

**Неизотермическая кинетика в термическом анализе полимеров. 1. Простые реакции / В.Ю. КРАМАРЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 64 – 76. – Бібліогр.: 16 назв.**

Шляхом перетворення основного аналітичного рівняння неізотермічної кінетики запропоновано алгоритм визначення кінетичних параметрів щодо простих реакцій.

**Ключові слова:** термічний аналіз, неізотермічна кінетика, формальна кінетика, прості реакції, порядок реакції.

An algorithm of kinetic parameters determination for simple reactions has been proposed by transformation of general analytic equation of non-isothermal kinetics.

**Keywords:** thermal analysis, non-isothermal kinetics, formal kinetics, simple reactions, reaction order.

**В.Ю. КРАМАРЕНКО**, д-р хим. наук, доц., НТУ «ХПИ»,  
**А.А. АНАЦКИЙ**, магистр, НТУ «ХПИ»,  
**И.Н. КАСЬЯНЕНКО**, магистр, НТУ «ХПИ»

## **ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Предложено уравнение температурной зависимости внутренних напряжений полимерных покрытий.

**Ключевые слова:** внутренние напряжения, температурная зависимость, полимерные покрытия.

**Введение.** Адгезионный контакт, возникающий при взаимодействии двух разнородных материалов, обычно сопровождается возникновением внутренних напряжений (ВН). Это связано с различием их физических свойств, а применительно к лакокрасочным материалам (ЛКМ), наносимым на твердые подложки – с возможностью реализации усадки только по толщине покрытия. Развитие усадочных явлений, обычно рассматриваемое с точки зрения уменьшения объема за счет: испарения растворителя или дисперсионной среды; охлаждения (в случае высокотемпературного формирования); протекания химических реакций или физических явлений (стеклование

© В.Ю. Крамаренко, А.Ю. Анацкий, И.Н. Касьяненко, 2013

или кристаллизация), может сопровождаться самопроизвольным растрескиванием или отслаиванием покрытия. Поэтому изучение явлений, связанных с возникновением, развитием и релаксацией ВН, всегда осуществляется в контексте потенциального прогнозирования срока службы покрытий в зависимости от их условий эксплуатации [1 – 4].

Одним из основных факторов, определяющих абсолютные значения ВН, является физическое состояние полимера в покрытии, поскольку переход из жидкого в стеклообразное или кристаллическое состояние сопровождаются возрастанием модуля упругости на 2 – 3 порядка по сравнению с полимерами, остающимися в высокоэластическом состоянии. Для последних, сохранение сегментальной подвижности полимерных цепочек, обеспечивает релаксацию ВН вплоть до нулевых значений, что является типичным эффектом температурных зависимостей ВН, при приближении к температуре стеклования ( $T_g$ ) или плавления ( $T_m$ ).

Несмотря на достаточно большой экспериментальный материал, относящийся к исследованию зависимости переменных значений ВН ( $\sigma_i$ ) от температуры ( $T_i$ ), математическое описание таких зависимостей для аморфных полимеров чаще всего ограничивается общим рассмотрением термических ВН в линейной форме [1 – 3, 5]:

$$y_i = \Delta\alpha E(T_g - T_i)/(1 - \mu) \quad (1)$$

где:  $\Delta\alpha$  – разность коэффициентов термического расширения полимера и подложки;  $E$  и  $\mu$  – модуль упругости и коэффициент Пуассона для данного полимера.

Это выражение справедливо с точки зрения температурной зависимости усадки при постоянстве характеристических параметров. Однако, модуль упругости, во-первых, также зависит от температуры, а, во-вторых, переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние всегда происходит в некотором температурном интервале ( $\Delta T$ ). Ширина этого интервала существенным образом зависит: от молекулярно-массового распределения для линейных полимеров; композиционного состава (присутствие наполнителя и/или пластификатора); от плотности сшивки для полимерных сеток, увеличение которой может сопровождаться как увеличением [6, 7], так и уменьшением  $\Delta T$  [8].

