

На правах рукописи



Обверткин Иван Владимирович

**МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОЧАСТИЦАМИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ФОРМОСТАБИЛЬНОСТИ
ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
композитов

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Казань – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент,
Власов Антон Юрьевич

Официальные оппоненты:

Кондрашов Станислав Владимирович, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Технология маскирующих материалов», региональный учебно-научный центр «Безопасность», федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»;

Хамидуллин Оскар Ленарович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Производство летательных аппаратов» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ».

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва

Защита состоится «24» апреля 2024 года в 12 час. на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=481949>.

Отзывы на автореферат и диссертацию в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, ФГБОУ ВО «КНИТУ», ученому секретарю диссертационного совета 24.2.312.09 и по e-mail: upak@kstu.ru.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета, доктор химических наук

Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. При изготовлении формо- и размеростабильных изделий таких, как высокоточные параболические рефлекторы, возникают проблемы снижения эксплуатационных характеристик изделия. Основными причинами таких проблем являются недостаточно контролируемые параметры технологического процесса: равномерность температурных полей, углы дезориентации при выкладке армирующего материала, возникающие в процессе формования и термообработки температурные и усадочные остаточные напряжения. Такая выраженная зависимость свойств полимерного композиционного материала (ПКМ) от параметров технологического процесса, вызывает необходимость разработки способов снижения негативных факторов с целью обеспечения заданных параметров.

В данной работе предложена направленная модификация полимерной матрицы, как способ регулирования возникающих остаточных напряжений и нивелирования влияния отклонения технологических параметров. Актуальность темы обусловлена тем, что для дальнейшего развития технологии создания изделий с необходимым уровнем технических характеристик из полимерных композиционных волокнистых материалов необходимо всестороннее исследование закономерностей взаимного влияния свойств компонентов материала на структуру наноструктурированного композиционного материала и его свойства. Исследование нацелено на выявление влияния модификации нанокompозита на его формо- и размеростабильность посредством изменения термомеханических свойств полимерной матрицы, а также на величину химической усадки и процесс отверждения. Изучено влияние модификации полимерной матрицы на технологическую устойчивость композиционного материала. Предложена методика определения кинетических параметров модели отверждения полимерной матрицы в условиях сложнопрофильного температурного режима. Данное исследование представляет особый интерес для аэрокосмической области, в частности, при создании высокоточных параболических рефлекторов, и может способствовать созданию изделий с высокими эксплуатационными характеристиками.

Степень разработанности темы исследования.

Влияние модификации полимерной матрицы углеродными наночастицами на величину остаточных напряжений и, как следствие, на формостабильность конструкций из ПКМ изучалось в работах М. Shokrieh, К.Т. Hsiao, Л.Н. Рабинского и др. В работах М. Shokrieh, Ghasemi было показано, что добавление углеродных наночастиц, таких, как многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) и углеродные нановолокна, способно снизить уровень остаточных напряжений в ПКМ. К.Т. Hsiao в своей работе продемонстрировал, что модификация полимерной матрицы позволяет снизить деформацию детали, изготовленной из ПКМ.

В вопросе влияния дезориентации углеродных волокон на характеристики изделий из полимерного композиционного материала одной из первых значимых работ является статья С. Мартина Хинкли, показавшего существенное влияние ошибок ориентации армирующих волокон на свойства композиционного материала. Также в работе, J. Steeves и S. Pellegrino в Калифорнийском Технологическом институте исследовались факторы, влияющие на коробление тонкослойных композитных ламинатов.

Эпоксинанокompозиты в разрезе влияния углеродных нанотрубок (УНТ) на механизм отверждения эпоксидных олигомеров и придание полимерным материалам новых функциональных свойств изучались в работах С.В. Кондрашова. Им был предложен фронтальный механизм отверждения эпоксидных матриц в присутствии

функционализированных УНТ, объясняющий изменения кинетики реакции отверждения и свойств эпоксидной матрицы.

Однако на данный момент текущих исследований недостаточно для оценки влияния модификации полимерной матрицы углеродными нанотрубками на формо- и размеростабильность изделий. Необходима более последовательная оценка влияния компенсации температурного расширения полимерной матрицы углеродными нанотрубками на увеличение формостабильности изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов в условиях дезориентации армирующих волокон. Кроме того, необходимо оценить влияние модификации на технологические свойства эпоксидного связующего, на процесс отверждения и величину химической усадки, установить влияние модификации на вязкоупругие характеристики композиционного материала.

Цели и задачи исследования. Целью работы является установление общих закономерностей влияния модификации эпоксидного связующего углеродными нанотрубками на формо- и размеростабильность изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов, устойчивых к дезориентации армирующих волокон.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование влияния модификации эпоксидной матрицы УНТ на формостабильность изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов с учетом дезориентации армирующих волокон.

