

УДК: 532.11, 691.17
DOI: 10.52409/20731523_2023_3_77
EDN: DZETXA



Влияние гидростатического давления на структуру и свойства эпоксикаучуковых полимеров с эффектом «память формы»

В.Ф.Строганов¹, Д.Е.Страхов¹, И.В.Строганов², А.С. Ахметшин³

¹Казанский государственный архитектурно-строительный университет,

²Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Российская Федерация

³Администрация Смоленской области, г. Смоленск, Российская Федерация

Аннотация: Одной из проблем получения эпоксидных композиций, особенно при наличии высоковязких модификаторов, является совместимость компонентов. Повышение уровня совместимости обеспечивает положительное изменение как технологических, так и эксплуатационных характеристик композиций и полимера. Цель работы заключается в исследовании влияния физической модификации (высокого гидростатического давления) на высоковязкие эпоксикаучуковые олигомерные композиции для повышения уровня их однородности и физико-механических характеристик эпоксиполимеров. Задачами исследования являются: определение изменений структурных и прочностных показателей эпоксидных полимеров в результате физической модификации. Установлено, что применение гидростатического давления оказывает влияние как на изменение структуры: молекулярной массы межузловых фрагментов (M_c), эффективной плотности узлов полимерной сетки (V_c) и температуры стеклования (T_c), так и прочностных показателей: прочности при растяжении (σ_p), модуля упругости (E) и относительной высокоэластической деформации ($\epsilon_{вэ}$). Значимость полученных результатов для строительной отрасли заключается в расширении возможностей применения выпускаемых промышленностью высоковязких модификаторов для изготовления различных композиционных материалов, например, муфт с памятью формы для соединения трубопроводов, в том числе, из разнородных материалов.

Ключевые слова: физическая модификация, гидростатическое давление, структура и свойства, межмолекулярные взаимодействия, эффект памяти формы.

Для цитирования: Строганов В.Ф., Страхов Д.Е., Строганов И.В., Ахметшин А.С. Влияние гидростатического давления на структуру и свойства эпоксидаучуковых полимеров с эффектом «память формы» // Известия КГАСУ, 2023, № 3(65), с.77-85, DOI: 10.52409/20731523_2023_3_77, EDN: DZETXA

Influence of hydrostatic pressure on the structure and properties of epoxy rubber polymers with the “shape memory” effect

V.F. Stroganov¹, D.E. Strakhov¹, I.V. Stroganov², A.S. Akhmetshin³

¹Kazan State University of Architecture and Civil Engineering,

²Kazan National Research Technological University

Kazan, Russian Federation

³Administration of the Smolensk region, Smolensk, Russian Federation

Abstract: One of the problems in producing epoxy compositions, especially in the presence of high-viscosity modifiers, is the compatibility of the components. Increasing the level of compatibility ensures a positive change in both technological and operational characteristics of the compositions and the polymer. The purpose of the work is to study the effect of physical modification (high hydrostatic pressure) on high-viscosity epoxy rubber oligomer compositions to increase the level of their homogeneity and physical and mechanical characteristics of epoxy polymers. The objectives of the study are: to determine changes in the structural and strength parameters of epoxy polymers as a result of physical modification. It has been established that a change in hydrostatic pressure affects both the change in structure: molecular weight of interstitial fragments (M_c) and effective density of polymer network nodes (V_c), glass transition temperature (T_c), and strength indicators: tensile strength (σ_p), modulus of elasticity (E) and relative highly elastic deformation ($\epsilon_{в.э.}$).

The significance of the results obtained for the construction industry lies in expanding the possibilities of changing manufactured industrial modifiers for the production of various composite materials, for example, shape memory couplings for connecting pipelines, including those made of dissimilar materials.

Keywords: physical modification, hydrostatic pressure, structure and properties, intermolecular interactions, shape memory effect.

