

УДК 678.6

Чэнь Янъян¹, П.С. Мараховский², Г.В. Малышева¹**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ОТВЕРЖДЕНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-119-123

Приведены результаты определения теплопроводности и теплоемкости эпоксидного материала непосредственно в процессе его отверждения, т. е. при изменении фазового состояния. В качестве объекта исследований использован эпоксидный состав на основе эпоксидиановой смолы и модифицированного алифатического полиамина. Теплофизические свойства определяли для разных степеней конверсии при комнатной и повышенных температурах. В зависимости от степени конверсии также оценивали значение объемной усадки и величины остаточных напряжений. Установлено, что в процессе отверждения (т. е. при изменении степени конверсии) происходит снижение теплоемкости на 32% и более чем в 3 раза увеличение теплопроводности.

Ключевые слова: эпоксидный материал, отверждение, теплопроводность, теплоемкость, степень конверсии.

Chen Yangyang¹, P.S. Marakhovsky², G.V. Malysheva¹**DETERMINATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES
OF EPOXY MATERIALS DURING THEIR CURING**

The results of the determination of the thermal conductivity and heat capacity of epoxy material directly during its curing, are given. when the phase state changes. As an object of research, an epoxy formulation based on epoxy-diane resin and modified aliphatic polyamine was used. Thermophysical properties were determined for different degrees of conversion at room and elevated temperatures. Depending on the degree of conversion, the value of volumetric shrinkage and residual stresses were also evaluated. It was found that during the curing process (i.e., when the degree of conversion is changed), the heat capacity decreases by 32% and more than three times the thermal conductivity increase.

Keywords: epoxy material, curing, thermal conductivity, heat capacity, degree of conversion.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» [Bauman Moscow State Technical University (National Research University of Technology)]; e-mail: bauman@bmstu.ru

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Эпоксидные олигомеры широко используются при изготовлении связующих для производства изделий из стеклопластиков и углепластиков, а также при создании клеев и лакокрасочных покрытий [1–3]. Отличительной особенностью эпоксидных составов являются их хорошие адгезионные свойства по отношению к большому числу наполнителей и субстратов, хорошая водостойкость и уникальные технологические свойства [4, 5]. Например, в зависимости от состава эпоксидного олигомера можно проводить отверждение при различных значениях температур и давлений [1]. В зависимости от вида используемого отвердителя, отверждение эпоксидных олигомеров можно

осуществлять в интервале температур от 5 до 200°C. При отверждении эпоксидных олигомеров не происходит большого выделения летучих веществ, что позволяет изготавливать детали с минимальной пористостью.

Это позволяет разрабатывать технологии формования изделий из полимерных композиционных материалов с учетом конкретных требований изделий. Например, при создании ремонтных технологий наиболее технологичными являются составы, отверждение которых происходит при комнатной температуре [1, 6]. При разработке режимов формования с использованием пултрузии используются составы быстрого отверждения, что позволяет существенно увеличивать производительность пултрузионных машин.

В процессе отверждения эпоксидного олигомера происходит изменение его фазового состояния и материал из жидкого первоначально переходит в гелеобразное состояние и далее в твердое [6–8]. Условия перехода из жидкого состояния в гелеобразное определяют по значениям температуры и времени гелеобразования [9–11].

Традиционный режим отверждения эпоксидного клея горячего отверждения представляет собой режим подъема температуры до заданного значения со скоростью 3–5°C/мин, выдержку при заданной температуре в течение заданного времени и охлаждение до комнатной температуры.

В научно-технической литературе приводятся значения теплофизических характеристик эпоксидных (и других термореактивных) материалов только в твердом агрегатном состоянии, т. е. уже после отверждения [1, 11]. Однако эти характеристики претерпевают существенные изменения в зависимости от фазового состояния, которое в свою очередь зависит от скорости нагрева и теплофизических свойств используемых наполнителей. При определении режимов отверждения разработчики клеев и клеевых связующих не всегда учитывают такие теплофизические свойства материалов, как температуропроводность, теплопроводность и теплоемкость.

