

05.1;05.3;06.5;15.2

Эффект памяти тройной формы полиуретанового композиционного материала

© Т.А. Шалыгина^{1,2}, С.Ю. Воронина^{1,2}, А.Ю. Власов², К.А. Пасечник^{1,2}, И.В. Обверткин^{1,2}, М.А. Титов^{1,2}¹ Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнёва, Красноярск, Россия² Федеральный исследовательский центр „Красноярский научный центр СО РАН“, Красноярск, Россия

E-mail: leonova.ta@inbox.ru

Поступило в Редакцию 18 февраля 2020 г.

В окончательной редакции 2 апреля 2020 г.

Принято к публикации 22 июля 2020 г.

Исследовано влияние аппретирующего слоя углеродных волокон на возникновение эффекта памяти тройной формы полиуретанового углепластика. С помощью термомодулированной дифференциальной сканирующей калориметрии определены структурные изменения образца полиуретана, армированного аппретированным углеродным волокном. Установлено влияние протекания механизма диффузионной адгезии на термомеханические характеристики эффекта памяти тройной формы полиуретанового композиционного материала.

Ключевые слова: эффект памяти тройной формы, механизм диффузионной адгезии, аппрет, углепластик, полиуретан, дифференциальная сканирующая калориметрия с температурной модуляцией.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.20.50156.18251

Эффект памяти тройной формы (ЭПТФ) полимерных материалов — частный случай проявления классического эффекта памяти двойной формы, характеризующийся возможностью „запоминать“ дополнительную временную форму. Материалы с ЭПТФ могут осуществлять двухуровневые трансформации, соответствующие различным значениям температурного воздействия, и позволяют решать более сложные задачи во многих областях науки и техники. Появление ЭПТФ у полимерных материалов обусловлено прежде всего содержанием в их структуре определенного соотношения низкотемпературной (гибкой) и высокотемпературной (жесткой) молекулярной фаз [1,2]. Именно жесткая фаза отвечает за реализацию и фиксацию промежуточной формы при охлаждении ниже ее температурного перехода [3–5]. Поэтому задачей настоящей работы является увеличение доли жесткой молекулярной фазы в структуре полиуретановой матрицы, существенное преобладание гибкой фазы в которой накладывает ограничение на проявление ЭПТФ. За основу был выбран тот факт, что при производстве углеродного волокна, который является армирующим материалом в исследуемом образце, его поверхность покрывают полимерным аппретом. Таким образом, при изготовлении полиуретанового углепластика на границе раздела двух полимеров (в данном случае полимерного аппрета и полиуретанового связующего) может протекать механизм диффузионной адгезии, способствующий образованию переходного слоя с повышенной плотностью упаковки [6]. Подвижность сегментов полиуретановой матрицы, вовлеченных в диффузионный процесс, может снижаться либо за счет чисто физического ограничения, либо за счет образования физических связей с молекулярными цепями

полимерного аппрета, при этом смещается соотношение гибких и жестких сегментов в сторону последних, что способствует проявлению ЭПТФ.

В качестве объектов исследования влияния аппретирующего слоя углеродных волокон на возникновение ЭПТФ выступали следующие образцы: 1) полиуретан, армированный тремя слоями биаксиальной ткани на основе аппретированных углеродных волокон (ПУа); 2) полиуретан, армированный тремя слоями биаксиальной ткани с предварительно удаленным с поверхности углеродных волокон аппретирующим слоем (ПУб/а); 3) неармированный полиуретан (ПУн/а). Подробное описание образца ПУа опубликовано в работе [7]. Аппретирующий слой с поверхности углеродных волокон был удален посредством отжига в муфельной печи при 400 °С в течение 10 min.

Калориметрические измерения в режиме температурной модуляции теплового потока образцов были выполнены с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC25 производства TA Instruments (США) в стандартных алюминиевых тиглях в атмосфере чистого N₂ при скорости потока 70 ml/min. Модуляция теплового потока была осуществлена по синусоиде с периодом 60 s и амплитудой ±1 °С. Первый нагрев осуществлялся до 115 °С со скоростью 10 °С/min.