For citation: Stroganov V.F., Strakhov D.E., Stroganov I.V., Akhmetshin A.S. Study of hydrostatic pressure on the structure and properties of epoxy rubber polymers with the “shape memory” effect // News KSUAE, 2023, № 3(65), p.77-85, DOI: 10.52409/20731523_2023_3_77, EDN: DZETXA

1. Введение

Известно, что эпоксидные полимеры (ЭП) обладают комплексом свойств (адгезионных, механических, электрических и др.), которые во многих случаях характеризует их как незаменимые в качестве основы полимерных адгезивов, покрытий, компаундов и армированных пластиков [1-4]. Широкий спектр свойств обусловил их важную роль в ряду промышленных полимерных материалов, в том числе среди полимеров, обладающих уникальным свойством «память формы» [5]. Сетчатая структура ЭП наряду высоким уровнем ряда показателей: адгезия к различным материалам, прочность, устойчивость к внешним воздействиям и др., придает свойства хрупкости и жесткости композиционным материалам на их основе. Методы физико-химической модификации с целью нивелирования жесткости ЭП рассмотрены во многих публикациях, в том числе для эпоксидных материалов с эффектом «памяти формы» (ЭПФ)[5-8].

Ранее нами для практической реализации ЭПФ предложено применение в качестве модификаторов эпокси- и гидроксипуретановых каучуков с молекулярной массой от 1500 до 2100. Установлены оптимальные значения уровня молекулярных масс в интервале 1200-1900 [6], при котором обеспечивается большая однородность композиций и наиболее высокий уровень физико-механических характеристик. С увеличением молекулярной массы эпоксикаучуковых олигомеров отмечено проявление влияния стерических затруднений (за счет увеличения количества молекулярной массы и

уретановых групп) как на реологические характеристики композиций и их однородность, при приготовлении и применении, так и на снижение физико-механических свойств (за счет увеличения дефектов при изготовлении полимерных материалов: соединительных муфт и пр.) [7].

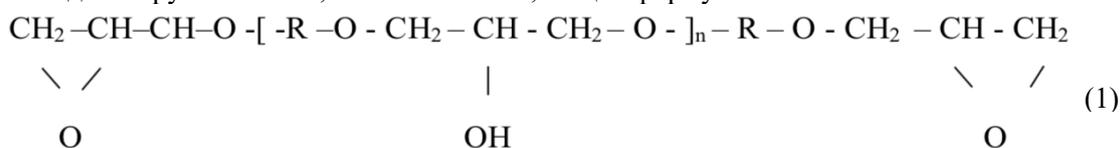
Известно, что способность запоминать свою форму не является исключительной особенностью полимеров. Термин «эффект памяти формы» (ЭПФ) вначале использовался главным образом для металлических сплавов [9-10]. Для высокомолекулярных соединений ранее чаще употреблялось определение «термическая усадка» при рассмотрении особенностей восстановления размеров после их ориентационной вытяжки [5, 21]. По сравнению с металлическими сплавами обладающими памятью формы, полимеры с ЭПФ имеют низкую плотность, высокую способность к восстановлению деформации, легкую обрабатываемость, способность к окрашиванию и более низкую стоимость.

Фундаментальность знаний в управлении структурой и деформационно-прочностными характеристиками металлов, как и в случае наследования эффекта «память формы» [8-10], стимулировали начало и развитие исследований по влиянию давления на свойства полимеров. На начальном этапе эти исследования не носили системного характера, а в период 60-80х годов XX века наблюдалось увеличение активности в изучении роли высоких давлений в формировании комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств полимерных материалов. Среди многочисленных публикаций следует выделить монографии [5, 11,12] и ряд статей по исследованию влияния давления на динамическую релаксацию [13,14], диэлектрические свойства [15-18] полимеров, в том числе на структурообразование эпоксидных полимеров [19-21]. Обширный массив публикационного материала о влиянии давления на поведение полимеров представлены в следующих направлениях исследований: физические и механические свойства, релаксационные и фазовые переходы, структурная модификация и ее влияние на свойства полимерных материалов. Учитывая имеющиеся литературные данные, определена цель работы: исследование влияния эффекта высокого гидростатического давления на эпоксикаучуковые олигомерные композиции для повышения уровня их однородности и физико-механических характеристик эпоксиполимеров. Задачами исследования являются: определение изменений структурных и прочностных показателей эпоксидных полимеров в результате физической модификации.

