

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РОЛИ ПОВЕРХНОСТИ В ПРОЦЕССАХ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР НА ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ

Селиванов С.Е., Тригуб С.Н.,

Херсонская государственная морская академия

В работе рассмотрены инструментальные физические методы исследования поверхности полимерных материалов (ПМ); суммарный результат исследований поверхностного слоя ПМ проведенный различными инструментальными физическими методами, роль поверхностного слоя в абляционной теплозащите и в снижении горючести ПМ; представлена разработанная экспериментальная установка по физической модификации ПМ и методика экспериментальных исследований на разработанной установке; проведение эксперимента по термической обработке поверхности ПМ на установке и обсуждение полученных результатов.

Ключевые слова: полимерный материал, физическая модификация, абляция.

Введение. Наряду с многочисленными достоинствами и, зачастую, уникальными свойствами полимерные материалы (ПМ) обладают большим недостатком – сравнительно высокой горючестью, что в значительной мере ограничивает их применение в новых конструкторских разработках. Поэтому по мере расширения области применения ПМ всё большую актуальность приобретает проблема снижения горючести этих материалов как обязательного условия обеспечения пожарной безопасности. В настоящее время в результате экспериментальных и теоретических исследований сформировались определенные представления о поверхностных и межфазных слоях ПМ и о протекающих в них явлениях [1]. Выявлено, что ответственным за возгорание ПМ и распространение пламени по его поверхности первостепенное значение имеет поверхностный слой ПМ с толщиной 50...200 мкм. Этот значительный прогресс в изучении поверхностных процессов в ПМ достигнут благодаря разработке и внедрению в практику новых эффективных инструментальных физических методов в сочетании с широким применением современной вычислительной техники.

Цель работы и постановка задачи. Целью настоящей работы является снижения пожарной опасности ПМ.

Для достижения этой цели была поставлена задача анализа инструментальных физических методов исследования поверхности ПМ и полученных результатов, опираясь на которые был разработан метод целенаправленного изменения состава ПМ и его строения, связанное с применением лучевых технологий.

Ниже рассмотрен сценарий данной статьи: 1) инструментальные физические методы исследования поверхности ПМ; 2) суммарный результат исследований поверхностного слоя ПМ проведенные различными

инструментальными физическими методами; 3) роль поверхностного слоя в абляционной теплозащите и в снижении горючести ПМ; 4) экспериментальная установка по лучевой модификации ПМ; 5) методика экспериментальных исследований разработанным методом; 6) проведение эксперимента и обсуждение полученных результатов.

1. Инструментальные физические методы исследования поверхности ПМ.

В настоящее время насчитывает уже несколько десятков методов исследования поверхности материалов, в том числе ПМ [2].

Наиболее широко применяемыми методами изучения поверхности материалов являются: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) – возникновение внешнего фотоэффекта под действием рентгеновского излучения, применяется как для определения электронной структуры поверхности твердого тела, так и для химической идентификации поверхностных компонентов; Оже-электронная спектроскопия (ОЭС) – эмиссия (испускание) Оже-электронов, применяется как метод анализа химического состава поверхностей твердых тел, дает количественную информацию о составе приповерхностного слоя; ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС) – возникновение внешнего фотоэффекта под действием ультрафиолетового излучения, позволяет по фотоэлектронным спектрам изучать зонную структуру твердого тела; спектроскопия ионного рассеяния (СИР) – рассеяние медленных первичных ионов, на основании анализа энергетических спектров можно судить о составе непосредственно поверхности материала, а на основании анализа углового распределения рассеянных ионов – о структуре поверхностного слоя, с помощью применения этого метода можно определить наличие и концентрацию того или иного элемента в первом атомном слое анализируемой поверхности, а также проводить послойный анализ; вторичная ионная масс-спектроскопия (ВИМС) – эмиссия ионов материала под действием первичных ионов, метод основан на измерении характеристик вторичных ионов соответствующих атомов, входящих в состав материала образца, бомбардируемого пучком первичных ионов, и перспективен для исследования состава поверхности слоев, в частности, для определения в них малых примесей; лазерный микрозондовый масс-анализ (ЛАММА) – поверхность образца зондируется сфокусированным излучением лазера, при достаточной энергии излучения в результате сильного локального разогрева вещества происходит его испарение и образование плазмы, масс-спектрометрическое определение состава, количества и заряда ионов этой плазмы позволяет определить локальный химический состав вещества, метод применяется для идентификации органических примесей, введенных в полимерные материалы и для исследования состава поверхности наполнителей; инфракрасная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) – нарушенное полное внутреннее однократное или многократное отражение инфракрасного (ИК) излучения,