Исследование термомеханического цикла ЭПТФ образцов проводилось с использованием трехточечного изгибающего зажима термомеханического анализатора (ТМА) Q400ЕМ производства TA Instruments (США). Измерения выполнялись в режиме регулируемой изгибающей нагрузки и изменяющейся температуры по заданной программе с одновременным измерением про-

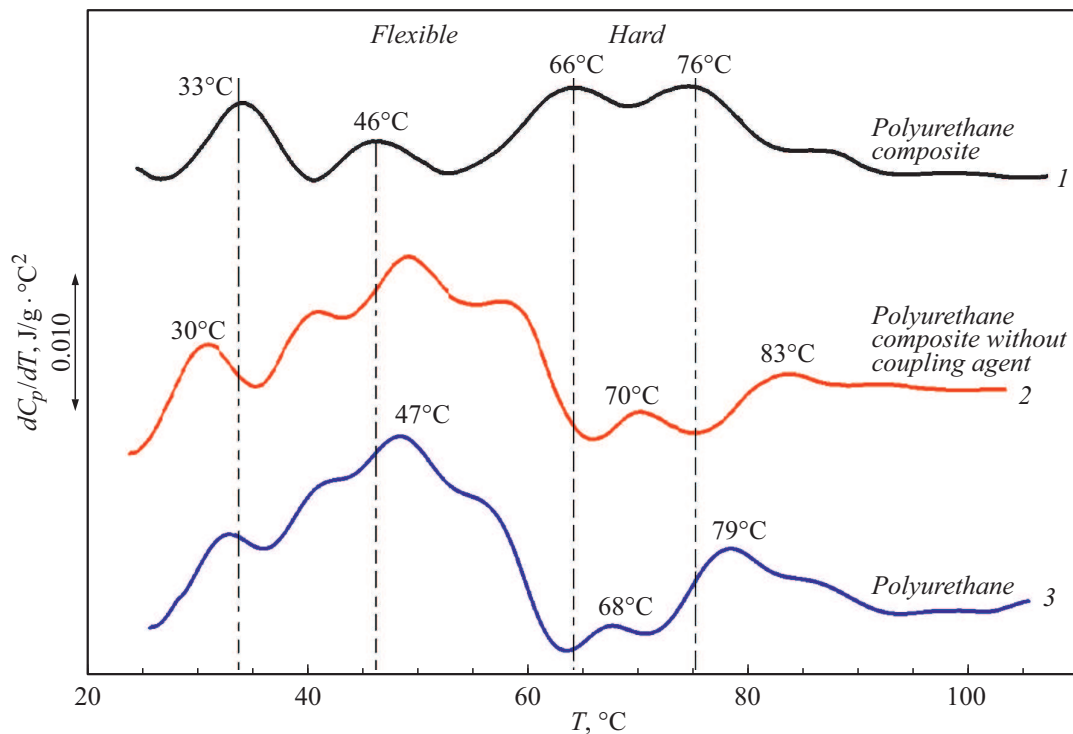


Рис. 1. Температурная зависимость dC_p/dT образцов ПУа (1), ПУб/а (2) и ПУн/а (3) при первом нагреве.

дольного перемещения образца. Образцы представляли собой бруски размером $10 \times 1.22 \times 0.72$ mm.