Целью данной работы являлось экспериментальное определение теплофизических свойств эпоксидного олигомера в процессе его отверждения.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовался эпоксидный олигомер, состоящий из эпоксидиановой смолы марки ЭД-20 и аминного отвердителя, функцию которого выполняет смола марки ПО-300, представляющая собой модифицированный алифатический полиамин. Традиционная температура отверждения данного материала составляет 23°C, продолжительность 24 ч. Данный объект использован в качестве модельного, на котором будет отрабатываться методика оптимизации режимов отверждения. По своим реологическим, технологическим и механическим характеристикам данный материал представляет собой типичное эпоксидное связующее, отличающееся высокой исходной вязкостью. При взаимодействии эпоксидных и аминных групп происходит множество химических и термодинамических процессов, в результате которых происходит образование пространственно-сшитой сетки. Процесс перехода жидкого олигомера в твердое агрегатное состояние происходит в несколько этапов. На начальном этапе взаимодействия олигомера и отвердителя имеет место образование разветвленных макромолекул. На следующем этапе эти макромолекулы начинают между собой взаимодействовать с образованием узлов, что приводит к частичной потере растворимости (стадия гелеобразования, которая в свою очередь также подразделяется на несколько масштабных уровней: субмикро, микро и макро). На следующем этапе процесса отверждения материал полностью теряет текучесть. На заключительном этапе процесса отверждения происходит формирование сетчатой структуры, которая фактически представляет собой единую гигантскую макромолекулу.

Методом лазерной вспышки определялась эффективная температуропроводность системы «тигель–эпоксидный олигомер–крышка» на установке LFA 457. Для повышения точности измерений для каждого образца определяли толщину тигля и крышки с точностью до 0,001 мм.

При определении теплопроводности и температуропроводности материала по ГОСТ Р 57943 используют образец в твердом агрегатном состоянии с заданными геометрическими размерами.

Особенностью проведения данных испытаний являлось использование образца в жидком состоянии, что не позволяло выдержать требуемые размеры. Кроме того, используемый состав является оптически прозрачным материалом для излучения лазера. Для проведения измерений теплопроводности материала в жидком агрегатном состоянии была использована специальная оправка, состоящая из тигля и крышки, изготовленная из платинородиевого сплава ПР10 с известными теплофизическими свойствами. Исследуемый материал помещался в пространство между дном тигля и крышкой. Толщину слоя эпоксидного олигомера, также для каждого образца, контролировали при помощи микрометра. Измерения проводили через каждые 30 мин после смешения исходных компонентов. Погрешность измерения температуропроводности материала оценивалась на уровне 5%.

В процессе проведения испытаний измеряли величину эффективной температуропроводности системы «тигель–образец–крышка». Измерения проводили в течение 1 сут, последовательно определяя теплоемкость, температуропроводность и теплопроводность.

Плотность экспериментально не определяли, а использовали справочные значения (для композиций на основе смолы ЭД-20). Величина плотности при проведении всех расчетов была постоянной для всех значений степени конверсии.

Значение теплоемкости определяли на дифференциальном сканирующем калориметре марки DSC 204 F1 по ГОСТ 56754. Погрешность измерения теплоемкости материала составляет 3%.

В работе также определяли значения объемной усадки и величину остаточных напряжений. Значение объемной усадки определяли методом дилатометрии с использованием разборного стеклянного дилатометра. Изменение объема в процессе отверждения фиксировали по опусканию мениска в капилляре через каждые 10 мин в течение 45 ч. Величину остаточных напряжений определяли консольным методом по деформации упругой пластины, на которую наносили используемый эпоксидный состав.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены результаты экспериментального определения теплоемкости (c_p), теплопроводности (λ), усадки и величины остаточных напряжений в зависимости от степени конверсии.

Таблица 1

Результаты экспериментальной оценки характеристик эпоксидного материала при комнатной температуре

Степень конверсии, %	c_p , кДж/(кг·К)	λ , Вт/(м·К)	Объемная усадка, %	Остаточное напряжение, МПа
0	1973	0,08	0	0
5	1973	0,08	0,44	0
16	1921	0,14	0,92	0
28	1820	0,19	1,86	0
75	1406	0,22	4,64	5,7
87	1338	0,25	4,78	8,1

Из полученных данных следует, что в процессе отверждения (т. е. при изменении степени конверсии) происходит снижение теплоемкости. Для исследованного образца величина теплоемкости при изменении степени конверсии с 0 до 87% составила 32,2%. Значения теплопроводности в процессе отверждения, при аналогичном изменении степени отверждения, наоборот, увеличиваются с 0,08 до 0,25 Вт/(м·К), т. е. более чем в 3 раза. Еще более существенно при отверждении эпоксидного материала изменяется величина объемной усадки. Значения остаточных напряжений при малых степенях конверсии определить не удалось, что связано с невысокой точностью используемого метода.

