

Влияние наносекундной электроимпульсной обработки на термодинамические свойства термореактивных синтетических смол

Effect of nanosecond electric pulse processing on thermodynamic properties of thermosetting synthetic resins

О.Ю. ЕРЕНКОВ, С.П. ИСАЕВ, Д.О. ЯВОРСКИЙ

O.YU. ERENKOV, S.P. ISAEV, D.O. YAVORSKII

Тихоокеанский государственный университет, Россия, г. Хабаровск

Pacific State University, Khabarovsk, Russia

erenkov@list.ru

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния обработки наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) на некоторые термодинамические характеристики полимеров, применяемых в производстве армированных стеклопластиков. Обнаружено, что обработка НЭМИ эпоксидной смолы YD-128, винилэфирной смолы Polysystem VE-3701 LVP, полиэфирной смолы Polysystem YMI-100 оказывает модифицирующее действие. При этом отмечается увеличение скорости пропитки, характерное для эпоксидной смолы, обработанной НЭМИ в течение периода от 0 до 15 минут. Что же касается полиэфирной и винилэфирной смол, то их обработка НЭМИ не приводит к ускорению процесса пропитки.

Ключевые слова: термореактивные синтетические смолы, композитные материалы, обработка наносекундными электромагнитными импульсами, вязкость, смачивание

The paper presents the results of a study of the effect of nanosecond electromagnetic pulses (NEMP) treatment on some thermodynamic characteristics of polymers used in the production of fiberglass reinforced plastics. It was found that NEMP treatment of YD-128 epoxy resin, Polysystem VE-3701 LVP vinyl ester resin, and Polysystem YMI-100 polyester resin has a modifying effect. An increase in impregnation rate of epoxy resin treated with NEMP for a period of 0 to 15 minutes is noted. As for polyester and vinyl ester resins, their treatment with NEMP does not accelerate the impregnation process.

Keywords: thermosetting synthetic resins, composite materials, treatment with nanosecond electromagnetic pulses, viscosity, wetting

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-3-6

В технологиях создания композитных материалов с использованием матриц на основе термореактивных смол существуют определенные трудности, связанные с пропиткой наполнителя, так как при формировании полимерного композиционного материала необходимо создание условий для образования хорошего адгезионного контакта между полимерной матрицей и наполнителем.

Наиболее эффективным способом регулирования адгезионной прочности является модифицирование полимерного связующего. Модифицирование позволяет улучшить смачивание связующим поверхности наполнителя, уменьшить остаточные напряжения на границе раздела и регулировать механизм разрушения приповерхностных слоев полимерной матрицы. Кроме того, модифицирование полимеров позволяет расширить диапазон их физико-механических характеристик, что обеспечит получение материалов с необходимыми свойствами.

На основании анализа литературных и патентных сведений [1–7], предварительной оценки технологичности, экономической и экологической целесообразности можно обоснованно выдвинуть предположение о том, что одним из эффективных способов модификации полимерных связующих может явиться электрофизическая обработка, т.е. обработка физическими полями, а именно электромагнитными волнами и импульсами.

Качество готового композиционного материала зависит от эффективности протекания основных термодинамических процессов, происходящих при пропитывании наполнителя связующим, к которым относятся: смачивание поверхности наполнителя связующим; капиллярные явления, то есть пропитка наполнителя; и в завершение – закрепление связующего на поверхности и внутри наполнителя посредством образования адгезионных контактов.

Следовательно, для оценки качества пропитки наполнителя можно использовать такие показатели как: вязкость; плотность,

поверхностное натяжение полимера, формирующего матрицу композиционного материала; краевой угол смачивания связующим армирующего наполнителя.

Зависимость между этими показателями описывается уравнением Уошборна, характеризующим скорость поднятия жидкости в вертикальном цилиндрическом капилляре [8]:

$$\frac{dh}{d\tau} = \left(\frac{2 \cdot \gamma_{жг} \cdot \cos \theta}{r} - \rho g h \right) \cdot \frac{r^2}{8 \eta h}, \quad (1)$$

где h – высота подъема жидкости; τ – время; $\gamma_{жг}$ – поверхностное натяжение жидкости; θ – краевой угол натекания, образуемый жидкостью со стенкой капилляра; g – ускорение свободного падения; ρ – плотность жидкости; r – радиус капилляра; η – вязкость жидкости.