Проведение calorimetric measurements в режиме модуляции теплового потока позволяет получить сигнал обратимого теплового потока, отражающий ход изменения теплоемкости в зависимости от температуры ($C_p(T)$). На кривой температурной зависимости первой производной теплоемкости по температуре ($dC_p/dT(T)$) значения максимумов пиков можно считать температурами стеклования (T_g), поскольку они соответствуют температурам, при которых скорость изменения теплоемкости (обратимого теплового потока) имеет локальный максимум [8–10]. Если проводить calorimetric measurements при первом нагреве, когда структура полиуретановой матрицы характеризуется высокой степенью фазового разделения, то можно получить индивидуальные calorimetric signals от сегментов гибкой и жесткой молекулярных фаз. На полученных кривых $dC_p/dT(T)$ для образцов ПУб/а и ПУн/а можно выделить по четыре основных пика, характеризующих тепловой переход в высокоэластическое состояние гибкой молекулярной фазы со значениями $T_{g1} \approx 30^\circ\text{C}$ и $T_{g2} \approx 47^\circ\text{C}$ и жесткой молекулярной фазы с $T_{g3} \approx 70^\circ\text{C}$ и $T_{g4} \approx 80^\circ\text{C}$ (рис. 1, кривые 2, 3). На кривой $dC_p/dT(T)$ для образца ПУа наблюдаются заметное уменьшение площади пика для теплового перехода гибкой молекулярной фазы с $T_{g2} \approx 46^\circ\text{C}$ и увеличение площади пиков для теплового перехода жесткой молекулярной фазы с $T_{g3} \approx 66^\circ\text{C}$ и $T_{g4} \approx 76^\circ\text{C}$ (рис. 1, кривая 1). На основе полученных данных можно заклю-

чить, что наличие аппретирующего слоя на поверхности армирующих углеродных волокон вызывает увеличение доли жесткой молекулярной фазы.

Термомеханическое исследование ЭПТФ подразумевает добавление этапов реализации и фиксации промежуточного деформированного состояния в процедуру, описанную в нашей предыдущей работе [7]. Подбор температурной программы был осуществлен с использованием calorimetric данных о значениях температур тепловых переходов (T_g) исследуемых образцов (рис. 1). Схематическое представление данной методики с использованием трехточечного изгибающего зажима приведено на рис. 2 и характеризуется восемью этапами: этап 1 — нагревание образца до температуры $T_{prog1} \geq T_{g4}$, при которой осуществлялась реализация промежуточного деформированного состояния образца некоторым постоянным усилием (σ_{m1}); этап 2 — фиксация промежуточного деформированного состояния в процессе охлаждения до температуры $T_{g2} \leq T_{low1} < T_{g3}$ [$^\circ\text{C}$] при постоянном значении напряжения σ_{m1} ; этап 3 — полная разгрузка образца; этап 4 — повторное деформирование образца при значении напряжения $\sigma_{m2} > \sigma_{m1}$ и $T_{prog2} = T_{low1}$; этап 5 — охлаждение образца до температуры $T_{low2} < T_{g1}$ (транспортной); этап 6 — полная разгрузка образца; этап 7 — восстановление промежуточной формы при нагревании образца до температуры, равной $T_{rec1} = T_{low1}$; этап 8 — восстановление исходной формы при нагревании образца до температуры, равной $T_{rec2} > T_{g4}$.

