

Анализ влияния электроимпульсной обработки на водопоглощение отвержденных синтетических термореактивных смол

Analysis of the electropulse processing effect on water absorption of cured synthetic thermosetting resins

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

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

Тихоокеанский государственный университет, Россия, г. Хабаровск

Pacific State University, Khabarovsk, Russia

erenkov@list.ru

Представлены результаты экспериментального исследования эффективности электроимпульсной обработки отвержденных синтетических термореактивных смол на основе оценки уровня водопоглощения. Доказан экспериментально положительный эффект снижения водопоглощительной способности отвержденных образцов исследуемых смол после облучения их наносекундными электромагнитными импульсами, независимо от периода выдержки образцов в воде. Установлен рациональный режим облучения отвержденных смол наносекундными электромагнитными импульсами при реализации которого для всех исследуемых смол наблюдаются максимальное снижение показателя водопоглощения.

Ключевые слова: влагопоглощение, наносекундные электромагнитные импульсы, дипольная поляризация, эпоксидные группы, эфирные группы

The results of an experimental study of the efficiency of electric pulse treatment of cured synthetic thermosetting resins based on an assessment of the level of water absorption are presented. An experimentally proven positive effect of reducing the water absorption capacity of the cured samples of the studied resins after their irradiation with nanosecond electromagnetic pulses, regardless of the period of exposure of samples in water. A rational mode of irradiation of cured resins with nanosecond electromagnetic pulses has been established, during the implementation of which, for all the resins under study, the maximum decrease in the water absorption index is observed.

Keywords: moisture absorption, nanosecond electromagnetic pulses, dipole polarization, epoxy groups, ether groups

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-32-35

При выборе смолы для производства полимерных композиционных материалов (ПКМ) необходимо анализировать информацию о её адгезионных и прочностных свойствах, о величине объемной усадки, а также учитывать уровень водопоглощения и химическую стойкость полимерного связующего, выполняющего роль матрицы ПКМ.

Водопоглощение в значительной степени влияет на поведение полимеров при переработке и на качество готовых изделий. Повышенный уровень водопоглощения – одна из основных причин брака (поры, раковины, трещины, коробление, вздутия поверхности и др.) при формовании изделий. При превышении допустимого значения влагосодержания полимеры вступают в химическую реакцию гидролиза [1, 2]. Этот процесс разрушает ковалентные связи в полимерной цепи, снижая молекулярную массу полимера, что приводит к значительному ухудшению механических свойств, таких как ударная вязкость, относительное удлинение при разрыве, разрушающее напряжение при растяжении, а также к снижению теплофизических и диэлектрических показателей.

Свойства эпоксидных материалов, включая влагопоглощение, можно направленно регулировать введением в состав связующего наполнителей, пластификаторов, модификаторов, применением различных отвердителей, оптимизацией условий отверждения и количественного состава материала, путем прививки гидрофильных или гидрофобных функциональных групп или использование ПАВ [3–5].

Известны также методы модификации полимерных связующих на основе термореактивных смол путем их обработки как индивидуальными, так и комбинированными физическими полями [6–10], к которым относятся: термообработка, ультразвуковая обработка, облучение электрическими и магнитными полями, электромагнитные волны высокочастотного и сверхвысокочастотного излучений. Однако такие подходы эконо-

мически не всегда эффективны, так как требуют дополнительных значительных материальных и трудовых затрат, связанных с технологической перенастройкой процесса производства, энергоемкого, сложного и дорогостоящего оборудования, дополнительных комплектующих, химических реагентов и производственных площадей.

Таким образом, разработка технических решений по повышению устойчивости полимерных композиционных материалов к водопоглощению является актуальной научно-практической задачей, решение которой позволит повысить качество деталей и изделий из ПКМ и в дальнейшем обеспечить требуемую долговечность узлов, механизмов и конструкций, выполненных из них.

В настоящее время имеется тенденция к интенсификации технологических процессов на основе облучения различных материалов и их компонентов наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) [11–13]. Характерной особенностью наносекундных электромагнитных импульсов является их однополярность, что приводит к отсутствию осциллирующих колебаний в излучаемом поле. Следствием этого выступает наличие пространственно-временного направленного действия силы за время одного импульса, создающего условия для воздействия на структуру и физико-химические свойства вещества [11]. Основными направлениями воздействия НЭМИ на вещества являются: облучение различных водных растворов; облучение расплавов металлов, сплавов и полимеров; облучение жидких углеводов. Авторы предлагают на основе анализа научной информации [14–16] следующее направление применения НЭМИ: облучение полимерных композиционных материалов и их исходных компонентов после окончательного отверждения.