Если пренебречь влиянием силы тяжести, то получим уравнение (1) в более простом виде:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{r \cdot \gamma_{жг} \cdot \cos \theta}{4 \eta h}. \quad (2)$$

При условии, что пропитываемый материал имеет некоторые постоянные значения r и h , то, обозначив их соотношение через $A = r/h$, уравнение (2) представим как:

$$\frac{dh}{d\tau} = A \cdot \frac{\gamma_{жг} \cdot \cos \theta}{4 \eta}. \quad (3)$$

Таким образом, скорость пропитки материала будет определяться поверхностным натяжением, вязкостью связующего и смачиваемостью пропитываемого материала связующим, которая оценивается по краевому углу натекания (смачиваемости).

При хорошем смачивании жидкое связующее создает минимальный краевой угол, обеспечивая полный бездефектный контакт компонентов адгезионного соединения.

Фундаментальным уравнением, иллюстрирующим связь важнейших термодинамических величин адгезионного взаимодействия, является уравнение Юнга:

$$\gamma_{\text{тг}} = \gamma_{\text{тж}} + \gamma_{\text{жг}} \cdot \cos\theta. \quad (4)$$

Реальное значение поверхностного натяжения твердого тела определить невозможно, вместе с тем, поверхностную энергию такого вещества можно рассчитать с помощью критического поверхностного натяжения жидкости ($\sigma_{\text{к}}$) на границе с твердым телом (метод Г.А. Зисмана) [9]. Метод основан на модельном представлении предельного случая, когда жидкость полностью растекается по поверхности. В этих условиях угол $\theta = 0$, при этом величины $\gamma_{\text{тг}}$ пренебрегают по сравнению с $\gamma_{\text{жг}}$. Отсюда следует, что полное смачивание поверхности пропитываемого материала связующим $\cos\theta = 1$ может быть осуществлено при условии: $\gamma_{\text{жг}} = \gamma_{\text{тг}}$.

Как отмечалось выше, эффективным способом модифицирования полимерных материалов является применение электромагнитных волн и импульсов, поэтому были проведены исследования влияния наносекундных электромагнитных импульсов (НЭМИ) на некоторые термодинамические характеристики веществ, применяемых в производстве армированных стеклопластиков.

Цель данной работы – экспериментальные исследования влияния обработки НЭМИ на термодинамические свойства термореактивных синтетических смол, применяемых в производстве композиционных материалов.

Методика экспериментальных исследований

В данной работе в качестве объекта исследования выбраны наиболее перспективные в производстве армированных стеклопластиков синтетические термореактивные смолы: эпоксидная смола YD-128 (производитель KUKDO Chemical Co. Ltd., Южная Корея), винилэфирная смола Polysystem VE-3701 LVP (производитель YOUNGJIN POLYCHEM, Co. Ltd., Южная Корея), полиэфирная смола Polysystem YMI-100 (производитель YOUNGJIN POLYCHEM, Co. Ltd., Южная Корея). Использовались предшественные винилэфирная и полиэфирная смолы, в состав которых входит кобальтовый ускоритель СПЭФ-2 (производитель ООО «ВитаРеактив», Россия, ТУ 2494-015-86641487-2012). В экспериментальных исследованиях смолы использовались в исходном состоянии, то есть эпоксидная смола исследовалась без отвердителя, полиэфирная и винилэфирная – без активного разбавителя, инициатора и ускорителя.

Для обработки растворов термореактивных смол НЭМИ применяли экспериментальную установку, содержащую электроды излучения наносекундных электромагнитных импульсов (НЭМИ), установленных параллельно в диэлектрическую ёмкость, и генератор ГНИ-01-16. Генератор НЭМИ типа ГНИ-01-16 имеет следующие характеристики: длительность импульса 0,5 нс, амплитуда 8 кВ, мощность в одном импульсе более 1 МВт, частота повторения импульсов 1000 Гц, напряженность импульсных электромагнитных полей до $10^8 \dots 10^{10}$ В/м.

На первом этапе экспериментальных исследований определяли параметры смолы, пробы которой не подвергались обработке НЭМИ. На следующих этапах определяли параметры смолы после обработки НЭМИ в течение 5, 10, 15, 25 и 30 минут соответственно. При выполнении всех экспериментов температура смолы поддерживалась постоянной и составляла 20°C.

Для контроля вязкости обработанных НЭМИ термореактивных смол применяли вискозиметр Геплера с падающим шариком. При проведении исследований влияния НЭМИ на изменение поверхностного натяжения смол применен метод Ребиндера [10], сущность которого заключается в расчете межфазного натяжения по давлению внутри пузырька воздуха, образованного испытуемой жидкостью. Краевой угол смачивания определяли с помощью экспериментальной установки, содержащей видеокамеру со встроенным телецентрическим объективом, компьютер, соединенный с видеокамерой, горизонтальный столик для размещения образца твердого тела и капли на его поверхности, оборудованный системой подсветки испытуемого материала.