2. Исследование реологических свойств модифицированной УНТ эпоксидной матрицы.

3. Исследование влияния модификации УНТ на величину коэффициента линейного температурного расширения полимерной матрицы и волокнистых композиционных материалов на ее основе.

4. Исследование влияния модификации эпоксидного связующего на величину ее объемной химической усадки после точки гелеобразования.

5. Исследование влияния модификации эпоксидного связующего на кинетику отверждения.

6. Разработка методики определения кинетических параметров модели отверждения эпоксидного связующего в условиях сложнопрофильного температурного режима.

7. Исследования влияния УНТ на вязкоупругие свойства полимерных композиционных материалов.

Методология и методы исследования. В ходе проведения исследований использовались современные методы: инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием, просвечивающая электронная и сканирующая микроскопия, реологические исследования при помощи ротационного реометра, дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрия, термомеханический анализ, динамический механический анализ, геометрические параметры образцов определены оптическим бесконтактным методом контроля.

Степень достоверности результатов.

Достоверность результатов обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач, использованием апробированных методов и методик исследования, применением статических методов обработки данных, анализом литературы и согласованием полученных результатов с данными других авторов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

– Разработана методика оценки влияния направленной модификации полимерной матрицы на формостабильность изделий из ПКМ, заключающаяся в возможности оценки увеличения точности геометрических параметров образцов нанокпозиционного материала, снижение эксплуатационных свойств которого вызвано дезориентацией армирующих волокон. Использование данной методики позволяет оценить эффективность модификации непосредственно на целевой показатель и определить наиболее эффективные концентрации модификатора;

– Установлено, что модификация полимерной матрицы углеродными нанотрубками снижает влияние дезориентации армирующих волокон на формостабильность изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов за счет компенсации температурного расширения;

– Разработана методика поиска параметров модели кинетики отверждения эпоксидного связующего, позволяющая снизить величину ошибки при моделировании процесса отверждения в диапазоне температур более чем в 3 раза.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Разработанные способы снижения коробления изделий из композиционных материалов использованы при реализации комплексного проекта в рамках 218 постановления правительства РФ «Организация импортозамещающего производства крупногабаритных трансформируемых рефлекторов наземных и космических антенн из интеллектуальных полимерных композиционных материалов на основе безавтоклавных технологий», выполняемому в рамках соглашения о предоставлении и использовании субсидии от 01 декабря 2015 года № 02. G25.31.0147.

В АО «Информационные спутниковые системы» имени академика М.Ф. Решетнева» практические результаты, приведенные в настоящей диссертации, были использованы для доработки технологической документации на процесс изделий из полимерных композиционных материалов (Акт об использовании результатов диссертационной работы Обверткина Ивана Владимировича в производственном процессе АО «Информационные спутниковые системы» имени академика М.Ф. Решетнева»).

Положения, выносимые на защиту:

– Методология оценки влияния направленной модификации эпоксидного связующего углеродными нанотрубками на формостабильность изделий из ПКМ.

– Результаты комплексных исследований влияния направленной модификации полимерной матрицы на формо- размеростабильность изделий из полимерных композиционных материалов с учетом дезориентации армирующих волокон.

– Результаты исследования влияния модификации углеродными нанотрубками на реологические и термомеханические свойства полимерной матрицы.

– Результаты исследования влияния направленной модификации на кинетику отверждения эпоксидной матрицы.

– Методология подбора параметров моделей кинетики отверждения эпоксидных связующих при помощи многокритериальной оптимизации для отверждения в широком диапазоне температур.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы доложены на конференциях: XVII, XVIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2021, 2022); XXV Международной научно-практической конференции «Решетневские чтения»,

посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева (Красноярск, 2021), XXIV Международной молодежной научной конференции «Туполевские чтения» (Казань, 2019).

Работа выполнена в лаборатории «Интеллектуальные материалы и структуры» ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» в рамках государственного задания Минобрнауки России, проект «Разработка многофункциональных интеллектуальных материалов и структур на основе модифицированных полимерных композиционных материалов, способных функционировать в экстремальных условиях». (Номер темы FEFE-2020-0015).

Публикации.

Материалы диссертационной работы изложены в 13 научных публикациях, в том числе в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК, рекомендуемых для размещения материалов диссертаций, из них 3 статьи, входящие в реферативную базу данных Scopus, 1 патент Российской Федерации, 7 докладов Международных конференций.

Соответствие паспорту специальности. Выполненная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, а именно по пп. 2, 4, 6 направления исследования.