Цель данной работы – экспериментальная проверка эффективности электроимпульсной обработки отвержденных синтетических термореактивных смол на основе оценки уровня

водопоглощения, а также установление характера взаимосвязи между значениями водопоглощения и параметрами электроимпульсной обработки отвержденных образцов наносекундными электромагнитными импульсами.

Методика экспериментальных исследований

Водопоглощение испытуемых образцов находили в соответствии с методикой ГОСТ 4560-2014. Сущность метода заключается в определении массы воды, поглощенной образцом в результате пребывания его в воде в течение установленного времени при определенной температуре.

Для испытания были выбраны наиболее распространенные и перспективные в производстве армированного стеклопластика синтетические термореактивные смолы: эпоксидная смола YD-128 (производство KUKDO CHEMICAL, Корея) и полиэфирная смола Polysystem1 YMI-100 (производство KP CHEMICAL, Корея).

Экспериментальные исследования проводились в два этапа. На первом этапе исследовали водопоглощение отвержденных образцов смол, не подвергавшихся обработке наносекундными электромагнитными импульсами. Время выдержки образцов в воде составляло 24, 48, 72, 96 и 120 часов.

На втором этапе отвержденные образцы исследуемых смол предварительно облучались НЭМИ, после чего выдерживались в воде в течение 24, 48, 72, 96 и 120 часов. Время облучения образцов НЭМИ составляло 5, 10, 15, 20, 25 и 30 минут. Реализовывались три режима облучения НЭМИ: частота следования импульсов 500 Гц, амплитуда импульса 11 кВ; частота следования импульсов 1000 Гц, амплитуда импульса 15 кВ; частота следования импульсов 750 Гц, амплитуда импульса 15 кВ. Для всех режимов обработки НЭМИ длительность импульса составляла 1 нс, мощность в одном импульсе – более 1 МВт.

Результаты экспериментальных исследований

На рисунках 1 и 2 представлены экспериментальные данные, позволяющие оценить взаимосвязь между значениями водопоглощения образцов из исследуемых смол, параметрами облучения НЭМИ и временем облучения при различном времени выдержки образцов в воде. Анализ представленных данных (рис. 1 и 2) позволяет сделать вывод о том, что облучение НЭМИ отвержденных образцов исследуемых смол приводит к снижению значений водопоглощения. Данный факт подтверждается более низкими значениями водопоглощения практически всех обработанных НЭМИ образцов по сравнению с исходными значениями необработанных НЭМИ образцов.

Экспериментально доказано, что наиболее эффективным режимом облучения отвержденных образцов исследуемых смол является следующий: время обработки 10 минут, частота следования импульсов 1000 Гц, амплитуда импульса 15 кВ. Об этом свидетельствуют минимальные значения показателя водопоглощения практически для всех исследуемых образцов, независимо от времени их выдержки в воде после облучения НЭМИ. Увеличение времени облучения образцов НЭМИ свыше 10 минут до 30 минут не способствует снижению водопоглощения, о чем свидетельствует постепенный рост значений водопоглощения с увеличением времени обработки для всех исследуемых материалов.

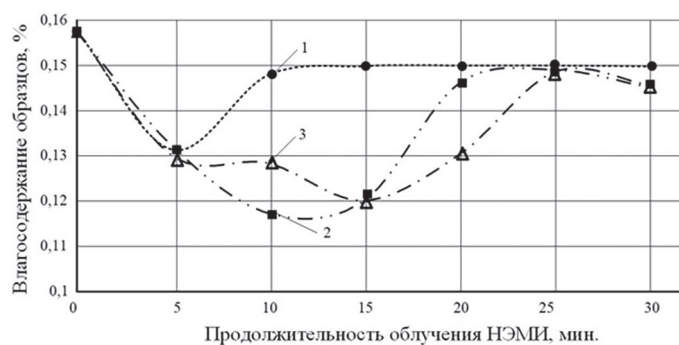


Рис. 1. Влагопоглощение образцов отвержденной эпоксидной смолы в зависимости от времени облучения НЭМИ для различных параметров наносекундных электромагнитных импульсов: 1 – $A = 11$ кВ, $f = 500$ Гц; 2 – $A = 15$ кВ, $f = 1000$ Гц; 3 – $A = 15$ кВ, $f = 750$ Гц.