В качестве эталонной поверхности, на которой определяли краевой угол смачивания, использовали стандартные кварцевые стекла размером 25×10 мм.

Обсуждение результатов экспериментов

Графическая интерпретация зависимостей динамической вязкости исследуемых термореактивных смол от продолжительности их обработки НЭМИ изображена на рис. 1 и 2.

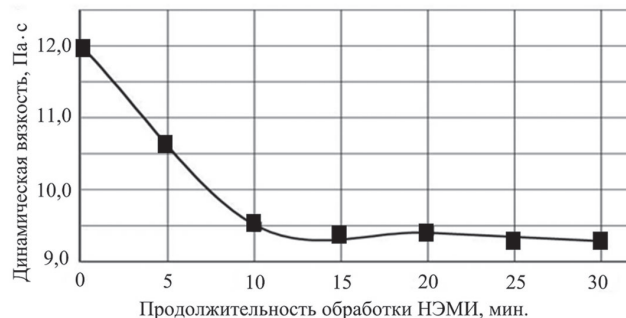


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости эпоксидной смолы YD-128 от продолжительности обработки НЭМИ.

Анализ полученных графических зависимостей позволяет констатировать, что установлено снижение динамической вязкости для эпоксидного связующего в зависимости от продолжительности обработки НЭМИ (рис. 1). При этом динамическая вязкость снижается на 2,5 Па·с в течение первых 10 минут обработки НЭМИ, что составляет около 20% от исходной динамической вязкости смолы. Дальнейшая обработка НЭМИ эпоксидной смолы в течение 20 и 30 минут не влияет на изменение её динамической вязкости.

В пределах погрешностей измерений не выявлено значимого влияния НЭМИ на динамическую вязкость полиэфирной и винилэфирной смол (рис. 2). Так, изменение вязкости олигомеров может быть объяснено деформационными изменениями в их молекулах под действием импульсного поля, в котором одновременно присутствуют магнитная и электрическая составляющие НЭМИ. Тогда разумно рассматривать поведение исследуемых в данной работе термореактивных смол под действием НЭМИ как поведение вязких систем, обладающих как тиксотропией, так и реопексией.

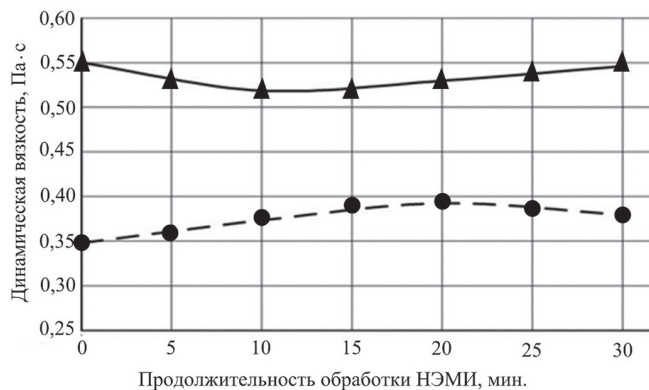


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости термореактивных синтетических смол от продолжительности обработки НЭМИ: ▲ – полиэфирная и ● – винилэфирная смолы.

Тиксотропное поведение эпоксидной смолы явно проявляется в период продолжительности обработки НЭМИ в первые 10 минут. Дальнейшая обработка НЭМИ данной смолы приводит к ионизации активных групп молекул, что способствует образованию полярных связей между молекулами смолы и стабилизирует её вязкость, уменьшая тиксотропные свойства.

Незначительное повышение (винилэфирная смола) или снижение вязкости (полиэфирная смола) под воздействием НЭМИ объясняется релаксационными процессами дипольно-радикальной или дипольно-сегментальной поляризации, имеющих место в полярных олигомерах под действием поля, при которых происходит определенное упорядочение полярных радикалов или более крупных частей – сегментов молекул.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные зависимости поверхностного натяжения термореактивных синтетических смол от продолжительности обработки НЭМИ.

Анализ экспериментальных данных, рис. 3, свидетельствует об изменении поверхностного натяжения термореактивных син-

тетических смол от продолжительности обработки НЭМИ. Снижение поверхностного натяжения смол наблюдается при продолжительности обработки НЭМИ в течение 10–15 минут (рис. 3). Дальнейшая электроимпульсная обработка сопровождается увеличением значений поверхностного натяжения исследуемых смол.