Личный вклад автора состоит в выборе направления научных исследований, постановке задач и разработке методов их решения, проведением экспериментальных и теоретических исследований наноструктурированных полимерных композиционных материалов, обобщении полученных закономерностей и формулировке основных положений диссертационной работы.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 20 таблиц и 36 рисунков. Библиографический список насчитывает 141 работу. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована ее цель и основные задачи, описана научная новизна и практическая значимость работы. Охарактеризованы основные положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация результатов и публикации по представленной работе. Описана структура и объем диссертации.

В первой главе проведен литературный обзор, в котором описаны принципы использования материалов с отрицательным коэффициентом линейного термического расширения (КЛТР) в качестве компенсаторов термического расширения полимерной матрицы, описаны способы получения наномодифицированных материалов, описано влияние модификации полимерной матрицы на кинетику отверждения эпоксидного связующего и величину химической усадки. Также уделено внимание оценке влияния модификации полимерной матрицы на величину остаточных напряжений и влиянию дезориентации углов на свойства композиционного материала.

Во второй главе описаны используемые в диссертационной работе материалы и приведены методы исследования и испытаний.

В данной работе в качестве модификаторов полимерной матрицы использовались одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и многостенные

углеродные нанотрубки (МУНТ). В качестве полимерной матрицы в работе использовалась эпоксидное связующее марки Т67 производства компании ЗАО «ИНУМИТ».

Для решения поставленных в данной работе задач были использовались следующие методы исследования. Для описания нанотрубок использованы данные, полученные методом ИК-Фурье спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Указаны методы функционализации УНТ. Для характеристики технологических свойств дисперсии использовались реологические исследования. Проведены исследования влияния модификаторов на кинетику отверждения эпоксидного связующего при помощи дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК). Влияние модификаторов на величину химической усадки эпоксидного связующего изучено при помощи ротационного реометра. Для получения кинетических параметров реакции отверждения при изотермическом режиме отверждения использовали метод наименьших квадратов, реализованный в среде ruThon. Для определения параметров модели кинетики отверждения использовалась многокритериальная оптимизация.

Состав композитного материала на основе модифицированной эпоксидной матрицы в работе определен термогравиметрическим методом.

Микроструктурная анизотропия свойств нанокompозитов оценена с использованием подхода Мори-Танаки. На макроуровне использовалась classical laminated theory (CLT) для оценки упругих и термомеханических свойств. Для верификации полученных свойств наноструктурированной полимерной матрицы и волокнистого композиционного материала на ее основе использовался термомеханический анализ.

Для определения температуры стеклования и построения кривых податливости использован динамический механический анализатор DMAQ800.

Исследование формостабильности композиционного материала выполнено согласно модели прогнозирования формы образца ассиметричного композиционного материала, предложенной Dano и Huер. Для подтверждения полученных результатов использован оптический бесконтактный метод контроля координатно-измерительной машиной.

Комплексное применение данных методов позволяет не только полностью и всесторонне характеризовать структуру и свойства наноструктурированных материалов, но и установить закономерности между структурой, технологией, составом и свойствами исследуемого материала.

В третьей главе описана методика функционализации наномодификаторов. Представлены ИК-спектры нативных и функционализированных углеродных нанотрубок. В спектрах наблюдаются интенсивные полосы с волновым числом 3444 см^{-1} , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям изолированных поверхностных фрагментов -OH или также -OH в карбоксильных группах и в сорбированной воде. Полосы в диапазоне от 1750 до 1550 см^{-1} могут быть отнесены к C=O с различным окружением, тогда как полосы в диапазоне $1300\text{-}950\text{ см}^{-1}$ доказывают наличие связи C-O с различным химическим окружением. Полосы с волновым числом 1550 см^{-1} могут быть отнесены к группе с ненасыщенной связью C=C .

В результате функционализации уменьшается интенсивность полосы -OH , соотносящийся в связанной воде с волновым числом 3444 см^{-1} . Относительное увеличение и частичное разделение полос с волновыми числами в диапазоне 1250-

950 см⁻¹ указывают на увеличение количества поверхностных кислородосодержащих групп.

Было исследовано реологическое поведение эпоксидного связующего, модифицированного различными нанотрубками (рис. 1).



Рисунок 1 – Зависимость вязкости от скорости сдвига при различных концентрациях модификаторов

При добавлении углеродных нанотроек вязкость смеси растет. Этот эффект наиболее заметен при низкой скорости сдвига и частично нивелируется при увеличении скорости. Различная склонность модификаторов к образованию агломератов объясняет их различное влияние на вязкость дисперсии.

Наибольшим влиянием на вязкость из исследованных материалов характеризуются нативные ОУНТ и нефункционализированные МУНТ, наименьшим – функционализированные МУНТ. Добавление 0,05 % нативных углеродных нанотроек увеличивает вязкость до 0,83 Па×с. Модификация эпоксидного связующего 1 % функционализированных МУНТ приводит к увеличению вязкости до 0,23 Па×с.