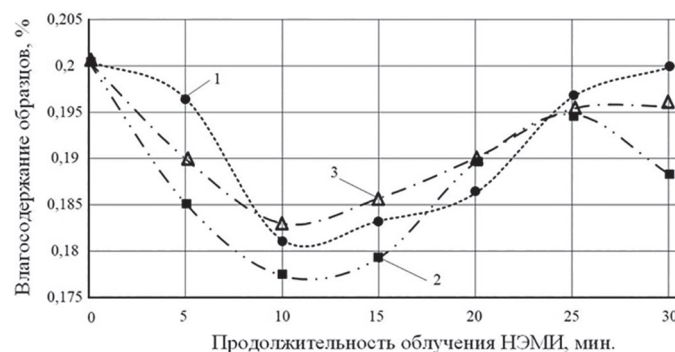


Рис. 2. Влагопоглощение образцов отвержденной полиэфирной смолы в зависимости от времени облучения НЭМИ для различных параметров наносекундных электромагнитных импульсов: 1 – $A = 11$ кВ, $f = 500$ Гц; 2 – $A = 15$ кВ, $f = 1000$ Гц; 3 – $A = 15$ кВ, $f = 750$ Гц.

Экспериментальные данные по влиянию времени выдержки образцов в воде на значения водопоглощения приведены на рисунках 3 и 4. Исследовались обычные отвержденные образцы и образцы после обработки НЭМИ наиболее эффективным режимом в течение 10 минут.

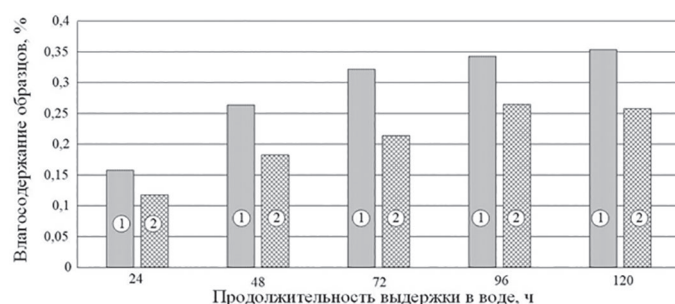


Рис. 3. Влагопоглощение образцов отвержденной эпоксидной смолы в зависимости от времени выдержки в воде: 1 – без облучения; 2 – после облучения НЭМИ (режим $A = 15$ кВ, $f = 1000$ Гц, $\tau = 10$ мин).

Экспериментально установлено, что увеличение времени выдержки в воде всех исследуемых образцов приводит к начальному повышению значений водопоглощения при времени выдержки от 24 до 72 часов с последующей их стабилизацией при времени выдержки до 120 часов. Такая тенденция изменения значений водопоглощения имеет место как для обычных образцов, так и после обработки их НЭМИ.

Представленные экспериментальные данные (рис. 3 и 4) позволяют количественно выразить влияние облучения НЭМИ на снижение показателя водопоглощения отвержденных образцов из исследуемых смол в зависимости от времени выдержки их в воде. Снижение водопоглощения обработанных НЭМИ образцов из эпоксидной смолы составляет 25,6, 25,1, 24,9, 24,3 и 15,5% при выдержке в воде 24, 48, 72, 96 и 120 часов соответственно. Для образцов из полиэфирной смолы снижение водопоглощения составляет 16,4, 14,1, 12,9, 13,5 и 13,8% при выдержке в воде 24, 48, 72, 96 и 120 часов соответственно.



Рис. 4. Влагопоглощение образцов отвержденной полиэфирной смолы в зависимости от времени выдержки в воде: 1 – без облучения; 2 – после облучения НЭМИ (режим $A = 15$ кВ, $f = 1000$ Гц, $\tau = 10$ мин).

Сравнительный анализ значений водопоглощения исследуемых смол позволяет заключить, что эпоксидная смола обладает повышенной гидрофобностью по сравнению с полиэфирной смолой, что подтверждается минимальными значениями водопоглощения эпоксидной смолы независимо от варианта обработки и вре-

мени выдержки в воде. Объяснить данный факт можно на основе сравнительного анализа химических структур исследуемых смол.