Как следствие, экспериментальные температурные зависимости ВН часто демонстрируют отклонение от линейной зависимости, и могут характеризоваться “S”-образной формой (рис. 1).

Экспериментальный диапазон измерений обычно ограничивается интервалом комнатная температура – температура стеклования (плавления) полимера (участок 1 на рис. 1). Если этот интервал оказывается достаточно узким, визуальное оценивание нелинейности достаточно затруднительно, и дальнейшее увеличение ВН с понижением температуры может соответствовать как уравнению (1) (участок 2), так и нелинейной форме (участок 3).

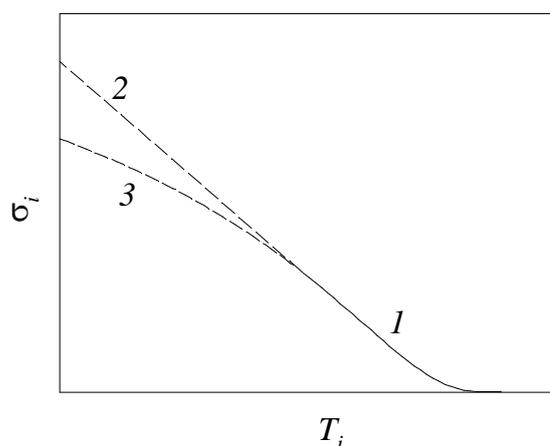


Рис. 1 – Схематичное представление температурной зависимости внутренних напряжений: 1 – часть зависимости, определяемая экспериментально; 2 – линейная зависимость; 3 – “S”-образная зависимость.

Первоначально нелинейность зависимости  $\sigma_i(T_i)$  связывали с незавершенностью химических реакций для эпоксидных пленкообразователей [2]. Однако этот эффект обнаруживается как для неотвержденных и отвержденных олигоэфирмалеинатов [9], катодфоретических покрытий [10], так и для линейных аморфных и кристаллических полимеров [1]. Поиск математического описания такой зависимости является целью предлагаемой работы.

**Уравнение температурной зависимости ВН.** Выбор функции осуществляли из следующих соображений. Подобные зависимости встречается в полимерной физикохимии при рассмотрении некоторых явлений, например, при описании зависимости вязкости от скорости сдвига или частотных зависимостей действительной части комплексной диэлектрической проницаемости в области основного или низкотемпературных релаксационных переходов.

Однако математические модели описания таких зависимостей разрабо-

таны для изотермических условий эксперимента из расчета асимптотического приближения рассматриваемых параметров к предельным значениям в граничных условиях, т.е. при нулевых или бесконечных скоростях (частотах), соответственно.

В тоже время, рассматриваемая зависимость должна включать значение температуры, при которой функция должна обращаться в ноль.

Такому условию отвечает известное уравнение Фогеля-Фулчера-Таманна [11], используемое, для описания в том числе температурной зависимости времени  $\alpha$ -релаксации ( $\tau_i$ ) в рамках концепции «сильного-хрупкого» стеклования [12]:

$$\Phi = \Phi_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T_i - T_0}\right) \quad (2)$$

Было установлено, что описание зависимости ВН от температуры может быть осуществлено использованием уравнения похожего вида:

$$y_i = y_{\max} \exp\left(-\frac{kT_i}{T_0 - T_i}\right) \quad (3)$$

или, с использованием единственного значения переменной:

$$y_i = y_{\max} \exp\left(-\frac{k}{T_0/T_i - 1}\right) \quad (4)$$

где:  $\sigma_{\max}$  – максимальное значение ВН, отвечающие условию  $T_i \rightarrow 0$ ;  $T_0$  – критическое значение температуры, отвечающее условию  $\sigma_i \rightarrow 0$ ;  $k$  – параметр, учитывающий кривизну формы зависимости.

Координаты точки перегиба (условие  $d^2\sigma/dT^2 = 0$ ) соответствуют значениям:

$$T^* = T_0(1 - k/2) \quad (5)$$

$$\sigma^* = \sigma_{\max} \exp(k - 2) \quad (6)$$

Очевидно, что при  $k = 2$ , координаты точки перегиба становятся равны-

ми  $T^* = 0$  и  $\sigma^* = \sigma_{\max}$ .