Исследована кинетика отверждения эпоксидного связующего с содержанием различных модификаторов в изотермических и неизотермических режимах при помощи ДСК. ДСК – кривые процесса отверждения связующего Т67 для различных скоростей нагрева представлены на рис. 2.

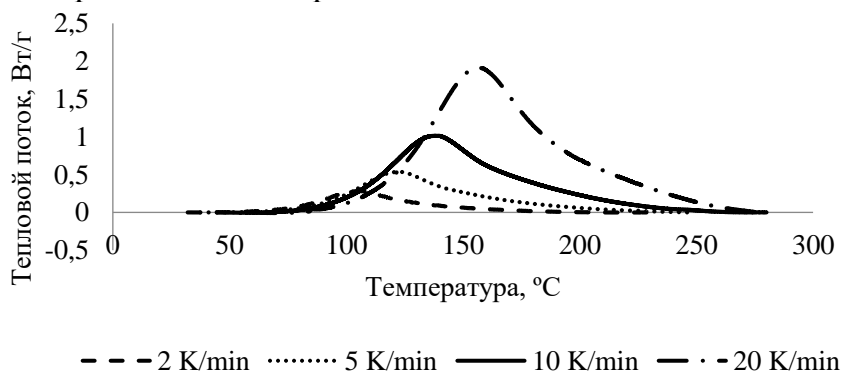


Рисунок 2 – ДСК – кривые отверждения связующего Т67

УНТ при неизотермическом режиме продемонстрировали каталитическое влияние на отверждение эпоксидного связующего, а также снижение температуры начала реакции и уменьшение экзотермического пика. В представленном температурном диапазоне рост температуры отверждения приводит к увеличению степени конверсии эпоксидного связующего вне зависимости от наличия модификатора. Данный эффект наиболее выражен при отверждении

немодифицированной эпоксидного связующего. Влияние температуры на степень конверсии эпоксидного связующего при модификации 1 % МУНТ заметно ниже. Изотермические ДСК кривые отверждения эпоксидного связующего Т67 приведены на рис. 3.

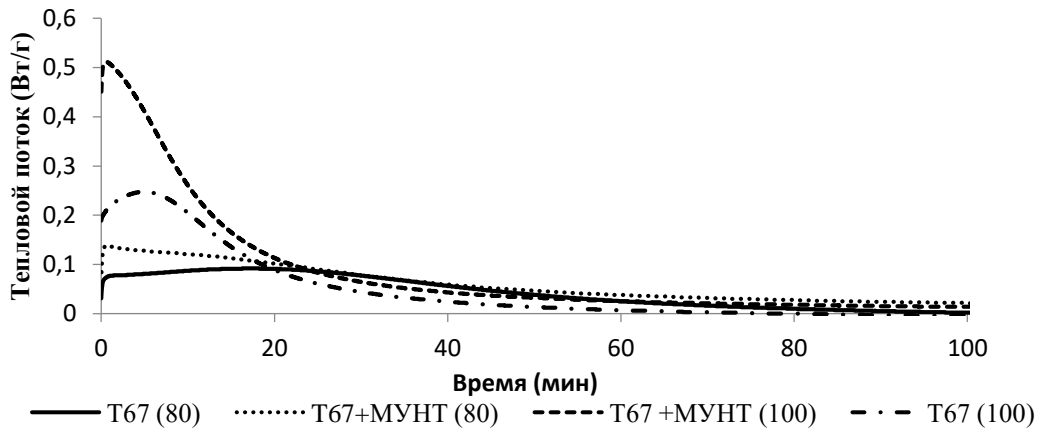


Рисунок 3 – Сравнение изотермических ДСК кривых отверждения эпоксидного связующего Т67 с МУНТ и без них при различных температурах

Для моделирования процесса отверждения эпоксидного связующего в работе использовались автокаталитические модели, такие, как модель Камала-Сурура, а также модель, приведенная в работах авторов М.Найдер, Р.Хуберт и Л.Лессард.

$$\frac{da}{dt} = (k_1 + k_2 * a^m) * (1 - a)^n \quad (1)$$

Выражения a^m и $(1 - a)^n$ относятся прореагировавшие и непрореагировавшие центра реакции отверждения, соответственно.

k_1 и k_2 - константы скорости реакции.