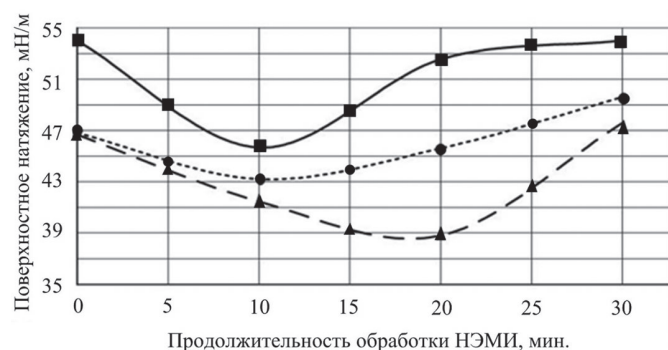


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения термореактивных синтетических смол от продолжительности обработки НЭМИ: ■ – эпоксидная смола; ▲ – полиэфирная и ● – винилэфирная смолы.

Наличие экстремальных значений зависимостей поверхностного натяжения исследуемых смол от продолжительности обработки НЭМИ также вызвано поляризуемостью молекул, в результате чего возникает взаимоотталкивание молекул полимера, что приводит к снижению поверхностного натяжения. Увеличение продолжительности обработки НЭМИ способствует «выталкиванию» более крупных частей макромолекул – сегментов – из объема, тем самым повышая поверхностное натяжение полимера.

Зависимости, приведенные на рис. 4, показывают, что характер изменения значений краевого угла смачивания поверхности кварцевого стекла исследуемыми термореактивными синтетическими смолами, обработанными НЭМИ, аналогичен характеру изменения поверхностного натяжения. Следовательно, наилучшие условия смачивания стекловолокна смолой в композите будут обеспечиваться, если исследуемые смолы обрабатывать НЭМИ в течение 5–15 минут.

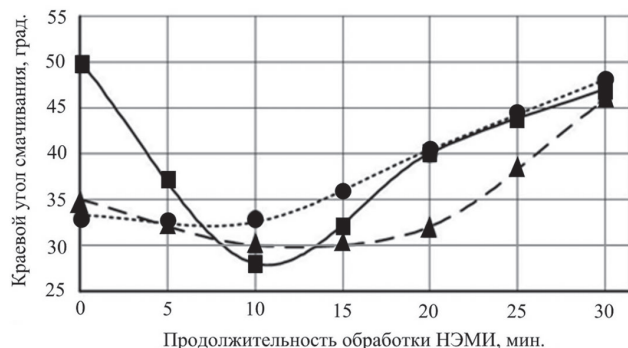


Рис. 4. Зависимость краевого угла смачивания поверхности кварцевого стекла термореактивными синтетическими смолами от продолжительности обработки НЭМИ: ■ – эпоксидная смола; ▲ – полиэфирная и ● – винилэфирная смолы.

Поскольку обработка НЭМИ термореактивных синтетических смол способствует изменению значений поверхностного натяжения и краевого угла смачивания, важным условием технологичности её применения является обеспечение качественной и минимальной по продолжительности пропитки стекловолокна смолой в композите.

Если принять коэффициент A в уравнении (3) величиной постоянной, тогда скорость пропитки будет определяться дробью, входящей в это уравнение.

На основе экспериментальных данных изменения вязкости, поверхностного натяжения и краевого угла смачивания термореактивных синтетических смол, обработанных НЭМИ, были получены зависимости изменения скорости пропитки от продолжительности обработки смол НЭМИ. Результаты приведены на рис. 5 и 6.

Анализ данных, отраженных на рис. 5 и 6, дает основание констатировать, что увеличение скорости пропитки характерно для эпоксидной смолы, обработанной НЭМИ в течение периода от 0 до 15 минут. Что же касается полиэфирной и винилэфирной смол,

то, хотя изначальная скорость пропитки выше, однако их обработка НЭМИ не приводит к ускорению процесса пропитки.

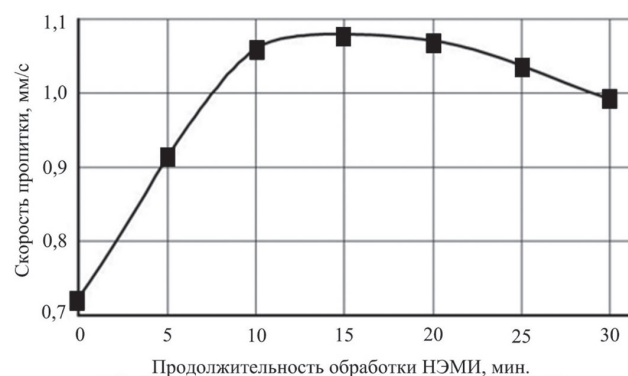


Рис. 5. Зависимость скорости пропитки стекловолокна эпоксидной смолой YD-128 от продолжительности обработки НЭМИ.