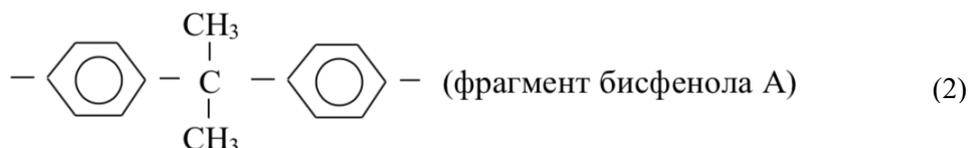
2. Материалы и методы

В работе применяли эпоксикаучуковые композиции, состоящие из смоляной (эпоксидные и эпоксикаучуковые олигомеры) и отверждающей (триэтаноламинотитанат) частей:

- Эпоксиднодиановый олигомер, смола эпоксидиановая марки ЭД-20, содержание эпоксидных групп – 21.5%, ГОСТ 10587-84, общей формулы:



где R -



- Эпоксикаучуковые олигомеры (изготовитель з-д.СК, г.Казань):

Олигоэпоксиуретан ПЭФ-3АГ (ТУ 38.50302-89) содержание эпоксидных групп– 9-12%, общей формулы:

$\varepsilon_{вз}$ – относительная высокоэластическая деформация;

σ_p – предел прочности при разрушении, Па.

Эффективная плотность узлов полимерной сетки ν_c определяется из соотношения [2]:

$$\nu_c = \frac{2 * \rho * N_a}{3 * M_c} \quad (6)$$

где ρ - плотность, кг/м³;

N_a – число Авогадро, 1/моль.

Прочность оценивали по показателям: предела прочности (σ_p) при равномерном растяжении по ГОСТ 11262-80. Исследования проводили как на стандартных образцах, так и на гладких муфтах из отвержденных ЭП (длина – 63 мм, средний диаметр – 50,5 мм, толщина – 5 мм).

Полимерные муфты изготавливали методом заливки в разборной пресс-форме, в которой муфты отверждались в кольцевом зазоре (рис.1) по заданному технологическому режиму. После отверждения композиции и охлаждения муфты ниже T_c полимера, форму разбирали и полимерную муфту (6) снимали с сердечника при помощи гидравлического пресса и специальной трубчатой оправки. Для придания муфте эффекта «памяти формы» использовали оснастку (рис.2а), позволяющую осуществить процесс ее деформирования (раздачи) с увеличением диаметра ($D_0 < D_1$, где D_0 – внутренний диаметр заготовки до деформирования, D_1 – диаметр после деформирования). Деформирование выполняли следующим образом: нагретую до температуры $>T_c$ муфту одевали на утолщенную часть дорна, а съем деформированной муфты, после снижения температуры $<T_c$, производили путем перемещения дорна относительно опорной плиты (рис.2б).

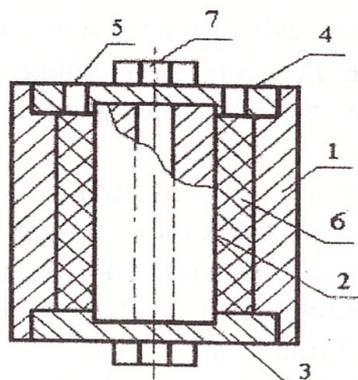


Рис. 1. Форма для заливки полимерных композиций:

1-стакан; 2-сердечник; 3-нижняя крышка; 4-верхняя крышка; 5-отверстие для заливки; 6-полимерная композиция; 7-крепежный винт (иллюстрация автора)

Fig. 1. Form for pouring polymer compositions:

1-glass; 2-core; 3-bottom cover; 4-top cover; 5-hole for filling; 6-polymer composition; 7-fixing screw (illustration by the author)