Параметры модели Камала-Сурура (1) были получены как графическим методом, так и методом наименьших квадратов, реализованном в среде python. Модель Камала-Сурура показывает высокую сходимость с экспериментальными данными особенно при низких степенях конверсии, данная модель не учитывает диффузионные эффекты, которые могут возникнуть во время стеклования при изотермических измерениях ниже предельной температуры стеклования. Для учета диффузионных ограничений использовался подход, при котором вводится максимально достижимая степень конверсии при текущей температуре. Также в работе приведено моделирование процесса отверждения эпоксидного связующего с помощью автокаталитической модели, учитывающей влияние молекулярной диффузии на скорость отверждения (формула 2).

$$\frac{da}{dt} = \frac{K * a^m * (1 - a)^n}{1 + \exp(C * (a - (a_{c0} + a_{CT} * T)))} \quad (2)$$

Выражение $(a_{c0} + a_{CT} * T)$ – описывает максимально достижимую степень конверсии и является поправочным коэффициентом на поздних стадиях реакции, а C – константа, зависящая от структуры системы и текущей температуры.

Параметры кинетической модели для каждого изотермического режима были получены методом наименьших квадратов. Далее на основе представленной модели (формула 2) был проведен поиск значений параметров кинетической модели для исследуемого диапазона температур. Поиск осуществлялся с использованием алгоритма NSGA-II с помощью платформы «рутоо» для программирования NSGA-II на Python. В качестве конфликтующих целевых функций выступали зависимости сумм квадратов отклонений расчетных значений от экспериментальных данных от значений

параметров модели. Для валидации моделей с определенными наборами параметров был смоделирован полный цикл отверждения эпоксидного связующего Т67 на основе ее технологической документации. Данный цикл отверждения включает в себя участки с изотермической выдержкой при температуре 80 и 120 °С и участки с равномерным нагревом со скоростью 2 °С в минуту. На рис. 4 приведено сравнение экспериментальных данных с прогнозами представленных моделей.

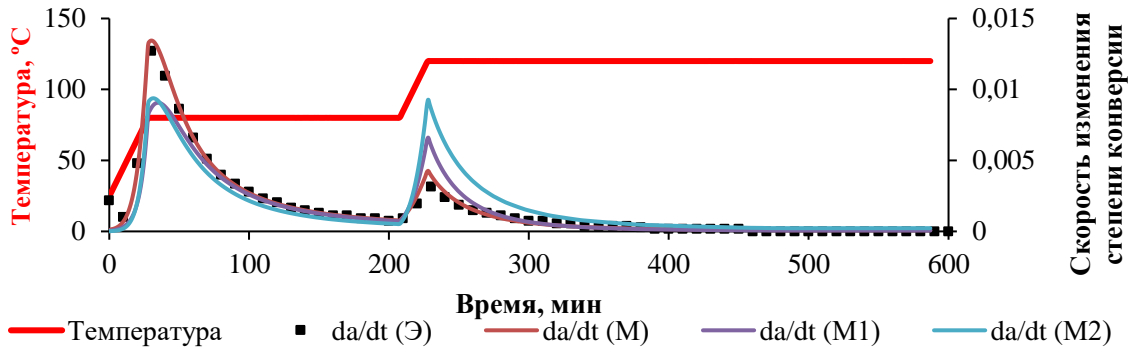


Рисунок 4 – Сравнение моделей отверждения эпоксидного связующего с экспериментальными данными, полученными в результате полного цикла отверждения,

где $da/dt(Э)$ – скорость отверждения, полученная экспериментально;

$da/dt(M)$ – скорость отверждения согласно модели с параметрами, полученными многокритериальной оптимизацией;

$da/dt(M1)$ – скорость отверждения согласно модели с учетом диффузии;

$da/dt(M2)$ – скорость отверждения согласно модели Камала-Сурура.

Для оценки адекватности моделей используется коэффициент детерминации R^2 , а для сравнения сходимости моделей с экспериментальными значениями использовалась средняя абсолютная ошибка MAE и средняя абсолютная ошибка, масштабированная относительно среднего значения sMAE, представленные в табл. 1.

Таблица 1 – Сравнение моделей кинетики отверждения эпоксидного связующего

Модель	R^2	MAE	sMAE
М	0,9921	$1,48 \times 10^{-4}$	0,089
М1	0,8874	$4,12 \times 10^{-4}$	0,276
М2	0,7340	$7,89 \times 10^{-4}$	0,451

Модификация эпоксидного связующего функционализированными нанотрубками снижает влияние температуры на достижимую степень конверсии. Это связано с каталитическим действием модификатора на начальном этапе отверждения и замедляющим эффектом на поздней стадии отверждения.

Методика нахождения параметров моделей кинетики отверждения с использованием методов многокритериальной оптимизации позволяет добиваться высокой сходимости с экспериментальными результатами. Использование модели с параметрами, определенными методами многокритериальной оптимизацией, позволяет снизить среднюю относительную ошибку более чем в три раза по сравнению с моделями, параметры которых определены без применения оптимизации. Предлагаемый подход полезен для кинетического моделирования отверждения

эпоксидных систем при циклах отверждения, включающих в себя как участки с изотермической выдержкой, так и динамические участки.