Поскольку два из трех параметров уравнения (4) имеют физический смысл ( $\sigma_{\max}$ ,  $T_0$ ), представлялось целесообразным оценить, каким образом значения безразмерного параметра  $k$  проявляются на форме зависимостей ВН от температуры. С этой целью были построены расчетные зависимости  $\sigma_i(T_i)$  при постоянных значениях  $\sigma_{\max}$  и  $T_0$  (рис. 2).

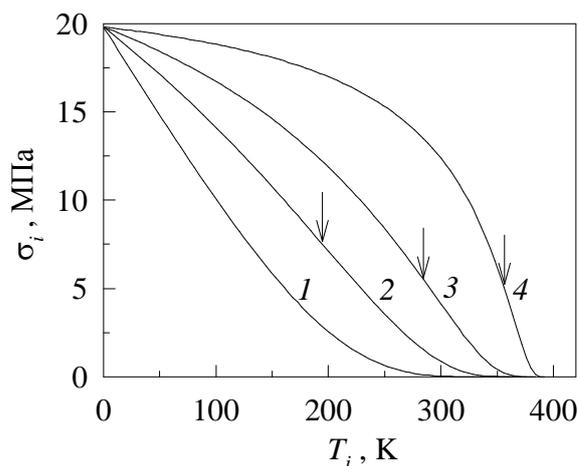


Рис. 2 – Расчетные зависимости  $\sigma_i(T_i)$  для различных значений  $k$ : 1 –  $k = 2$ ; 2 –  $k = 1$ ; 3 –  $k = 0,5$ ; 4 –  $k = 0,15$ .  $\sigma_{\max} = 19,8$  МПа,  $T_0 = 395,5$  К. Стрелками показаны точки перегиба.

Как следует из уравнений (5), (6), уменьшение значения  $k$  сопровождается смещением точек перегиба в сторону повышенных температур с одновременным увеличением крутизны зависимостей  $\sigma_i(T_i)$ .

**Апробация.** Учитывая, что наиболее эффективным приемом варьирования как абсолютных значений ВН, так и температуры стеклования является пластификация стеклообразных полимеров, для оценки пригодности уравнения (4) была приготовлена серия композиций дианового эпоксидного олигомера с различным содержанием дибутилфталата (ДБФ).

Отверждение 70 % растворов в толуоле алифатическим полиамином осуществляли до полного исчерпания функциональных групп ступенчатым нагреванием. Детали получения композиций, отверждения образцов и определения температуры стеклования методом дифференциальной сканирующей калориметрии представлены в работе [13].

Консольный метод [14] в режиме нагревания со скоростью 1 К/мин. использовался для измерения переменных значений ВН покрытий с точностью оценки температуры  $\pm 0,5$  К.

Определение параметров ( $k$ ,  $T_0$ ,  $\sigma_{\max}$ ) осуществляли одновременной подгонкой методом нелинейной регрессии уравнения (4) в логарифмической форме:

$$\ln y_i = \ln y_{\max} - \frac{k}{T_0 / T_i - 1} \quad (5)$$

Качество подгонки, соответствующее параметрам  $k = 0,487 \pm 0,034$ ;  $T_0 = 395,5 \pm 1,6$  К;  $\sigma_{\max} = 19,9 \pm 2,2$  МПа, можно оценить из данных, представленных на рис. 3.

