

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕМНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ УСАДКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Обверткин И.В.*, Пасечник К.А., Воронина С.Ю.

Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева

*79632609742@yandex.ru

В статье представлено исследование влияния модификации эпоксидной смолы углеродными нанотрубками на величину объемной химической усадки после точки гелеобразования. На основании полученных экспериментальных данных и модельных зависимостей продемонстрировано изменение величины объемной усадки при отверждении эпоксидного связующего.

Ключевые слова: химическая усадка, эпоксидная смола, углеродные нанотрубки

STUDY OF VOLUMETRIC CHEMICAL SHRINKAGE OF MODIFIED EPOXY RESINS

Obvertkin I.V., Pasechnik K.A., Voronina S.Yu.

M.F. Reshetnev Siberian State University of Science and Technology

The paper presents a study of the influence of the modification of epoxy resin with carbon nanotubes on the volume chemical shrinkage after the gel point. On the basis of the obtained experimental data and model dependences the change of volume shrinkage value during curing of epoxy binder is demonstrated.

Keywords: chemical shrinkage, epoxy resin, carbon nanotubes

Введение

В процессе полимеризации реактопластичных связующих в подавляющем большинстве случаев происходит объемная усадка, которая после точки гелеобразования, наряду с различным термическим расширением полимерной матрицы и армирующего материала, приводит к формированию остаточных напряжений в структуре материала [1, 2].

Остаточные напряжения могут привести к короблению изделия, образованию пустот, растрескиванию матрицы, снижению адгезии волокна к матрице, и в целом, снижению качества поверхности изделия из композиционного материала [3, 4].

Целью настоящей работы является определение влияние наличия модификаторов на величину объемной усадки термореактивных смол в процессе отверждения.

Эксперимент

В качестве объекта исследования в работе использована эпоксидная смола марки Т67 производства компании ЗАО «ИНУМИТ». Это двухкомпонентная система включает в себя смеси эпоксидных смол на основе бисфенола А и эпихлоргидрина. Отвердителями здесь выступают ароматические и алифатические диамины. В качестве модификаторов полимерной матрицы использовались одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) TUBALL™ от компании OCSiAl, обладающие средним наружным диаметром $1,6 \pm 0,4$ нм, и длиной более 5 мкм [5] и многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT) серии «Таунит» компании ООО «НаноТехЦентр» с внешним диаметром 20-50 нм, с внутренним около 10–20 нм и длиной более 2 мкм [6].

Исследование объемной химической усадки проводилось на ротационном реометре Discovery Hybrid Rheometers (DHR-2).

На рис. 1 представлена схема установки для измерения линейной усадки полимера с использованием ротационного реометра. В исследовании использовалась сменная вращающаяся алюминиевая пластина «А» с радиусом 25 мм, символом «Б» обозначена эпоксидная смола. Символом «В» обозначена зафиксированная алюминиевая пластина, присоединённая к столику Пельтье. Контролируемый зазор между параллельными

алюминиевыми пластинами обозначен символом «Г». К вращающейся пластине в зависимости от режима измерения прикладывается либо нормальная сила F_z , либо крутящий момент ω .

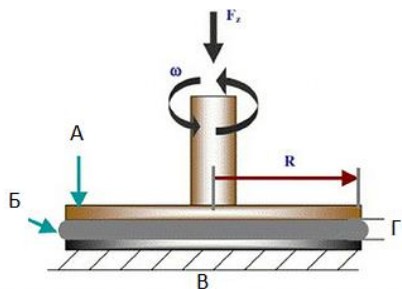


Рис. 1. Схема измерения линейной усадки полимера с использованием реометра

Режим определения величины химической усадки полимера состоит из трех сегментов:

- сегмент 1 до точки гелеобразования;
- сегмент 2 после точки гелеобразования;
- сегмент 3 пост-отверждение.

В сегменте 1 испытание проводилось в режиме колебания при контролируемой частоте равной 0,2 Гц, с постоянным зазором 500 мкм и величиной деформации равной 15 %. Поскольку эпоксидная смола находится в жидком состоянии, то нормальная сила к образцу не прикладывалась. Температура образца на протяжении выполнения сегмента 1 была постоянной и поддерживалась равной 80 °С.