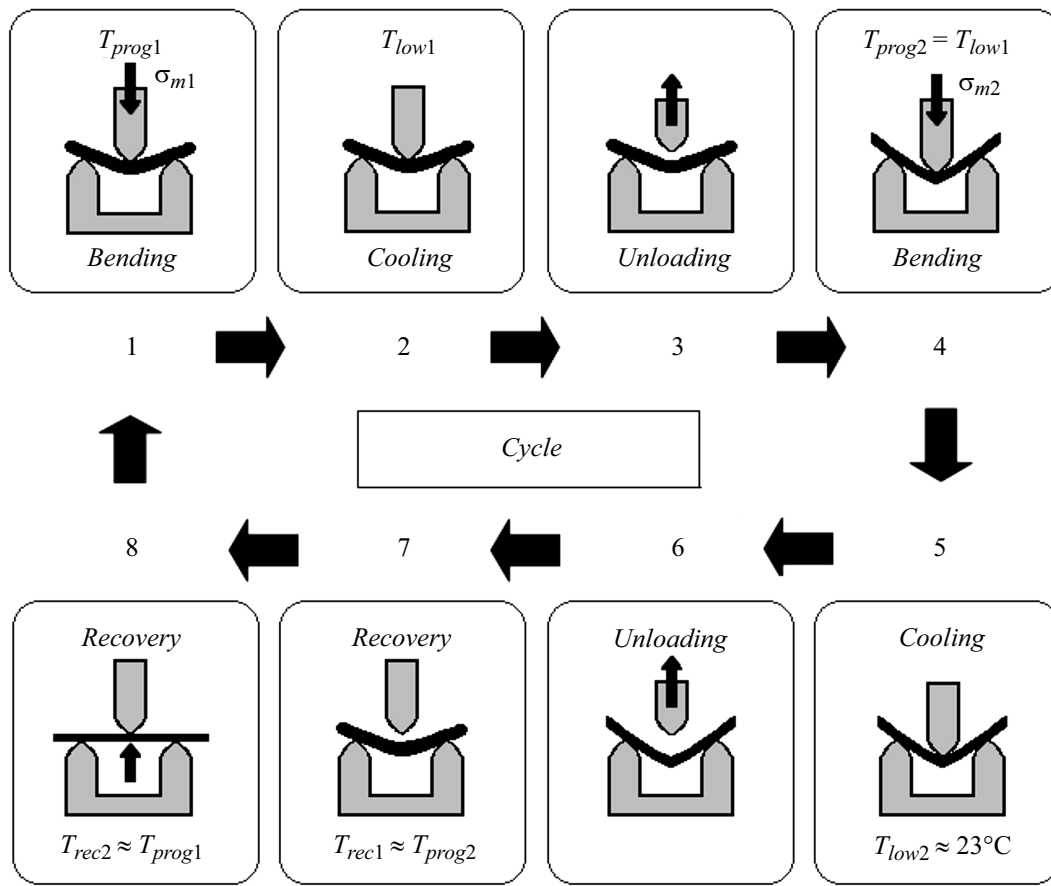


Рис. 2. Схематическое изображение методики реализации и фиксации промежуточного и конечного деформированного состояния образца с помощью трехточечного изгибающего зажима термомеханического анализатора.

Для количественной оценки ЭПТФ были определены коэффициенты восстановления (R_r) и фиксации (R_f) как для промежуточной, так и для конечной формы с помощью формул [11]:

$$R_r = \frac{\varepsilon_{m(n)} - \varepsilon_{p(n)}}{\varepsilon_{m(n)}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где n — порядковый номер этапа формирования промежуточной (1) или конечной (2) формы, ε_m — значение общей деформации, определяемой как сумма мгновенной упругой ε_l и запаздывающей высокоэластической деформации ε_c ($\varepsilon_m = \varepsilon_l + \varepsilon_c$), ε_p — необратимая пластическая деформация;

$$R_f = \frac{\varepsilon_{u(n)}}{\varepsilon_{m(n)}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где ε_u — деформация, установившаяся в результате мгновенного восстановления некоторой части структурных единиц после снятия нагрузки σ_{m1} и σ_{m2} на этапах 3 и 6. Здесь важно отметить, что при расчете коэффициента восстановления промежуточной формы (R_{r1}) за ε_{m1} объективно следует принять ε_{u1} , так как именно это значение характеризует установившуюся промежуточную форму на этапе 3 после разгрузки образца и восстановления некоторой части изгибной деформации.

Рассчитанные значения коэффициентов фиксации и восстановления промежуточной формы образцов

Образец	$R_{f1}, \%$	$R_{r1}, \%$
ПУа	59	98.8
ПУб/а	48.9	125*
ПУн/а	61	148*

Примечание. * Значения указывают на плавное восстановление исходной формы уже на первой стадии нагрева до T_{rec1} .