падаючого под углом на границу двух сред, применяется для исследования поверхности ПМ, которые прозрачны в ИК-области спектра; спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР) – измерение спектральных характеристик неупруго рассеянных фотонов, метод КР-спектроскопии возможно использовать в исследовании процессов на поверхности материалов, протекающих в реальных производственных условиях, в частности для дистанционного контроля технологических процессов в химической промышленности, КЗ-спектроскопия дает возможность исследовать образцы любых размеров и форм (например, крупные непрозрачные образцы) без их предварительной обработки; оптическая микроскопия (ОМ) – световой микроскоп, методом возможно исследование волокнистых структур, строение тканых материалов, поверхностей разрушения армированных пластмасс; растровая электронная микроскопия (РЭМ) – растровый электронный микроскоп, метод регистрирует первичные электроны, рассеянные материалом, может применяться для изучения внутреннего строения композиционных материалов; просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) – просвечивающий электронный микроскоп, этим методом исследуется надмолекулярная структура полимеров и другие методы.

Чаще всего исследование поверхности ПМ проводят методом РФЭС, т.к. при этом уменьшается вероятность радиационного повреждения материала и появляется возможность получить информацию о химических связях. При математическом анализе результатов, полученных методом РФЭС, с помощью вычислительной техники можно получить дополнительную информацию. Поэтому все современные РФЭС-спектрометры снабжаются малыми управляющими и вычислительными машинами, к которым прилагаются комплекты программ для обработки экспериментальных данных.

Функциональные характеристики поверхности ПМ определяют многие практически важные макроскопические свойства этих материалов. Такие характеристики проявляются в химическом строении поверхности – в химическом составе и наличии на поверхности активных функциональных групп, способных вступать в разнообразные химические реакции, а также в ее физической структуре – степени кристалличности и ориентации макромолекул – и морфологии, т.е. форме и шероховатости поверхности. Формирование свойств поверхности ПМ происходит под действием двух основных факторов – энергетики поверхности и подвижности цепей макромолекул.

2. Результат исследований поверхностного слоя ПМ проведенные различными инструментальными физическими методами.

Не один из выше применяемых методов исследований поверхностного слоя ПМ сам по себе не является универсальный, поэтому для получения полной и объективной информации о явлениях в поверхностном слое ПМ необходимо применение комплекса взаимодополняющих методов.

Результаты исследований поверхностного слоя ПМ полученные различными инструментальными физическими методами поверхностного слоя ПМ показали, что при горении ПМ, тепловых ударах и линейном пиролизе на поверхности материала образуется карбонизованный (углеродный) слой – коксовый остаток (кокс) или остаток пиролиза [3]. В процессе горения теплофизические свойства и плотность кокса изменяются. Карбонизованный слой может служить эффективным «теплозащитным экраном» между источником зажигания и непрореагировавшими слоями материала, что способствует погасанию возникшего пламени.

На основе теплофизических параметров и плотности можно представить вероятные модели полимерных коксов (структур коксового слоя), показанные на рис. 1 [4].