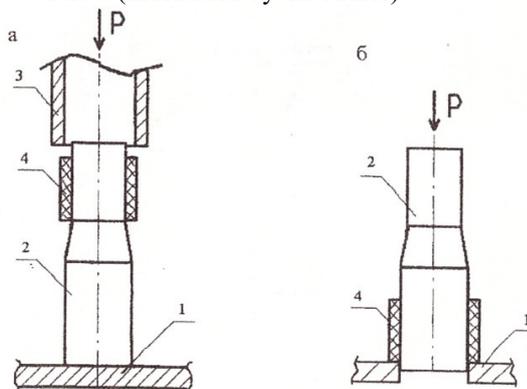


Рис. 2. Схемы деформирования и снятия полимерной муфты:

1-опорная плита; 2-дорн; 3-втулка; 4-полимерная муфта (иллюстрация автора)

Fig. 2. Schemes for deforming and removing the polymer coupling:

1-base plate; 2-dorn; 3-sleeve; 4-polymer coupling (illustration by the author)

Для полимерных муфт прочность при растяжении (σ_p) и модуль упругости (E) определяли при осевых и окружных напряжениях до 15 МПа (табл. 2).

3. Результаты и методы

В соответствии с данными ряда публикаций [13-15] о наследовании изменений в свойствах полимеров, обусловленном гидростатическим воздействием повышенных давлений, в работе принцип наследования свойств впервые исследован и подтвержден для эпоксикаучуковых композиций (ЭК). Результаты термомеханического анализа свидетельствуют о том, что изменения в структуре эпоксидных композиций после воздействия давления, проявляются и сохраняются и после их отверждения. Установлено, что модифицированные давлением эпоксикаучуковые полимеры обладают более высокими значениями температуры стеклования (рис.3.).

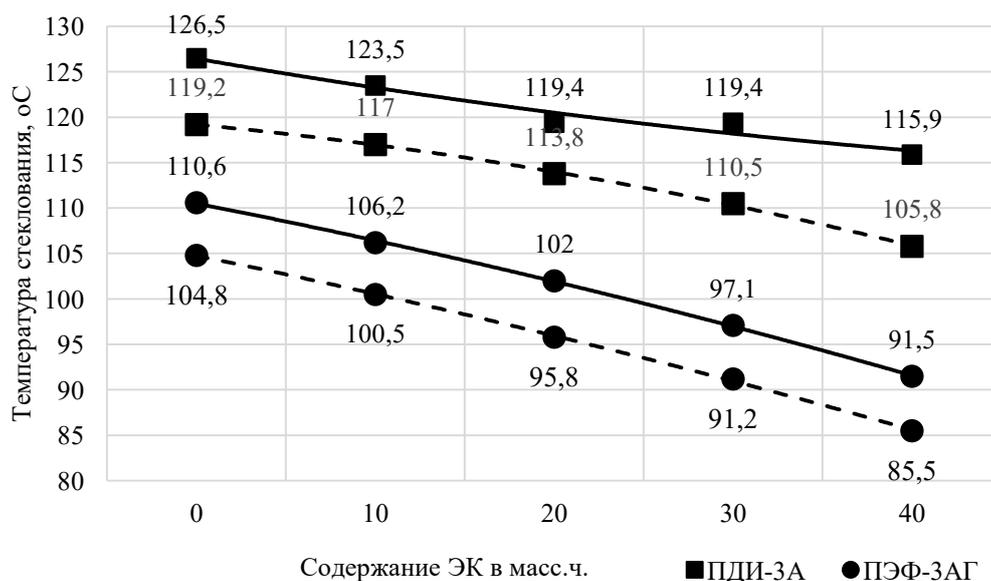


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования (T_g) полимеров от содержания эпоксикаучуков (ЭК):
 — при давлении 250 МПа; а при 0,1 МПа
 (иллюстрация автора)

Fig. 3. Dependence of the glass transition temperature (T_g) of polymers on the content of epoxy rubbers (ER):
 — at a pressure of 250 MPa; and at 0.1 MPa
 (illustration by the author)

Как результат физической модификации давлением, следует отметить реализацию возможностей увеличения межмолекулярных взаимодействий и, как их следствие, увеличение молекулярной массы межузловых фрагментов – M_c и уменьшение эффективной плотности узлов полимерной сетки. – ν_c (табл. 1).