В табл. 2 приведены результаты экспериментального определения теплопроводности (средние значения по пяти измерениям), найденные при изменении температуры для эпоксидного материала, находящегося в твердом агрегатном состоянии с разной степенью отверждения.

Таблица 2

**Результаты экспериментального определения теплопроводности
в зависимости от температуры и степени конверсии**

Температура, °С	λ , Вт/(м·К), при степени конверсии, %		
	75	85	100
25	0,22	0,22	0,22
50	0,23	0,23	0,23
75	0,24	0,24	0,24
100	0,25	0,25	0,25
125	0,25	0,25	0,26
150	0,26	0,26	0,27
175	0,27	0,27	0,29

Анализ результатов, приведенных в табл. 1 и 2, показал хорошую сходимость значений теплопроводности при комнатной температуре и 75% степени конверсии. Величина теплопроводности, по данным табл. 1 и 2, составляет 0,22 Вт/(м·К).

С увеличением степени конверсии с 75 до 100% при каждой температуре испытаний значения теплопроводности повышаются. При испытаниях при 50°С величина теплопроводности увеличилась на 1,8%, при температуре испытаний 100°С – на 1,6%, при 150°С – на 2,7% и при 175°С – на 7,5%. Таким образом, с увеличением температуры испытаний имеет место повышение различия в значениях теплопроводности при разной степени отверждения.

Заключения

Разработана методика оценки теплофизических свойств эпоксидного материала в процессе его отверждения, т. е. при переходе из жидкого состояния в гелеобразное и далее в твердое.

Проведено измерение теплопроводности, теплоемкости, усадки и величины остаточных напряжений для разных степеней отверждения эпоксидного состава из эпоксидиановой смолы и алифатического полиамина. Установлено, что в процессе отверждения (т. е. при изменении степени конверсии) происходит снижение теплоемкости на 32%. Значения теплопроводности в процессе отверждения, при аналогичном изменении степени отверждения, наоборот, увеличиваются с 0,08 до 0,25 Вт/(м·К), т. е. более чем в 3 раза. Еще более существенно при отверждении эпоксидного материала изменяется величина объемной усадки. Значения остаточных напряжений при малых

степенях конверсии определить не удалось, что связано с невысокой точностью используемого метода. С увеличением степени конверсии с 75 до 100% при каждой температуре испытаний значения теплопроводности повышаются. Теплопроводность материала при повышении температуры увеличивается на 2–7%.

Полученные значения теплофизических характеристик эпоксидных материалов будут использованы в дальнейшей работе в качестве исходных данных при проведении оптимизации кинетики процесса нагрева.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие, клеевые препреги / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2017. 472 с.
2. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №3. С. 7–12.
3. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. Бородулин А.С., Малышева Г.В. Экспериментальные исследования кинетики процесса пропитывания волокон эпоксидными связующими // Вестник современных технологий. 2017. №4 (8). С. 11–15.
5. Щеголева Н.Е., Гращенков Д.В., Ваганова М.Л., Солнцев С.С. Композиционные материалы, армированные волокнистыми наполнителями // Перспективные материалы. 2014. №8. С. 22–30.
6. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 352 с.
7. Баурова Н.И., Зорин В.А. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин: учеб. пособие. М.: Изд-во МАДИ, 2016. 264 с.
8. Мишкин С.И., Раскутин А.Е., Евдокимов А.А., Гуляев И.Н. Технологии и основные этапы строительства первого в России арочного моста из композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №6 (54). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.07.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-5-5.
9. Мараховский П.С., Баринов Д.Я., Павловский К.А., Алексахин В.М. Отверждение многослойных полимерных композиционных материалов. Часть 1. Математическое моделирование теплопереноса при формовании толстой плиты углепластика // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. №2. С. 16–22.
10. Баринов Д.Я., Мараховский П.С., Куцевич К.Е., Чуцкова Е.Ю. Математическое моделирование температурных полей с учетом кинетики отверждения толстой плиты стеклопластика // Перспективные материалы. 2017. №5. С. 19–28.
11. Зуев А.В., Лощинин Ю.В., Баринов Д.Я., Мараховский П.С. Расчетно-экспериментальные исследования теплофизических свойств // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 575–595. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-575-595.