На рис. 5 представлены идеализированные химические структуры исследуемых олигомеров. Особенностью структуры типичного полиэфира (рис. 5а) является расположение эфирных групп (CO–O–C) и реакционноспособных центров (C* = C*) внутри молекулярной цепочки, а на концах цепи находятся гидроксильная (–OH) или карбоксильная (–C(O)–OH) группа. Как известно [17–19], данные функциональные группы являются гидрофильными и очень чувствительны к воздействию воды. Вода после проникновения в объем полимера способна к образованию межмолекулярных водородных связей с гидроксильными и карбоксильными группами отвержденных эпоксидных полимеров, что приводит к существенному снижению их физико-механических свойств.

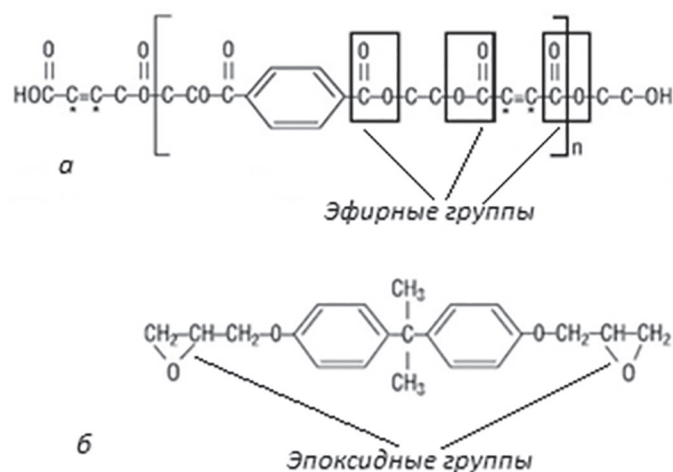


Рис. 5. Идеализированная химическая структура: а – типичного полиэфира; б – типичного эпоксидного полимера.

Эпоксидные смолы представляют собой длинные молекулярные цепочки (рис. 5 б) с реакционноспособными центрами (эпоксидные группы) с обоих концов молекул. Повышенная стойкость к воде обеспечивается отсутствием гидрофильных эфирных групп и наличием метиленовой (–CH₂) и метильной (–CH₃) групп, которые являются гидрофобными и защищают молекулы от действия воды.

Снижение значений водопоглощения отвержденных образцов исследуемых в данной работе смол после облучения их НЭМИ, по всей видимости, происходит за счет проявления эффекта дипольной поляризации под действием электромагнитного поля [6, 7]. Поляризация приводит к сближению макромолекул полимера, уплотнению структуры и снижению капиллярной пористости, формированию новых молекулярных связей в виде сшивок макромолекул. Все это приводит, в свою очередь, к повышению гидрофобизации в отвержденных продуктах за счет поляризации.

Выводы

Доказан экспериментально положительный эффект снижения способности отвержденных образцов исследуемых смол к водопоглощению после облучения их наносекундными электромагнитными импульсами. Об этом свидетельствуют более низкие, по сравнению с необработанными образцами, значения параметра водопоглощения независимо от периода выдержки образцов в воде.

Установлен рациональный режим облучения образцов отвержденных смол наносекундными электромагнитными импульсами: частота следования импульсов – 1000 Гц, амплитуда импульсов – 15 кВ, время облучения – 10 минут. При реализации данного режима и времени облучения для всех исследуемых смол наблюдаются максимальное снижение показателя водопоглощения: для эпоксидной смолы на 25,6%, для полиэфирной смолы на 16,4%.

Представленные результаты являются обоснованием целесообразности проведения дальнейших исследований влияния обработки НЭМИ на водопоглощение конкретных полимерных композиционных материалов, на основе использованных в данной работе синтетических термореактивных смол.