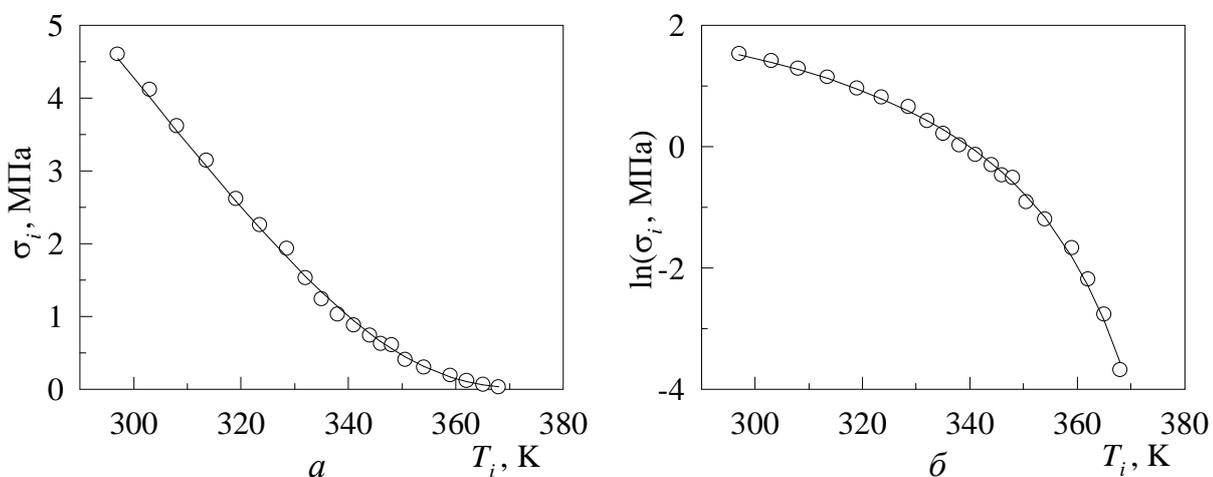


Рис. 3 – Температурная зависимость внутренних напряжений непластифицированного образца в прямых (а) и полулогарифмических координатах (б). Точками показаны экспериментальные значения. Сплошные линии – результаты подгонки по уравнению (4).

Параметры уравнения (4) для композиций с переменным содержанием ДБФ представлены в таблице.

Таблица – Параметры уравнения (4) для композиций с переменным содержанием пластификатора.

Содержание ДБФ, масс. %	$k$	$T_0$ , К	$\sigma_{\max}$ , МПа
0	0,487	395,5	19,8
5	0,353	365,0	10,1
7	0,197	343,0	6,5
10	0,173	330,4	6,6
15	0,236	335,8	6,9

Как следует из данных, представленных в таблице, с увеличением содержания пластификатора происходит закономерное снижение параметра  $T_0$ ,

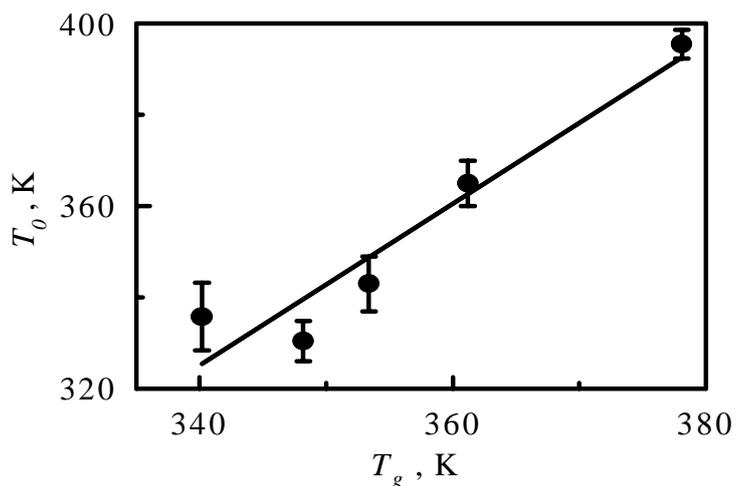


Рис. 4 – Зависимость параметра  $T_0$  от температуры стеклования пластифицированных эпокси-минных сеток

ней мере, для первых трех образцов ряда), также является естественным отражением эффекта пластификации. Учитывая ограниченный температурный интервал и ограниченное число экспериментальных значений при одновременном варьировании сразу трех подгоночных параметров, описание эффекта пластификации в рамках предложенного уравнения, можно рассматривать как удовлетворительное.