В точке гелеобразования эпоксидной смолы, которая в данной работе определялась как точка пересечения модуля накопления и модуля потерь, режим испытания переходил на сегмент 2. К образцу прикладывался максимальный крутящий момент 500 мкН·м при частоте 30 Гц и поддерживалась постоянной нормальная сила (0,1 Н), приложенная к образцу. В этом сегменте, когда нормальная сила изменилась из-за усадки или расширения смолы, зазор уменьшается для компенсации изменения нормальной силы, вызванной изменением размеров образца. Уменьшение зазора использовалось для расчета усадки при отверждении смолы в соответствии со следующей процедурой. Уменьшение зазора сначала было преобразовано в линейную усадку ε_L при отверждении с использованием следующего уравнения [7]:

$$\varepsilon_L = \left[(1 + \nu) \times \left(\frac{\nu}{1 - \nu} + 1 \right) \right]^{-1} \times \left(\frac{h - h_0}{h_0} \right), \quad (1)$$

где ν – коэффициент Пуассона, h и h_0 – величина зазора и величина зазора в начальный момент времени соответственно.

При предположении, что эпоксидная смола является несжимаемой, следовательно, $\nu = 0,5$ отношение преобразуется [7]:

$$\varepsilon_L = \frac{1}{3} \times \left(\frac{h - h_0}{h_0} \right). \quad (2)$$

Объемная усадка [7]:

$$\varepsilon_V = \left[1 + \frac{1}{3} \times \left(\frac{h - h_0}{h_0} \right) \right]^3 - 1. \quad (3)$$

В работе принято допущение, что из-за высокой адгезии между эпоксидной смолой и параллельными пластинами можно исключить уменьшение габаритов образца в плоскости.

После того, как величина зазора между параллельными пластинками перестала меняться, режим испытания переходит на сегмент 3, включающий в себя постотверждение полимера.

Результаты и обсуждение

Рассматривая химическую усадку полимерной матрицы в разрезе формирования остаточных напряжений в композиционном материале, нас в первую очередь интересует процесс ее возникновения после точки гелеобразования. При исследовании процесса усадки определяем точку гелеобразования как время, характеризующееся пересечением модуля накопления и модуля потерь (рис. 2).

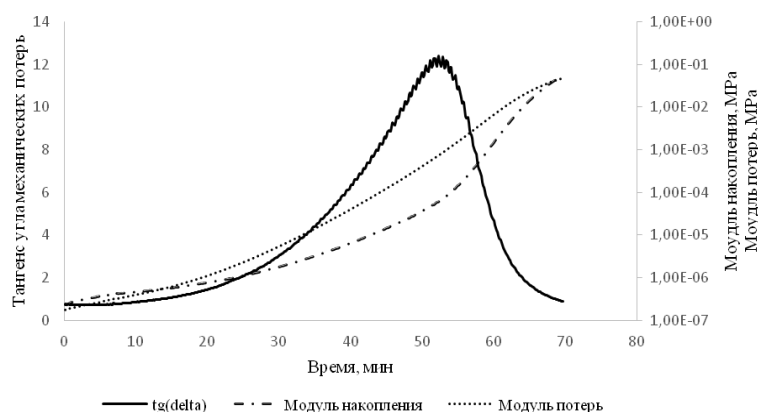


Рис. 2. Зависимость модуля накопления и модуля потерь от времени при отверждении эпоксидной смолы

Определено, что наличие модификаторов эпоксидной смолы при исследованных режимах отверждения существенно не влияют на время гелеобразования. Время гелеобразования при исследованных режимах отверждения составляет $68,4 \pm 1,28$ минуты.

Изменение объемной усадки во время процесса отверждения представлено на рис. 3. Зависимости на рис. 3 имеют две области, которые относятся к разным режимам проведения испытаний. На первом этапе смола находится в жидком виде, и химическая усадка не фиксируется. После точки гелеобразования наблюдается уменьшение зазора между параллельными пластинками, вызванное химической усадкой полимера в результате формирования его трехмерной пространственной структуры.

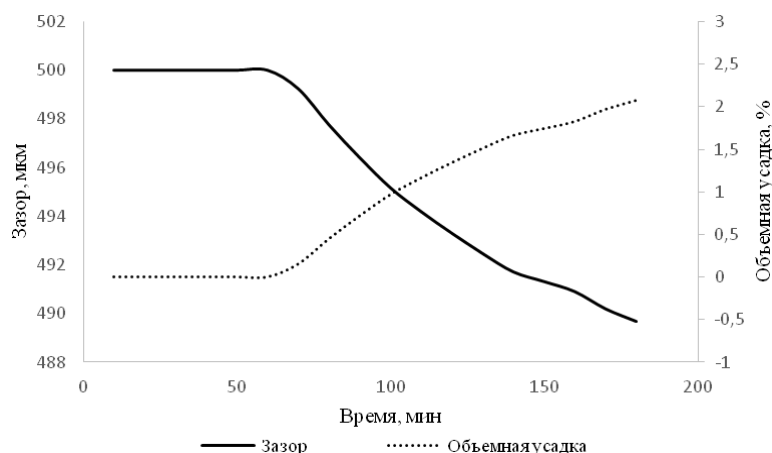


Рис. 3. Изменение зазора и величины объемной усадки от времени

Определены величины объемной усадки в зависимости от степени конверсии эпоксидной смолы. Как видно на рис. 4, величина химической усадки является линейной функцией от степени конверсии и не зависит от наличия модификаторов в исследуемом диапазоне. В данной работе величина усадки эпоксидной смолы связана со степенью конверсии через выражение [2]:

$$\varepsilon_V = 0, \text{ для } a \leq a_G, \quad (4)$$

где a – степень конверсии смолы, ε_V – величина объемной усадки, a_G – степень конверсии при гелеобразовании, a_m – степень конверсии, соответствующая объемной усадки $\varepsilon_{V_{max}}$. Как видно из представленных данных, модель хорошо согласуется с результатами эксперимента. Для указанных режимов исследования степень конверсии, соответствующая точке гелеобразования составляет 0,66; степень конверсии, соответствующая максимальной объемной усадке при текущем температурном режиме, составляет 0,85.

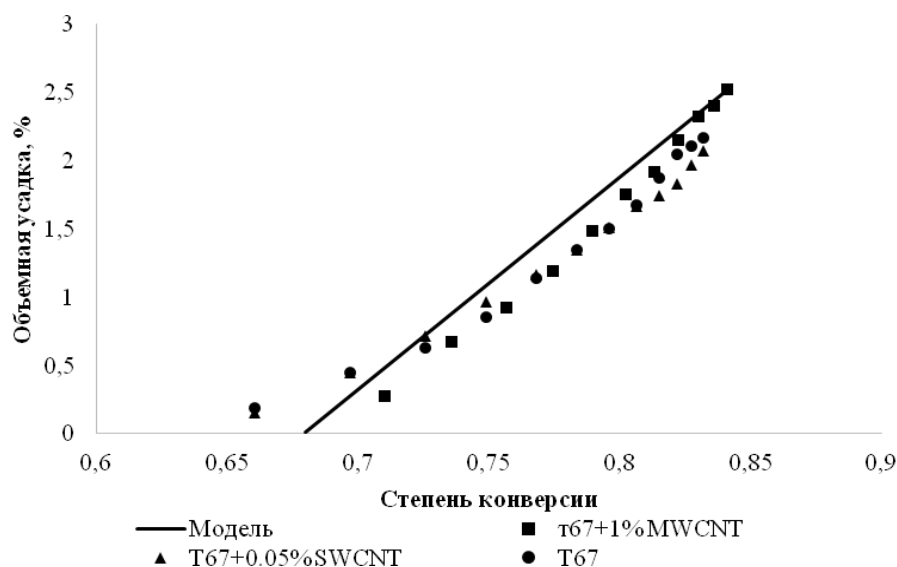


Рис. 4. Зависимость величины объемной усадки от степени конверсии эпоксидной смолы

Представленные данные позволяют сделать вывод о том, что модификация полимерной матрицы углеродными нанотрубками не оказывает заметного влияния на величину объемной усадки при условии одинаковых степеней конверсии.

Далее была исследована величина объемной усадки полимерного связующего при полном цикле отверждения согласно технической документации на эпоксидную систему. Проведены параллельные замеры степени конверсии при помощи дифференциально-сканирующего калориметра DSC 25 и ротационного реометра DHR-2. ДСК кривые режимы отверждения эпоксидной смолы представлены на рис. 5.