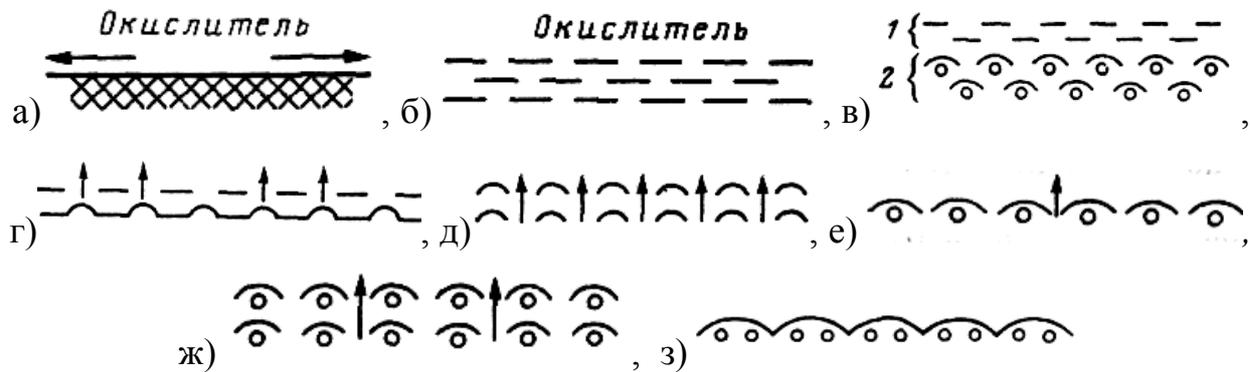


Рисунок 1 – Модели коксов, образующихся при пиролизе и горении ПМ

При классификации коксовых остатков удобнее использовать понятия кристалличности и аморфности (вместо деления материалов на коксующиеся и некоксующиеся по [5]). Кристаллическая фаза играет преобладающую роль в таких моделях, как кокс – экран (а) (практически нет пор, сток теплоты по поверхности, максимальная теплопроводность $\lambda_{нов}$ по поверхности – идеализированный случай, не может реализоваться из-за большой разницы в теплофизических характеристиках поверхностного и подповерхностного слоев и возникающих внутренних напряжений, приводящих к разрыву, нарушению сплошности слоя); пористый кокс с малой протяженностью пор высокой плотностью (б) (сток теплоты в основном по поверхности, т.е. теплопроводность $\lambda_{нов}$ по поверхности \gg теплопроводности $\lambda_{\perp нов}$ по нормали к поверхности; плотность $\rho_{нов} > \rho_{\perp нов}$); пористый кокс слоистого строения (в) (состоит из поверхностной корки высокой плотности с малыми порами и сохранением условия $\lambda_{нов} > \lambda_{\perp нов}$ и слоя меньшей плотности, содержащего газы пузыри («угольная» пена), с изотропными теплофизическими характеристиками); пористый кокс с протяженными порами (г) (плотность кокса ρ_k близка к плотности исходного материала ρ_m , а теплопроводность кокса λ_k несколько отличается от теплопроводности материала, причем часть пор заполнена аморфными продуктами деструкции материала; $\lambda_k \sim \lambda_m$, $\rho_k \sim \rho_m$, $\lambda_{нов} \sim \lambda_{\perp нов}$). Аморфные продукты разложения

материала преобладают в таких моделях, как аморфный пористый кокс (д) (содержащий значительный процент пор большого диаметра и «кратеров», плотность ρ_k и теплопроводность кокса λ_k меньше, чем у исходного материала, $\rho_k < \rho_m$, $\lambda_k < \lambda_m$); аморфный пористый кокс (е) (содержащий значительное количество газовых пузырей); тот же кокс слоистого строения (ж) ($\lambda_k < \lambda_m$, $\rho_k < \rho_m$) и пенококс без пор (з) ($\lambda_k \ll \lambda_m$, $\rho_k \ll \rho_m$, пор нет).

Наиболее вероятно образование кокса с кристаллической фазой, образующей «армирующий каркас» пор, заполненных аморфными продуктами деструкции полимерного материала.