Исследовано влияние модификации полимерной матрицы на величину химической усадки, рассматривая химическую усадку полимерной матрицы в разрезе формирования остаточных напряжений в композиционном материале, в первую очередь интересует процесс возникновения химической усадки после точки гелеобразования. При этом определяем точку гелеобразования как время, характеризующееся пересечением модуля накопления и модуля потерь (рис. 5).

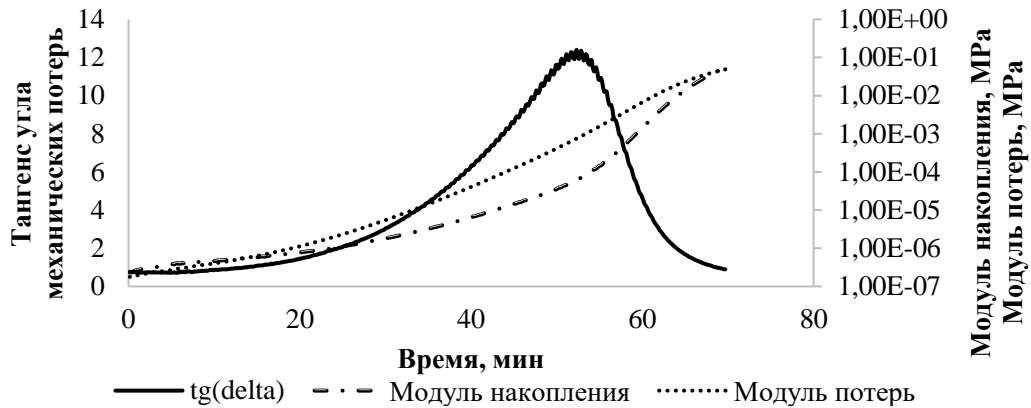


Рисунок 5 – Зависимость модуля накопления и модуля потерь от времени при отверждении эпоксидного связующего

На первом этапе испытаний связующее находится в жидком виде и химическая усадка не фиксируется. После точки гелеобразования наблюдается уменьшение зазора между параллельными пластинками, вызванное химической усадкой связующего в результате формирования его трехмерной пространственной структуры.

Была определена зависимость влияния на величину химической усадки эпоксидного связующего степени отверждения, которая представлена на рис. 6.

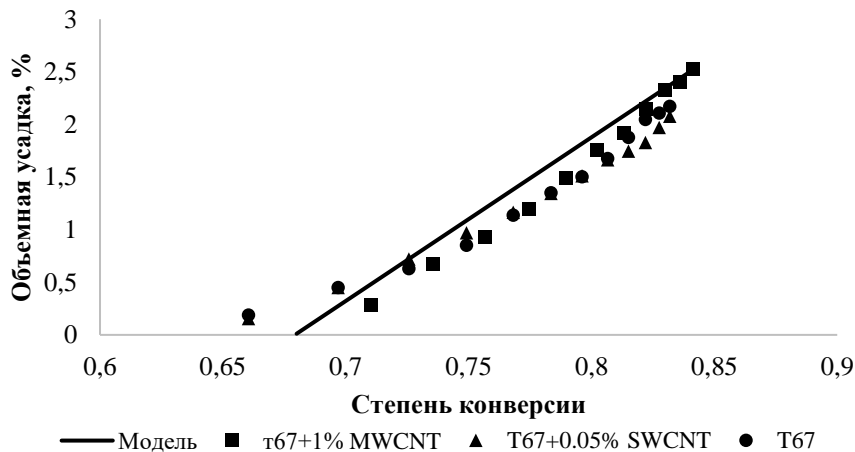


Рисунок 6 – Зависимость величины объемной усадки от степени конверсии эпоксидного связующего

На основании полученных экспериментальных данных и полученной модели зависимости величины объемной усадки от степени конверсии построено изменение величины усадки эпоксидного связующего при полном цикле отверждения (рис. 7). Значение величины усадки во время нагрева полимерной системы было получено из предположения о линейной зависимости объемной усадки от степени конверсии (формула 3).

$$\varepsilon_V = \left(\frac{a - a_G}{a_m - a_G} \right) * \varepsilon_{V_{max}}, \text{ для } a > a_G, \quad (3)$$

где a – степень конверсии, ε_V – величина объемной усадки, a_G – степень конверсии при гелеобразовании, a_m – степень конверсии, соответствующая объемной усадке $\varepsilon_{V_{max}}$.

Использование экстраполяции экспериментальных данных на неизотермических участках режима отверждения позволяет нивелировать влияние реверсивных изменений толщины образца, вызванных тепловым расширением полимерной матрицы.