Таблица 1

Состав эпоксикаучуковых композиций и топологические параметры пространственной сетки эпоксидных полимеров

Обозначение композиций	Состав композиций, мас.ч.				Топологические параметры сетки	
	Эпоксидная смола ЭД-20	Отвердитель ТЭАТ-1	Эпоксикаучуки		Молекулярная масса межузловых фрагментов (M_c)	Эффективная плотность узлов полимерной сетки (ν_c)
			ПЭФ-3АГ	ПДИ-3А		
ЭКК	100	15	-	-	1350/1450	9.65/9.58
ЭКК-1Ф	90	15	10	10	1470/1520	9.54/9.48
ЭКК-2Ф	80	15	20	20	1600/1675	9.46/9.35

ЭКК-3Ф	70	15	30	30	1750/1920	9.38/9.20
ЭКК-4Ф	60	15	40	40	1930/2120	9.15/8.95
ЭКК-1И	90	15	10	10	1645/1750	9.40/9.31
ЭКК-2И	80	15	20	20	1768/1920	9.25/9.14
ЭКК-3И	70	15	30	30	1915/2120	9.15/8.92
ЭКК-4И	60	15	40	40	2015/2210	8.89/8.65

В соответствии с изменениями топологических показателей полимерной сетки изменяются прочностные характеристики эпоксикаучуковых полимеров (табл. 2).

Таблица 2

Прочностные характеристики эпоксикаучуковых полимеров

Обозначение оксидных полимеров	Прочность при растяжении (σ_p), МПа	Модуль упругости (E), ГПа
ЭП-0	86.5/84.8	3.85/3.62
ЭП-1Ф	85.0/83.5	3.6/3.4
ЭП-2Ф	83.3/81.4	3.5/3.2
ЭП-3Ф	82.0/80.2	3.2/2.9
ЭП-4Ф	78.5/75.2	2.8/2.5
ЭП-1И	78.4/76.5	4.2/3.9
ЭП-2И	76.0/74.7	4.0/3.6
ЭП-3И	73.5/71.9	3.7/3.3
ЭП-4И	71.0/68.5	3.4/3.0

Следует отметить, что при модификации ЭП эпоксикаучуками снижение прочностных характеристик весьма незначительное: 8-9 МПа.

4. Заключение

В результате модификации эпоксидиановых аминных композиций высоковязкими эпоксипуретановыми каучуками при применении физической модификации гидростатическим давлением 250 МПа удалось повысить как уровень однородности модифицированной смеси олигомеров, так и качество полимерных образцов термоусаживающихся муфт, обладающих эффектом памяти формы.

Следует отметить, что модификация позволила увеличить диапазон (по молекулярной массы) применяемых эпоксикаучуков, снизить хрупкость полимеров при практическом сохранении высоких показателей характеристик прочности.

Список литературы

1. А.М. Пакен. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы (пер. с нем., под ред. Х.С. Эфроса. Л.- Тосхимиздат. - 964 с.[А.М. Paquin. Epoxy compounds and epoxy resins (translated from German, edited by H.S. Efros. L.- Goskhimizdat. – 964 p.]
2. И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. Эпоксидные смолы и композиции. –М., Химия. 1982г. – 232с.[I.Z. Chernin, F.M. Smekhov, Yu.V. Zherdev. Epoxy resins and compositions. –M., Chemistry. 1982. – 292p.]
3. В.И. Иржак. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты. – Черноголовка: изд-во ИПХФ РАН. 2021, – 319с.[V.I. Irzhak. Epoxy polymers and nanocomposites. – Chernogolovka: publishing house of IPHF RAS. 2021, – 319 p.]
4. Resource-saving polymer compositions for construction purposes / R. Galeev, R. Nizamov, L. Abdrakhmanova, V. Khozin // IOP conference series : Materials Science and Engineering, Kazan, 29 апреля – 15 2020 года. Vol. 890. – Kazan, Russia: IOP Science, 2020. – P. 012111. – DOI 10.1088/1757-899X/890/1/012111. – EDN LOMNOQ.
5. В.Ф. Строганов, И.В. Строганов, В.А. Белошенко. Эпоксидные полимеры с эффектом памяти формы: структура, свойство, применение – Казань. Изд-во Казанского архитектурно-строительного университета. 2017. – 244с.[V.F. Stroganov, I.V. Stroganov, V.A. Beloshenko. Epoxy polymers with shape memory