Исходя из изложенного, можно представить себе пять вероятных моделей ингибирования горения, т.е. введением в состав ПМ веществ снижающих скорость реакции, которые указывают возможные пути снижения горючести ПМ [3]. Первый вариант заключается в ингибировании, т.е. снижении скорости термоокислительных реакций в предпламенной зоне, второй – в разбавлении горючих летучих продуктов деструкции ПМ в предпламенной зоне негорючими (инертными) продуктами разложения, третий – в «срыве» волны горения вследствие выброса в предпламенную зону твердых частиц или продуктов неполного разложения (при условии, что скорость диспергирования превышает скорость распространения пламени). Два последних варианта связаны с указанными выше изменениями поверхностного слоя материала при горении. Замедление (гашение) горения ПМ возможно за счет формирования плотного мелкопористого коксового слоя с равномерным или почти равномерным расположением в поверхностной корке микропор малой протяженности. Такой слой является «тепловым экраном» с низкой теплопроводностью. При образовании пенококса на поверхности ПМ горение может прекратиться из-за значительного уменьшения коэффициента теплопроводности. Такая ситуация возникает при применении вспучивающихся покрытий, красок и клеевых слоев, содержащих коксо- и газообразователи, и используется в целях огнезащиты.

3. Роль поверхностного слоя в абляционной теплозащите и в снижении горючести ПМ.

Рассмотрение всей схемы горения ПМ, проведенное выше, приводит к выводу, что образование поверхностного карбонизованного (коксового) слоя ввиду его низкой теплопроводности способствует снижению скорости распада исходного материала. Летучие продукты деструкции, проходя через кокс, охлаждают его и, попадая в газовую фазу, изолируют карбонизованный слой от доступа окислителя (кислорода) и препятствуют подводу конвективного теплового потока от пламени. Повышение выхода кокса, его термоокислительной стабильности обеспечивает снижение горючести ПМ, и в соответствии с этим целесообразно использовать добавки, способствующие протеканию этих процессов; при этом необходимо учитывать, что образующиеся при разложении летучие вещества не должны быть способными поддерживать горение.

Понимание определяющей роли поверхностного слоя в процессах, протекающих при воздействии высоких температур на ПМ, привело к установлению возможности использования термического разложения для целенаправленного изменения состава, строения и свойств ПМ как метода получения новых материалов с ценными техническими свойствами, в частности, карбонизованных термостабильных материалов. Одним из важных применений подобных материалов является, так называемая, абляционная теплозащита с помощью разрушающихся покрытий, наиболее широко применяемая в ракетной технике. Этот метод заключается в покрытии защищаемой конструкции специальным материалом, часть которого под воздействием теплового потока может разрушаться в результате процессов плавления, испарения, сублимации и химических реакций. При этом основная часть поступающего теплового потока будет расходоваться на теплоту указанных превращений. Этот метод обладает повышенной надежностью и может применяться и в тех случаях, когда использование других способов теплозащиты по тем или иным причинам затруднено. Большинство используемых в практике разрушающихся (аблирующих) покрытий (абляторов) представляет собой сложные композиции (ПКМ), в состав которых входят не менее двух веществ – наполнитель и связующее. Назначение наполнителя заключается в поглощении в процессе разрушения (абляции) как можно большего количества теплоты вследствие упомянутых выше физико-химических превращений. Назначение связующего заключается в обеспечении достаточно высоких механических и теплофизических характеристик материала в целом. Примерами таких материалов являются стеклопластики и другие ПКМ на органических и кремнийорганических полимерах; особенно распространены в практике фенолоформальдегидные и эпоксидные ПКМ. Эти материалы обладают высокими температурами деструкции и образуют летучие продукты разложения с большими затратами тепловой энергии. При абляции связующие в этих ПКМ образуют прочный коксовый остов, хорошо сопротивляющийся сдвиговым деформациям при эрозии поверхностного слоя теплозащитного материала. Конкретней выбор аблирующего материала определяется условиями его применения.

4. Экспериментальная установка по лучевой модификации ПМ.

Сегодня в лаборатории Херсонской государственной морской академии восстановлена ранее разработанная нами установка по лучевой модификации поверхностного слоя: термической и лазерной обработки поверхности ПМ.

На рис. 2 приведен общий вид экспериментальной установки для лучевой модификации ПМ.



Рисунок 2 – Общий вид экспериментальной установки

В качестве источника излучения используется лазер на углекислом газе типа ИЛГН–709 непрерывного режима работы в инфракрасной части спектра (длина излучения $10,6 \cdot 10^{-6}$ м), выходной мощностью излучения до 100 Вт с ослабителем мощности, измерителем средней мощности излучения (в диапазоне от 1 Вт до 100 Вт) типа РСИСИ «Титан».