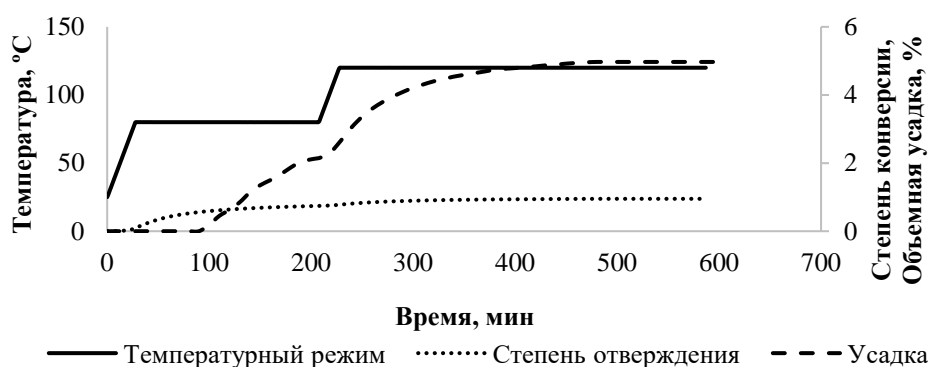


Рисунок 7 – Изменение степени конверсии и величины объемной усадки во время полного цикла отверждения

Модификация полимерной матрицы ОУНТ и МУНТ не оказывает значительного влияния на величину химической усадки эпоксидного связующего. Исходя из этого, модификаторы полимерной матрицы далее будут рассматриваться в части влияния на величину коробления только как компенсаторы температурного расширения полимерной матрицы.

Микроструктура полученного композиционного материала на основе модифицированной и немодифицированной полимерной матрицы была исследована при помощи сканирующей электронной микроскопии (рис. 8).

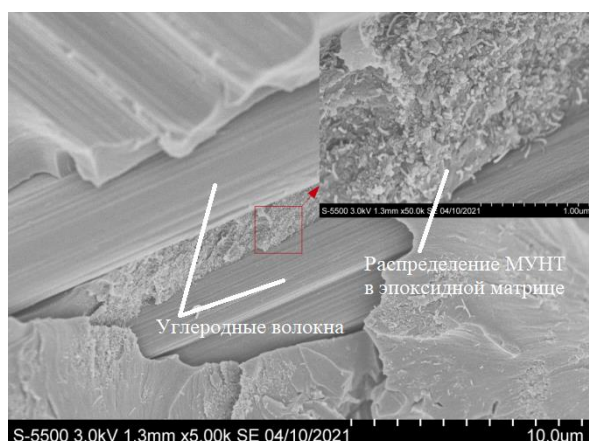


Рисунок 8 – СЭМ изображение наноструктурированного композиционного материала

На СЭМ-изображениях материала наблюдаются зоны незначительной агломерации наночастиц, что свидетельствует о высоком уровне диспергирования МУНТ в полимерной матрице. Необходимо отметить, что уровень агломерации практически не влияет на эффективность модификации полимерной матрицы в части компенсации температурного расширения. Низкий уровень агломерации связан с высоким механическим напряжением, вызванным процессом высокоскоростного

перемешивания и наличием функциональных групп на поверхности модификатора, что обуславливает сильное взаимодействие между МУНТ и эпоксидной матрицей. Сильное взаимодействие между углеродными нанотрубками и эпоксидной матрицей также подтверждается минимальным вытягиванием нанотрубок на поверхность разрушения.

Была исследована эффективность влияния модификации на термомеханические свойства полимерной матрицы и композиционного материала на его основе. Для оценки эффективных упругих свойств полимерной матрицы, армированной нанотрубками, в данной работе используется модель Mori-Tanaka и Тензор Эшелби для случая армирования длинными эллиптическими цилиндрами. Наиболее эффективными модификаторами для снижения КЛТР полимера являются нативные ОУНТ и функционализированные МУНТ. В таблице 2 приведены данные сравнения измеренных и расчетных значений эпоксидного связующего, модифицированной УНТ.

Таблица 2 – Характеристики эпоксидного связующего, модифицированного УНТ

Исследуемый образец	КЛТР измеренное, C^{-1}	КЛТР прогнозируемое, C^{-1}	Модуль упругости прогнозируемый, E_m , ГПа
T67	$66,99 \times 10^{-6}$ $\pm 1,59 \cdot 10^{-6}$	$66,83 \times 10^{-6}$	3,281
T67+0,01% ОУНТ нефунк.	$62,3 \times 10^{-6}$ $\pm 0,64 \cdot 10^{-6}$	$62,96 \times 10^{-6}$	3,72
T67+0,05% ОУНТ нефунк.	$65,02 \times 10^{-6}$ $\pm 1,7 \cdot 10^{-6}$	$58,19 \times 10^{-6}$	3,879
T67+0,2% МУНТ функ.	$63,83 \times 10^{-6}$ $\pm 1,57 \cdot 10^{-6}$	$53,58 \times 10^{-6}$	4,539
T67+0,4% МУНТ функ.	$58,37 \times 10^{-6}$ $\pm 0,78 \cdot 10^{-6}$	$47,84 \times 10^{-6}$	6,414
T67+1% МУНТ функ.	$61,53 \times 10^{-6}$ $\pm 0,56 \cdot 10^{-6}$	$44,43 \times 10^{-6}$	9,478
T67+2% МУНТ функ.	$66,99 \times 10^{-6}$ $\pm 1,59 \cdot 10^{-6}$	$66,83 \times 10^{-6}$	3,281