- effect: structure, property, application – Kazan. Publishing House of Kazan State University of Architecture and Engineering. 2017. – 244 p.]
6. В.Ф. Строганов, Р.А. Каюмов, Д.Е. Страхов. Технологии получения термоусаживающихся муфт и муфто-клеевых соединений трубопроводов на основе эпоксидных полимеров. – Казань, изд-во КГАСУ.2012. – 88с.[V.F. Stroganov, R.A. Kayumov, D.E. Strakhov. Technologies for obtaining heat-shrinkable couplings and coupling-adhesive connections of pipelines based on epoxy polymers. – Kazan, publishing house of KGASU.2012. – 88 p.]
 7. В.Ф. Строганов, Д.Е. Страхов, И.В. Строганов, К.П. Алексеев. Композиция для изготовления термоусаживающихся изделий. Патент РФ № 2253659 от 10.06.2005. [V.F. Stroganov, D.E. Strakhov, I.V. Stroganov, K.P. Alekseev. Composition for the manufacture of heat-shrinkable products. RF Patent No. 2253659 dated 10.06.2005.]
 8. LanLuo, Fenghua Zhang, and Jinsong Leng Shape Memory Epoxy Resin and Its Composites/ Materials to Applications., Volume 2022(3), P. 1-25.
 9. Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Эффект памяти формы. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. 1987. – 216 с. [Likhachev V.A., Kuzmin S.L., Kamentseva Z.P. The effect of form memory. – L.: Publishing House of the Leningrad University. 1987. – 216 p.]
 10. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы. – М.: Металлургия. 1990. – 224 с. [Ootsuka K., Shimizu K., Suzuki Yu. and others . Alloys with shape memory effect. – М.: Metallurgy. 1990. – 224 p.]
 11. Журавлев В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. – Екатеринбург. Изд-во УрО РАН, 2000. – 150 с. [Zhuravlev V.N., Pushin V.G. Alloys with thermomechanical memory and their application in medicine. – Yekaterinburg. Publishing house of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2000. – 150 p.]
 12. Белошенко В.А., Варюхин В.Н. Эффект памяти формы в полимерных материалах. – Киев.: Наукова Думка. 2005. – 192 с. [Beloshenko V.A., Varyukhin V.N. Shape memory effect in polymer materials. – Kiev.: Naukova Dumka. 2005. – 192 p.]
 13. Heinrich W., Stoll B. Dielectric investigation of the glass relaxation in poly(vinyl acetate) and poly(vinyl chloride) under high hydrostatic pressure //Coll. Polym. Sci. - 1985. - V.263, №11 - P. 873-878.
 14. Нехода А.Р., Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Иржак Т.Ф. Влияние давления на динамические свойства полимеров //Высокомоле. соединения. Сер.А. - 1989. - Т.31, №8. - С.1624-1630.[Nekhoda A.R., Rostiashevili V.G., Irzhak V.I., Irzhak T.F. Influence of pressure on dynamic properties of polymers //High-molecular compounds. Ser.A. - 1989. - Vol.31, No. 8. - P.1624-1630.]
 15. Месенжник Я.З. Свойства полимеров, находящихся под воздействием гидростатического давления до 250 МПа //Пластические массы. - 1991. - №3. - С.26-28. [Mesenzhnik Ya.3. Properties of polymers under the influence of hydrostatic pressure up to 250 MPa //Plastic masses. - 1991. - No. 3. - P.26-28.]
 16. Файнштейн Е.Б., Лущейкин Г.А., Игонин Л.А. Исследование особенностей электропроводности и диэлектрических потерь полипиромеллитимида с применением высокого давления //Высокомоле. соединения. Сер.А. 1974. - Т.16, №7. - С.1677-1680.[Feinstein E.B., Lushcheikin G.A., Igonin L.A. Investigation of the features of electrical conductivity and dielectric losses of polypyromellitimide using high pressure // High-molecular compounds. Ser.A. 1974. - Vol.16, No. 7. - P.1677-1680.]
 17. Рае К.Д., Bhateja S.K. The effects of hydrostatic pressure on the 45. mechanical behavior of polymers //J. Macromol. Sci. C. - 1975. - V.13, №1. - P.1-75.
 18. Masamichi H. Effect of molecular weight on phase transition of polyethylene under high pressure //Jap. J. Appl. Phys. - 1981. - V.20, №3. - P. 617-621.
 19. Ольховик О.Е., Бляхман Е.М. Исследование структурирования эпоксидных полимеров в условиях всестороннего сжатия //Высокомоле. соединения. Сер. Б. - 1976. - Т.18, №1. - С.36-39. [Olkhovik O.E., Blyakhman E.M. Investigation of the structuring of epoxy polymers under conditions of comprehensive compression // High-molecular compounds. Ser. B. - 1976. - Vol. 18, No. 1. - P.36-39.]