Луч от лазера направлен на «качающееся» зеркало. Отраженное лазерное излучение от зеркала попадает на пластину из исследуемого полимерного материала. Пластина (пленка) – образец крепится в специально сконструированном держателе, подвешенном на – тягах регулировочных. Происходит перемещение пластины в горизонтальном направлении с помощью тяг. Температура на поверхности пластины измеряется с помощью передвижной вольфрамиевой термопары. Дополнительно измерение в центре пластины осуществляется с помощью вольфрамиевой термопары, подключенной к электронному потенциометру.

Кроме лазерного излучения, на пластину, когда необходимо, может быть направлен радиационный П-образный поток (например, от лампы накаливания снабженной отражателем) с определенной регулируемой плотностью мощности на поверхности материала, с помощью автотрансформатора.

5. Методика экспериментальных исследований разработанным методом.

На установке методика экспериментальных исследований проводится следующим образом. Держатель с образцом (пленкой) помещается в заранее настроенное место, куда будет падать тепловой поток идущий от лампы (накаливания) или от лазера. Включаются источники электропитания лампы или лазера и, одновременно, источник электропитания устройства для перемещения образца. Образец (пленка) приводится в движение относительно термопотока или от лазера. Поскольку луч, идущий от лазера, отражается от «качающегося» зеркала, то он будет кроме продольного перемещения, вызванного движением образца, перемещаться по образцу и поперечно. Возможно одновременное воздействие на образец (пленку)

постоянного теплового потока от лампы и соответствующей мощности лазерного излучения. После лучевого воздействия через некоторое время установка выключается, и по фиксируемым показаниям цифровых приборов определяется температура поверхности образца (пленки). По электронному секундомеру фиксируется время воздействия на образец (пленку).

6. Проведение эксперимента и обсуждение полученных результатов.

Для экспериментально выяснения влияние термообработки на горючесть ПМ брались композиции следующего состава системы, массовых частей: ЭД–20 (эпоксидиановая смола) –100, ТЭА (триэтаноламин) – 15, ДБФ (дибутилфталат) – 10 (горячего отверждения); ЭД–20 + ПЭПА (полиэтиленполиамин) – холодного отверждения; ЭД–20 + МФДА (метафенилендиамин), а также состав эпоксидной смолы ДГЭР (дициглицидиловый эфир резорцина) 100 + МФДА – 15 и ДГЭР + ПЭПА.

Термообработка проводилась (на воздухе) при температуре превышающей температуру стеклования эпоксидных смол на 20 – 50 град (к примеру, температура стеклования диановой смол – 453 К, ДГЭР – диглицидиловый эфир резорцина – 423 К).

После проведенного эксперимента для сравнительной оценки горючести отвержденных разными отвердителями эпоксидных смол, при разных условиях (горячем и холодном отверждении), применялся метод экспериментального определения кислородного индекса (КИ) по стандартной методике.

В эксперименте КИ эпоксидных композиций определялись до и после термообработки.

В таблице 1 приведены значения КИ исследованных композиций до и после термообработки.

Таблица 1 – Кислородный индекс эпоксидных систем до и после термообработки

№ п/п	Система	КИ, % об.
До термообработки		
1	ДГЭР+МФДА(1:1)	28,3
2	ЭД–20+ТЭА	29,5
3	ДГЭР+ПЭПА	24,4
4	ЭД–20+ПЭПА(8:1)	23,3
После термообработки		
1	ДГЭР+МФДА(1:1)	56,0
2	ЭД–20+ТЭА	56,9
3	ДГЭР+ПЭПА	39,8
4	ЭД–20+ПЭПА(8:1)	39,1

Из данных таблицы 1 видно, что в большинстве случаев термообработка на воздухе в течение 7 часов при температурах 473 К приводила, приближенно, к двукратному повышению КИ материала, что

свидетельствует о высокой эффективности термической модификации поверхности ПМ.