На рис. 3, а представлены ТМА-кривые, описывающие реализацию и фиксацию промежуточной и конечной форм образца ПУа. Как видно из кривой зависимости относительной деформации от времени, после снятия нагрузки в конце этапа 3 образец мгновенно восстановил одну треть приобретенной изгибной деформации. Связано это с тем, что при температуре $T_{prog1} = 80^\circ\text{C}$ в процесс деформирования (реализации промежуточной формы) вовлечены и гибкие, и жесткие сегменты, находящиеся в высокоэластическом состоянии. После охлаждения до температуры 55°C жесткие сегменты перешли в стеклообразное состояние, зафиксировав часть де-

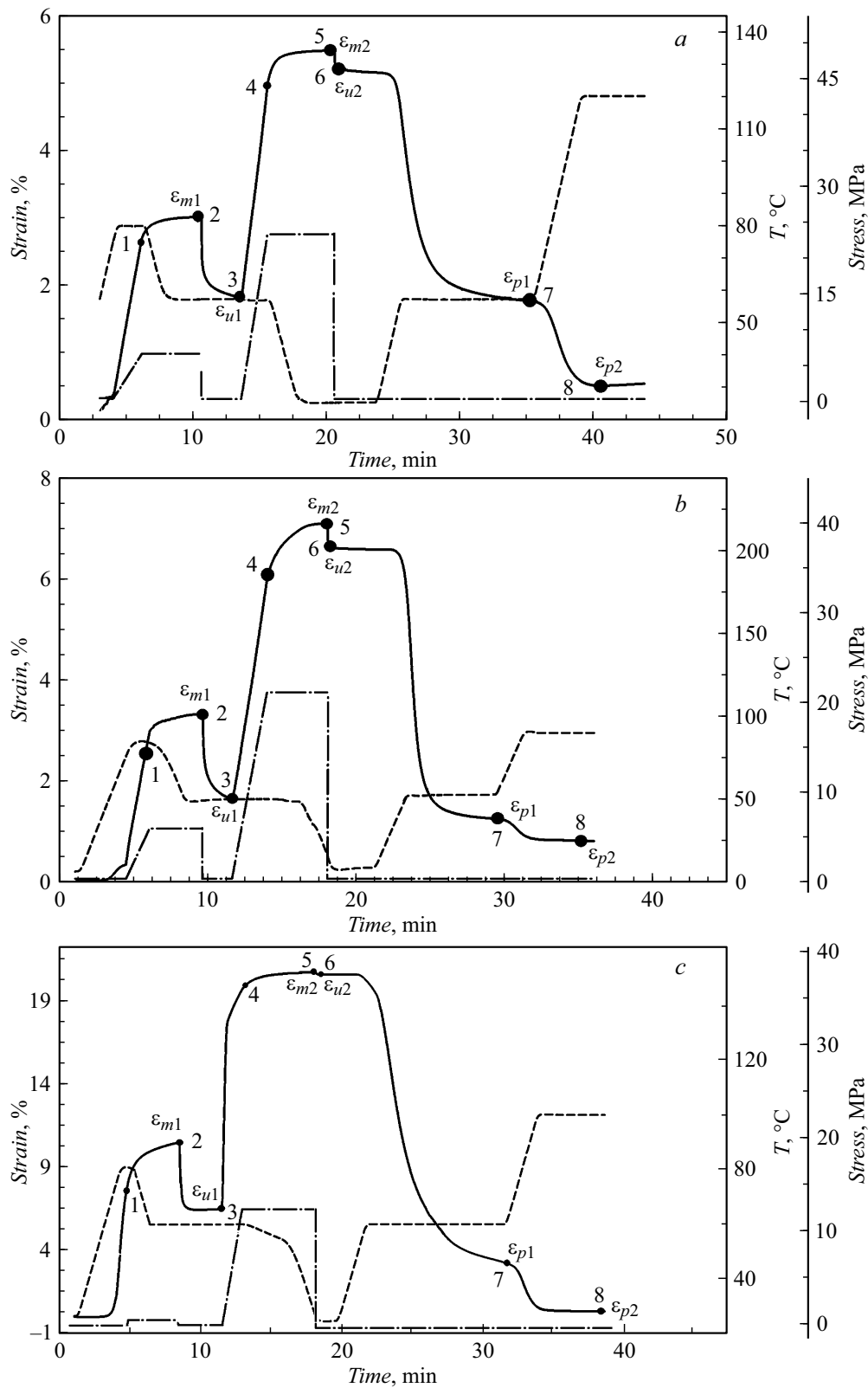


Рис. 3. Термомеханические кривые деформации (сплошная кривая), температуры (штриховая кривая) и напряжения (штрихпунктир) в зависимости от времени, описывающие ЭПТФ образцов. *a* — ПУа, *b* — ПУб/а, *c* — ПУн/а. Цифры 1–8 соответствуют этапам, представленным на рис. 2.