20. Katsuhiko N., Takashi N., Xu A., Kohro T. Pressure dependence of the curing behavior of epoxy resin //Polym. J. - 1991. - V.23, №10. - P.1157-1162.
21. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. - М.: Наука, 1979. - 248с. [Irzhak V.I., Rosenberg B.A., Enikolopyan N.S. Mesh polymers. Synthesis, structure, properties. - М.: Nauka, 1979. - 248 p.]
22. Эпоксидные смолы. Компаунды. Отвердители. Ускорители. Пластификаторы. Активные разбавители. 2006. Изд-во Химэкс Лимитед. С-П. 92с.[Epoxy resins. Compounds. Hardeners. Accelerators. Plasticizers. Active diluents. 2006. Himex Publishing House Limited. S-P. 92 p.]
23. Аскадский А.В., Белошенко В.А., Бычко К.А. и др. Гидростатическая экструзия ароматических поликетонов//Высокомолекулярные соединения. Сер.А. – 1994. Т.36, №7. – С. 1143-1147.[Askadsky A.V., Beloshenko V.A., Bychko K.A. and others. Hydrostatic extrusion of aromatic polyketones// High-molecular compounds. Ser.A. – 1994. Vol.36, No. 7. – P. 1143-1147.]

Информация об авторах

Строганов Виктор Федорович, доктор химических наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г.Казань, Российская федерация

Email:svf08@mail.ru

Страхов Дмитрий Евгеньевич, кандидат технических наук, доцент, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г.Казань, Российская федерация

Email:strachovde@mail.ru

Строганов Илья Викторович, кандидат технических наук, доцент, Казанский национальный технологический университет г.Казань, Российская федерация

Email:tarhankut68@mail.ru

Ахметшин Алмаз Салимович, администрация Смоленской области, заместитель губернатора Смоленской области, Российская федерация

Information about the authors

Viktor F. Stroganov, Doctor of chemical sciences, professor, Kazan State University of Architecture and Civil Engineering, Kazan, Russian Federation.

Email:svf08@mail.ru

Dmitry E. Strakhov, candidate of technical sciences, associate professor, Kazan State University of Architecture and Civil Engineering, Kazan, Russian Federation.

Email:strachovde@mail.ru

Ilya V. Stroganov, candidate of technical sciences, associate professor, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation.

Email:tarhankut68@mail.ru

Almaz S. Akhmetshin, administration of the Smolensk Region, Deputy Governor of the Smolensk Region, Russian Federation