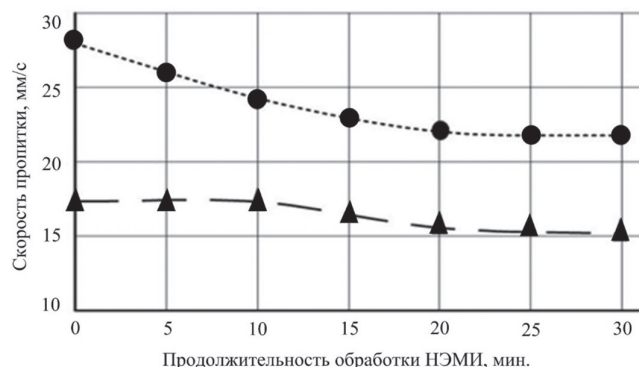


Рис. 6. Зависимость скорости пропитки стекловолокна термореактивными синтетическими смолами от продолжительности обработки НЭМИ: ▲ – полиэфирная и ● – винилэфирная смолы.

В результате проведенных экспериментов установлено, что обработка НЭМИ термореактивных синтетических смол вызывает изменение их термодинамических характеристик и способствует качественной пропитке стекловолокна смолой в композите.

Выводы

На основании результатов проведенных экспериментальных исследований можно сформулировать следующие выводы:

Экспериментальным путем доказано, что обработка НЭМИ термореактивных синтетических смол оказывает модифицирующее действие, которое выражается в изменении вязкости, поверхностного натяжения и угла смачивания эталонной поверхности. При этом эти изменения носят экстремальный характер в зависимости от продолжительности обработки в интервале от 0 до 30 минут.

Впервые получены экспериментальные данные, которые свидетельствуют о возможном сокращении времени пропитки стекловолокна в композите эпоксидной смолой, обработанной НЭМИ.

Финансирование: Исследования проводились в ЦКП «Прикладное материаловедение» ФГБОУ ВО «ТОГУ» при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках НИР № FEME-2023-0009.

Литература

- Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. СПб.: Профессия. 2020. 576 с. <https://znanium.com/catalog/document?id=414503>.
- Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2021. 319 с. https://www.icp.ac.ru/media-store/FILES/History_of_institute/lrzhak2.pdf.
- Злобина И.В., Бекренев Н.В., Чуриков Д.О. Анализ влияния обработки в сверхвысокочастотном электромагнитном поле на межслоевое взаимодействие отвержденных полимерных композиционных материалов с различными наполнителями // Письма в ЖТФ. 2022, Т. 48, №22. С. 36–38. <https://elibrary.ru/item.asp?id=49608270>.

4. Грядунова Ю.Е., Никулин С.С., Белых А.Г., Посанчуков Д.П. Повышение показателей герметизирующих составов электрическими полями // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. №4. С. 35–39. <https://elibrary.ru/item.asp?id=34939393>.
5. Зеленов Ю.А., Коптелов А.А., Шевелев А.Ю. Моделирование совместного воздействия электрического поля и ионизирующего излучения на свойства наполненных полимерных композиций // Пластические массы. 2007. №7. С. 5–7. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9541903>.
6. Попов В.М., Новиков А.П., Черников Э.А., Лушников Е.Н. Теплопроводность полимерных материалов, модифицированных воздействием физическими полями // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – №4; URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=6667> (дата обращения: 17.10.2023).
7. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Химия. 1980. 224 с. <https://urss.ru/cgi-bin/db.pl?lang=Ru&blang=ru&page=Book&id=127490>.
8. Воюцкий С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых систем водными дисперсиями полимеров. Л.: Химия, 1969. 336 с. https://www.studmed.ru/voyuckiy-s-s-fiziko-himicheskie-osnovy-propityvaniya-i-impregnirovaniya-voлокnistyh-sistem-vodnymi-dispersiyami-polimerov_e7d130f892d.html.
9. Фролова М.А., Тутьгин А.С., Айзенштадт А.М., Лесовик В.С., Махова Т.А., Поспелова Т.А. Критерий оценки энергетических свойств поверхности // Наносистемы. Физика, Химия, Математика. 2011. 2 (4). С. 120–125. https://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=nano&paperid=652&option_lang=rus.
10. Онегин В.И. Формирование лакокрасочных покрытий древесины. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1983. 148 с.