формации, так как это значение находится за пределами их теплового перехода. Однако это значение также лежит в диапазоне высокоэластического состояния гибких сегментов, поэтому после снятия нагрузки произошло восстановление их вытянутой формы, приобретенной в конце этапа 1 при деформировании, в исходную свернутую. Коэффициент фиксации промежуточной формы (R_{f1}), рассчитанный по формуле (2), составил 59%. При повторном деформировании, но уже с большим значением напряжения удалось реализовать конечную форму образца. После снятия нагрузки в конце этапа 6 значение коэффициента фиксации конечной формы (R_{f2}) составило 95%. На этапе 7 при 55°C произошло восстановление промежуточной формы, в большей степени за счет перехода в высокоэластическое состояние гибких сегментов, при этом значение R_{r1} , рассчитанное по формуле (1), составило 98.8%. Дальнейшее нагревание образца до 115°C привело к тепловому переходу в высокоэластическое состояние жестких сегментов и восстановлению исходной формы образца с $R_{r2} = 97\%$. Рассчитанные значения R_{f1} и R_{r1} для образцов ПУа, ПУб/а и ПУн/а представлены в таблице. Кроме того, для образцов ПУб/а и ПУн/а значение восстановившейся изгибной деформации на 25 и 48% соответственно превышает значение, характеризующее промежуточную форму (рис. 3, *b, c*).

Таким образом, было установлено, что наличие полимерного аппретирующего слоя на поверхности углеродных волокон способствует протеканию механизма диффузионной адгезии полиуретанового связующего, приводящего к изменению его структуры. По результатам калориметрии такое изменение характеризуется увеличением доли жесткой молекулярной фазы за счет уменьшения подвижности сегментов гибкой фазы, вовлеченных в диффузионный процесс. Это поспособствовало возникновению ЭПТФ с высокими показателями R_r и R_f . Дальнейшее изучение зависимости протекания механизма диффузионной адгезии полиуретановой матрицы от состава аппретирующего слоя углеродных волокон позволит разработать концепцию получения полимерного композиционного материала с контролируемыми характеристиками ЭПТФ.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-90166.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Wang L., Yang X., Chen H., Gong T., Li W., Yang G., Zhou Sh. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. P. 10520–10528.
- [2] Bellin I., Kelch S., Langer R., Lendlein A. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2006. V. 103. P. 18043–18047.
- [3] Lu H., Wang X., Yu K., Fu Y.Q., Leng J. // Smart Mater. Struct. 2019. V. 28. P. 025031.
- [4] Cuevas J.M., Rubio R., German L., Laza J.M., Vilas J.L., Rodriguez M., Leon L.M. // Soft Matter. 2012. V. 8. P. 4928–4935.
- [5] Li J., Xie T. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 175–180.
- [6] Lunatov Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с
- [7] Шалыгина Т.А., Воронина С.Ю., Власов А.Ю., Пасечник К.А., Обверткин И.В. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 9. С. 32–35.
- [8] Masson J.F., Polomark G.M. // Thermochim. Acta. 2001. V. 374. P. 105–114.
- [9] Wunderlich B., Boiler A., Okazaki I., Ishikiriama K. // Thermochim. Acta. 1997. V. 304. P. 125–136.
- [10] Miwa Y., Usami K., Yamamoto K., Sakaguchi M., Sakai M., Shimada S. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 2355–2361.
- [11] Xie T. // Nature. 2010. V. 464. P. 267–270.