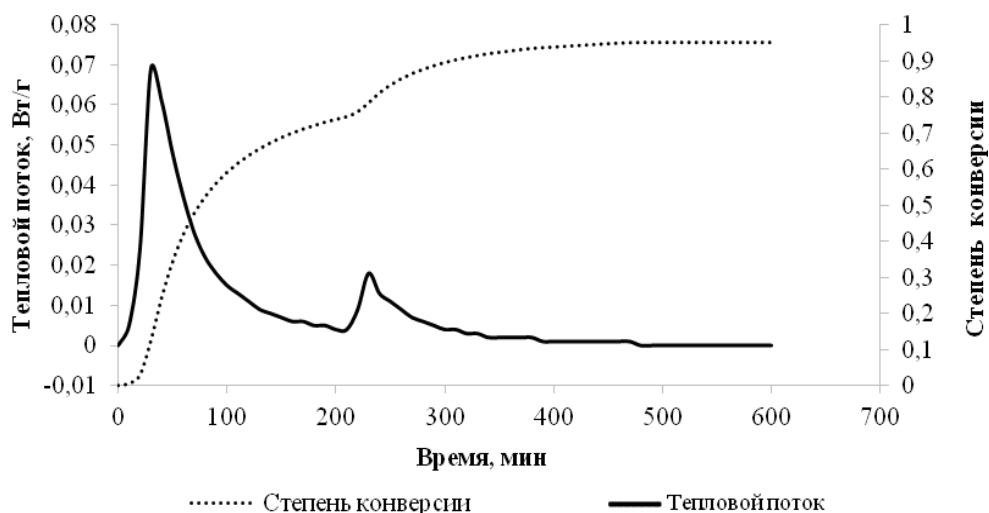


Рис. 1. ДСК – кривая полного режима отверждения эпоксидной смолы

На основании полученных экспериментальных данных и модели зависимости величины объемной усадки от степени конверсии построено изменение величины усадки эпоксидного связующего при полном цикле отверждения рис. 6.

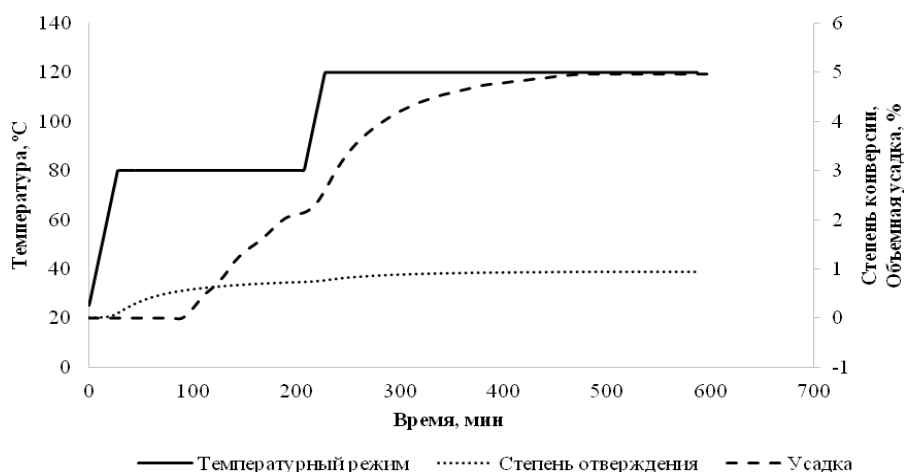


Рис. 6. Изменение степени конверсии и величины объемной усадки во время полного цикла отверждения

Значение величины усадки во время нагрева полимерной системы было получено из предположения о линейной зависимости объемной усадки от величины степени конверсии. Использование экстраполяции экспериментальных данных на неизотермические участки режима отверждения позволяет нивелировать влияние реверсивных изменений толщины образца, вызванных тепловым расширением полимерной матрицы. Величина объемной химической усадки составляет при полном цикле отверждения около 5 % вне зависимости от наличия модификатора.

Работа выполнена НЛ ЦПТК в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» СибГУ им. М.Ф. Решетнева.

Выводы

Исследована химическая усадка эпоксидной смолы с различными углеродными модификаторами. Определено, что модификация полимерной матрицы такими наполнителями как одностенные, многостенные нанотрубки оказывает влияние на величину химической усадки полимера через механизм влияния на отверждение полимера, изменяя его степень конверсии.

Библиография

1. Patricia P., Bersee H., Beukers A. Shrinkage determination of a reactive polymer with volumetric dilatometry // *Polymer Testing*. V. 29, N 4. 2010. P. 433–439.
2. Haider M., Hubert P., Lessard L. Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2007. V. 38, N 3. P. 994–1009.
3. Shokrieh M.M., Daneshvar A., Akbari S. Reduction of thermal residual stresses of laminated polymer composites by addition of carbon nanotubes // *Mater. Des.* 2014. V. 53. P. 209–216.
4. Obvertkin I.V., Pasechnik K.A., Vlasov A.Y. The potential of using SWCNTs, MWCNTs and CNFs capable of increasing the composite material dimensional and technological stability as modifiers of a polymer matrix // *PNRPU Mechanics Bulletin*. 2021. N 4. P. 98–110.
5. OCSiAl. TUBALL Technical Info [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://tuball.com/en/about-tuball>.
6. ООО «НаноТехЦентр» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nanotc.ru/productions/87-cnm-taunit>.
7. Darshil U., Peter U., Schubel J. Evaluation of cure shrinkage measurement techniques for thermosetting resins // *Polymer Testing*. V. 29, N 6. 2010. P. 629–639.