовать структуру материала, полученного, в том числе, и на основе процессов микрофазового разделения, на наноуровне. Причем результаты термического анализа могут дополнять, а в некоторых случаях и уточнять данные других методов физико-химического анализа, например, электронной микроскопии. Так на рис. 5 показана микроструктура пиролизатов полученных после последовательных стадий МРИП, доотверждения и пиролиза порообразующей композиции на основе резольной смолы, этиленгликоля и пара-толуолсульфохлорида.

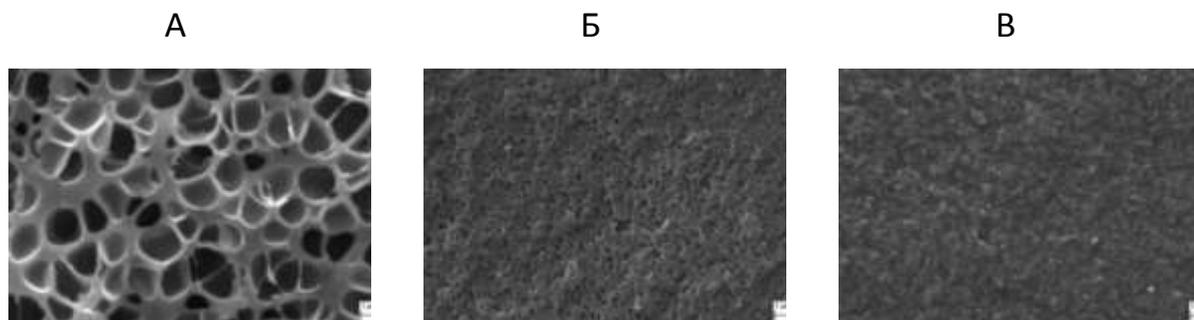


Рис. 5 – Микроструктура пиролизатов, полученных после стадии МРИП при различных температурах: А – 50°C, Б – 60°C, С – 70°C

Как видно из рис. 5 с увеличением температуры МРИП происходит уменьшение размера образуемых пор, образуемых после выделения вследствие МРИП в отдельную фазу этиленгликоля. С другой стороны при исследовании пористой структуры пиролизатов на наноуровне наблюдается противоположная картина. Так, при исследовании пористой структуры методом термопорометрии, основанном на уменьшении температуры

плавления находящегося в порах вещества с уменьшением размера пор, суммарный объем микро- (размеры пор ниже 2 нм) и мезопор (размеры пор от 2 нм до 50 нм) увеличивается с увеличением температуры МРИП (рис.6).

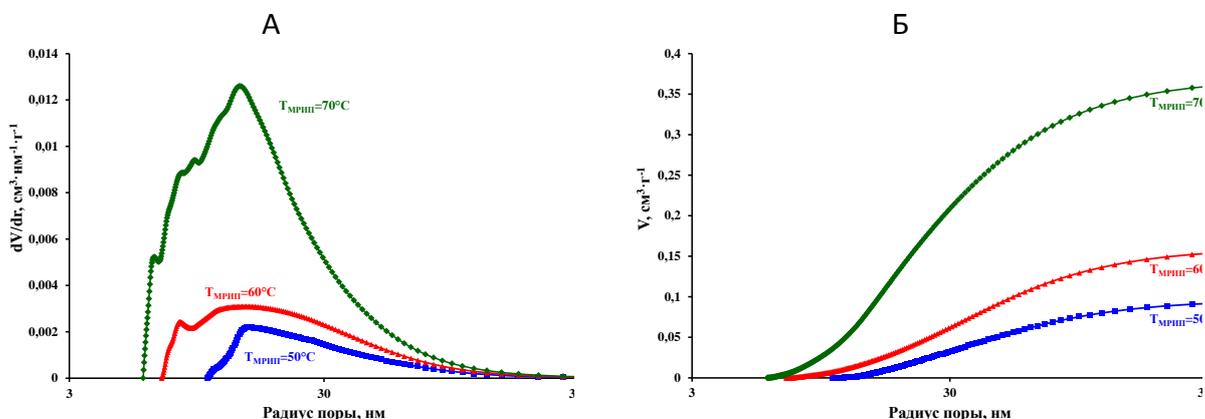


Рис. 6 – Дифференциальная (А) и интегральная (Б) кривые распределения пор по размерам пиролизатов, полученных после стадии МРИП при различных температурах: А – 50°C , Б – 60°C , С – 70°C

Заключение

В работе рассмотрено использование методов термического анализа при исследовании процессов и продуктов микрофазового разделения в системах на основе термореактивных олигомеров. Рассмотрено определение начала микрофазового разделения, в частности, частотно зависимыми методами, например, дифференциальной сканирующей калориметрии с температурной модуляцией (ТМ-ДСК) и диэлектрическим анализом. Рассмотрено определения процессов гелеобразования и витрификации, являющихся окончанием формирования основной структуры в процессе микрофазового разделения. В качестве методов определения времени гелеобразования и витрификации рассмотрены методы, фиксирующие изменения вязко-эластичных и релаксационных свойств полимерной матрицы, такие как динамический механический анализ (ДМА), реологический анализ, ТМ-ДСК и другие. Для исследования продуктов, полученных на основе микрофазового разделения, рассмотрены методы ДСК

и ДМА для обнаружения и полуколичественной оценке образуемых фаз, и методы термoporометрии для исследования их пористой структуры.

Благодарности

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-01163.

Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevast'yanov V.G. Glass and ceramics based high-temperature composite materials for use in aviation technology //Glass and Ceramics, 2012. Vol.69. No.3-4. P.109–112.
3. Доспехи для "БУРАНА". Материалы и технологии ВИАМ для МКС "ЭНЕРГИЯ-БУРАН" /Под общ.ред. Е.Н. Каблова. М.: Фонд "Наука и жизнь", 2013. 128с.
4. Солнцев Ст.С., Денисова В.С., Розененкова В.А. Реакционное отверждение - новое направление в технологии высокотемпературных композиционных покрытий и материалов // Авиационная технология. 2017. №5. С.329–343.
5. Khaskov M.A., Gulyaev A.I., Sinyakov S.D., Ponomarenko S.A. The using of thermal analysis methods for study of pore formation in the system resol phenol-formaldehyde resin – Ethylene glycol –p-toluenesulfonyl chloride // Materials Chemistry and Physics.2019. V.233. P.236–241.
6. Khaskov M.A. The using of thermal analysis methods for the construction of isothermal transformation diagrams of thermosets // Polym. Sci. B. 2017. V.59. P.51–61.

7. Manzione L.T., Gillham J.K., McPherson C.A. Rubber-modified epoxies. I. Transitions and morphology // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V.26. P.889–905.
8. Swier S., Van Mele B. In situ monitoring of reaction-induced phase separation with modulated temperature DSC: comparison between high-Tg and low-Tg modifiers // Polymer. 2003. V.44. P.2689–2699.
9. Khaskov M.A. Some aspects of gel-point determination by the “GelNorm” gel-timer // Int.J.Plast.Res. 2019. Submitted to Journal.
10. Хасков М.А., Шестаков А.М., Синяков С.Д., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И., Зеленина И.В. Термокинетические исследования формирования углеродной матрицы - прекурсора для реактивной инфильтрации расплавом // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2018. Т. 61. № 11. С. 31–37.