Финансирование работы

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

Литература

1. Галиханов, М.Ф. Влияние поляризации карбамидоформальдегидного клея в процессе изготовления фанеры на ее водо- и влагопоглощение / М.Ф. Галиханов, П.А. Платонова, А.Ф. Замилова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2017. – №1. – С. 13–18. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=34347607>.
2. Уразаев В. Гидрофильность и гидрофобность // Технологии в электронной промышленности. №3. 2006. – С. 33–36. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15177366>.
3. Мараховский К.М., Осипчик В.С., Водовозов Г.А., Папина С.Н. Модификация эпоксидного связующего с повышенными характеристиками для получения композиционных материалов // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. №10 (179). – С. 56–58. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=34339329>.
4. Низина Т.А., Артамонов Д.А., Низин Д.Р., Чернов А.Н., Андроничев Д.О. Анализ влияния отвердителя на климатическую стойкость эпоксидных композиционных материалов // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2017. №1 (697). С. 55–64. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=34482922>.
5. Котлярова И.А., Степина И.В., Илюшкин Д.А., Цветков И.С. Оценка влияния полярности дисперсных наполнителей на структуру и водопоглощение эпоксидных материалов // Вестник МГСУ. 2019. Т. 14. Вып. 6. – С. 690–699. <https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-vliyaniya-polyarnosti-dispersnyh-napolniteley-na-strukturu-i-vodopogloschenie-epoksidnyh-materialov>
6. Воронежцев Ю.И., Гольдаде В.А., Пинчук Л.С., Снежков В.В. Электрические и магнитные поля в технологии полимерных композитов / Под ред. А.И. Свириденко. – Мн.: Наука і техніка, 1990. – 263 с. <https://elib.gsu.by/handle/123456789/33291>.
7. Демченко В.Л., Виленский В.А. Влияние напряженности постоянного магнитного поля на структуру, удельную теплоемкость и электропроводность композитов на основе эпоксидного полимера и оксидов металлов // Пластические массы. 2010. №4. – С. 8–12. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=33602665>.
8. Повышение показателей герметизирующих составов электрическими полями / Ю. Е. Грядунова, С. С. Никулин, А. Г. Бельх, Д. П. Посанчук // Клеи. Герметики. Технологии. – 2018. – №4. – С. 35–39. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=34939383>.
9. Зеленев Ю.В., 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://www.elibrary.ru/contents.asp?id=33187745>.
10. Кадыкова Ю.А., Мостовой А.С., Чапов И.Д. Исследование эффективности модификации охоранополненных эпоксидных полимеров в СВЧ электромагнитном поле // Вопросы электротехнологии. 2020. №4 (29). С. 86–90. <https://www.elibrary.ru/contents.asp?id=44897555>.
11. Белкин, В.С. Наносекундные электромагнитные импульсы и их применение / В.С. Белкин, В.А. Бухарин, В.К. Дубровин и др. / Под ред В.В. Крымского. – Челябинск: Изд. Татьяна Лурье. 2001. – 110 с. <https://cyberleninka.ru/article/n/elektrotehnologicheskie-sposoby-izmeneniya-svoystv-vody>.
12. Крымский В.В., Литвинова Е.В. Излучатели наносекундных волн. Челябинск: ООО «ЦПС Сварка и контроль», 2010. – 133 с. <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-vysokotemperaturnoy-obrabotki-i-nanosekundnogo-elektromagnitnogo-impulsa-na-strukturu-i-svoystva-stalnykh-otlivok>.
13. Еренков О.Ю. Стеклопластик повышенной прочности: монография / О.Ю. Еренков. – Курск: Университетская книга. – 2021. – 185 с. <https://elibrary.ru/item.asp?id=46550917>.
14. Злобина И.В., Бекренев Н.В., Чуриков Д.О. Анализ влияния обработки в сверхвысокочастотном электромагнитном поле на межслойное взаимодействие отвержденных полимерных композиционных материалов с различными наполнителями // Письма в ЖТФ, 2022, том 48, вып. 22. С. 36–38. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49608270>.

15. Злобина И. В., Бекренев Н. В. О механизме повышения механических характеристик отвержденных полимерных композиционных материалов под действием СВЧ электромагнитного поля // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 158–169. <https://cyberleninka.ru/article/n/o-mehanizme-povysheniya-mehanicheskikh-harakteristik-otverzhdennyh-polimernyh-kompozitsionnyh-materialov-pod-deystviem-svch>.
 16. T. Kim, J Lee, K.-H. Lee. Microwave heating of carbon-based solid materials. Carbon Letters Vol. 15, No. 1, 15–24 (2014). https://www.researchgate.net/publication/278325242_Microwave_heating_carbon-based_solid_materials.
 17. Химические реакции полимеров / под ред Е. Фетеса. Т. 1. М.: Мир. 1967. – 1040 с. <https://urss.ru/cgi-bin/db.pl?lang=Ru&blang=ru&page=Book&id=3806>.
 18. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. – Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. – 370 с. https://www.studmed.ru/moshinskiy-l-epoksidnye-smoly-i-otverditeli_8f5304c02a8.html.
 19. 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://plastinfo.ru/information/news/46119_20.08.2020/.
-