Считаем, что причиной высоких кислородных индексов является термообработка отвержденных эпоксидных композиций, а высокие кислородные индексы свидетельствует о пониженной горючести термообработанных ПМ.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что при термической обработки поверхности ПМ в поверхностном слое происходит образование сшитых структур, снижающих скорость образования летучих продуктов газификации материала под действием теплового потока, что приводит к повышению теплостойкости и изменению пределов горения материала.

Кроме того, проведенные эксперименты показали, что термообработка эпоксиаминных композиций в воздухе в интервале 433 – 473 К в течение нескольких часов приводит к накоплению в матрице хиноидных структур, проявляющихся как хромофоры (наблюдалась глубокие изменения окраски материала в процессе модификации). Хиноидная теория цветности объясняет появление окраски перегруппировкой ароматического (бензоидного) ядра в хиноидное.

Накопление хиноидных структур в процессе термообработки происходило преимущественно в поверхностной слое материала, а не в его объеме. Следовательно, термообработку ПМ следует считать не объемной, а поверхностной модификацией.

Выводы.

1. Термообработка отвержденных эпоксидных композиций стала причиной высоких кислородных индексов, а высокие кислородные индексы свидетельствуют о пониженной горючести термообработанных ПМ.

2. Исследования по термической обработке поверхности ПМ показали, что на пленочных образцах эпоксидных композиций появляется изменение окраски материала, в системе появляется сильный хромофор. Накопление хиноидных структур в процессе термообработки происходило преимущественно в поверхностной слое материала, а не в его объеме. Следовательно, термообработку ПМ следует считать не объемной, а поверхностной модификацией.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Повстугар В. И. Строение и свойства поверхности полимерных материалов / В. И. Повстугар, В. И. Кодолов, С. С. Михайлова. – М. : Химия, 1988. – 192 с.
2. Методы анализа поверхностей / [Под ред. А. Зандерны] – М. : Мир, 1979. – 582 с.
3. Булгаков В. К. Моделирование горения полимерных материалов / В. К. Булгаков, В. И. Кодолов, А. М. Липанов. – М.: Химия, 1990. – 238 с.

4. Липанов А. М. Problems of the creation of nanoreactors for the synthesis of metallic nanoparticles in carbon shells : Тез. докл. научн.-техн. конф. с Междунар. участием. [Полимерные материалы со сниженной горючестью] / А. М. Липанов, В. И. Кодолов, К. И. Ларионов. – Плевен (НРБ), 1989. – С. 12-13.

5. Асеева Р. М. Горение полимерных материалов / Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. – М. : Наука, 1981. – 280 с.

Селіванов С.Є., Тригуб С.М. ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЛІ ПОВЕРХНІ В ПРОЦЕСАХ, ЯКІ ПРОТІКАЮТЬ ПРИ ВПЛИВІ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР НА ПОЛІМЕРНИЙ МАТЕРІАЛ

У роботі розглянуті інструментальні фізичні методи дослідження поверхні полімерних матеріалів (ПМ), сумарний результат досліджень поверхневого шару ПМ, які проведені різними інструментальними фізичними методами, роль поверхневого шару в абляційному теплозахисту й у зниженні горючості ПМ; представлена розроблена експериментальна установка по фізичній модифікації ПМ і методика експериментальних досліджень на розробленій установці; проведення експерименту з термічної обробки поверхні ПМ на установці й обговорення отриманих результатів.

Ключові слова: полімерний матеріал, фізична модифікація, абляція.

Selivanov S.E., Trigub S.N. INSTRUMENTAL PHYSICAL METHODS OF STUDYING THE ROLE OF SURFACE IN THE PROCESSES OCCURRING AT HIGH TEMPERATURES AFFECT ON POLYMERIC MATERIAL

Instrumental physical methods of researching the surface of polymeric materials (PM), overall result of researching the surface layer PM done by various instrumental physical methods, role of the surface layer in ablation heat shielding and in decreasing combustibility of PM are examined; the developed experimental setting for physical modification of PM and methodology of experimental researches at the developed setting as well as the conducted experiment in thermal treatment of PM surface at the setting and discussion of the received results are presented.

Keywords: polymeric material, physical modification, ablation.