### Выводы.

На основании анализа литературных данных и экспериментальных зависимостей внутренних напряжений полимерных покрытий от температуры предложено трехпараметрическое уравнение, учитывающее нелинейность формы таких зависимостей.

Расширение температурного интервала, повышение точности и увеличение плотности регистрации данных путем перевода измерений в автоматический режим – очевидные направления для дальнейшей проверки, насколько предложенный подход может быть универсальным для описания подобных зависимостей.

**Список литературы:** 1. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А.Д. Яковлев. – С.-Пб.: Химиздат, 2008. – 448 с. 2. Санжаровский А.Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий / А.Т. Санжаровский. – М.: Химия, 1978. – 184 с. 3. Сухарева Л.А. Долговечность полимерных покрытий / Л.А. Сухарева. – М.: Химия, 1984. – 240 с. 4. Зубов П.И. Структура и свойства полимерных покрытий / П.И. Зубов, Л.А. Сухарева. – М.: Химия, 1982. – 256 с. 5. Чернин И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Сметхов, Ю.В. Жердев. – М.: Химия, 1982. – 232 с. 6. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и

в соответствие с аналогичным поведением температуры стеклования [13] от состава композиций. Как следствие, между этими параметрами наблюдается удовлетворительная корреляция, хотя и с несколько большим угловым коэффициентом, чем теоретически возможное значение 1 (рис. 4).

Композиционное снижение параметра  $\sigma_{\max}$  (по крайней мере, для первых трех образцов ряда), также является естественным отражением эффекта пластификации.

полимерных композиционных материалов / *Л. Нильсен*; [пер. с англ. *П.Г. Бабаевского*]. – М.: Химия, 1978. – 312 с. **7.** *Иржак В.И.* Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства / *В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопан.* – М.: Наука, 1979. – 248 с. **8.** *Kramarenko V.Yu.* Structure-property relationships for model heterocyclic polymer networks: effect of network density / *V.Yu. Kramarenko, I. Alig, V.P. Privalko* // *J. Macromol. Sci., Part B.* – 2005. – Vol. 44, № 5. – P. 697 – 709. **9.** *Сухарева Л.А.* Полиэфирные покрытия. Структура и свойства / *Л.А. Сухарева.* – М.: Химия, 1987. – 192 с. **10.** Influence of the stress generated during ageing cycle on the properties of cataphoretic coatings / [*M.-G. Oliver, A.-P. Romano, X. Mathieu, M. Poelman*] // *Prog. Org. Coat.* – 2008. – Vol. 63, № 3. – P. 323– 329. **11.** *Сандитов Д.С.* Физические свойства неупорядоченных структур / *Д.С.Сандитов, Г.М. Бартенева.* – Новосибирск: Наука, 1982. – 260 с. **12.** *Angell C.A.* Relaxations in liquids, polymers and plastic crystals strong/fragile patterns and problems / *C.A. Angell* // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1991. – Vol. 131. – P. 13 – 31. **13.** Особенности стеклования пластифицированных эпоксиаминных сеток / *В.Ю. Крамаренко, И.А. Матвеев, Н.М. Самохина, А.М. Каратеев* // *Вестник ХГПУ.* – 1999. – Вып. 90. – С.60 – 65. **14.** *Карякина М.И.* Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / *М.И. Карякина.* – М.: Химия, 1977. – 240 с.

*Поступила в редколлегию 28.10.13*

УДК 536.416:667.613

**Температурная зависимость внутренних напряжений полимерных покрытий / В.Ю. КРАМАРЕНКО, А.Ю. АНАЦКИЙ, И.Н. КАСЬЯНЕНКО** // *Вісник НТУ «ХП».* – 2013. – № 64 (1037). – (Серія Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 76 – 83. – Бібліогр.: 14 назв.

Запропоновано рівняння щодо опису температурної залежності внутрішніх напруг полімерних покриттів.

**Ключові слова:** внутрішні напруги, температурна залежність, полімерні покриття.

An equation for description of temperature dependency of internal stresses of polymer coatings has been proposed.

**Keywords:** internal stresses, temperature dependency, polymer coatings.