Были изготовлены образцы волокнистого ПКМ на основе однонаправленных углеродных волокон и модифицированной и немодифицированной эпоксидной матрицы.

Свойства однонаправленного композиционного материала приведены в таблице 3.

Расчетные данные, полученные в ходе исследований, показали высокую сходимость с модельными данными. Для оценки сходимости расчетных и измеренных значений КЛТР в трансверсальном направлении были использованы значения, измеренные перпендикулярно плоскости образца, чтобы нивелировать возможное влияние дезориентации волокон при изготовлении образца.

Таблица 3 – Свойства однонаправленного композиционного материала

Показатели	Однонаправленный слой композита на основе углеродного волокна K500 (содержание углеродного волокна 57%)					
	Т67		Т67+0,05 % ОУНТ немод.		Т67+1 % МУНТ мод.	
	Расчет	Измерение	Расчет	Измерение	Расчет	Измерение
КЛТР вдоль волокон, α_1 С ⁻¹	$-0,52 \times 10^{-6}$	$-1,19 \times 10^{-6} \pm 0,26 \cdot 10^{-6}$	$-0,49 \times 10^{-6}$	$-1,2 \times 10^{-6} \pm 0,21 \cdot 10^{-6}$	$-0,36 \times 10^{-6}$	$-1,10 \times 10^{-6} \pm 0,28 \cdot 10^{-6}$
Изменение показателя относительно композита с немодифицированным связующим, %	-		-0,38		7,85	
КЛТР поперек волокон в плоскости образца, α_2 С ⁻¹	-	$33,58 \times 10^{-6} \pm 1,61 \cdot 10^{-6}$	-	$26,57 \times 10^{-6} \pm 1,26 \cdot 10^{-6}$	-	$21,43 \times 10^{-6} \pm 0,19 \cdot 10^{-6}$
Изменение показателя относительно композита с немодифицированным связующим, %	-		20,85		36,17	
КЛТР поперек волокон α_3 С ⁻¹	$38,81 \times 10^{-6}$	$42,74 \times 10^{-6} \pm 1,25 \cdot 10^{-6}$	$35,82 \times 10^{-6}$	$36,08 \times 10^{-6} \pm 1,79 \cdot 10^{-6}$	$27,39 \times 10^{-6}$	$27,44 \times 10^{-6} \pm 1,14 \cdot 10^{-6}$
Изменение показателя относительно композита с немодифицированным связующим, %	-		15,56		35,8	

Было исследовано влияние углеродных нанотрубок на вязкоупругие свойства полимерных композиционных материалов. Для этого на первом этапе проводилось определение температуры стеклования образцов методом динамического механического анализа при различных частотах нагружения. На основе полученных данных построена зависимость натурального логарифма частоты нагружения от обратной температуры стеклования матрицы ПКМ, приведенная на рис. 9.

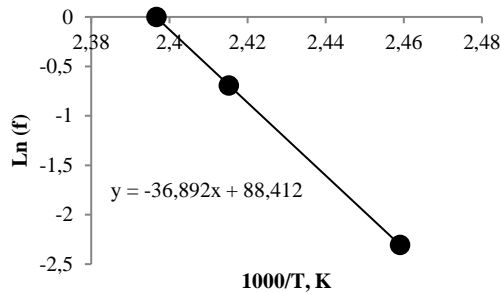


Рисунок 9 – Зависимость натурального логарифма частоты нагружения от обратной температуры стеклования матрицы ПКМ на основе немодифицированной эпоксидной системы Т67

Определим энергию активации через наклон зависимости логарифма частоты $\ln(f)$ от обратной температуры стеклования согласно уравнению 4.

$$E = -R \frac{d(\ln(f))}{d\left(\frac{1}{T_g}\right)} = -8,314 * (-36,892) = 306,7201 \quad (4)$$

Используя допущение о постоянстве энергии активации в исследуемом температурном диапазоне, возможен расчёт коэффициента сдвига согласно уравнению (5):

$$\log(a_T) = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \log e, \quad (5)$$

где T_{ref} и T – эталонная температура и температура исследования.

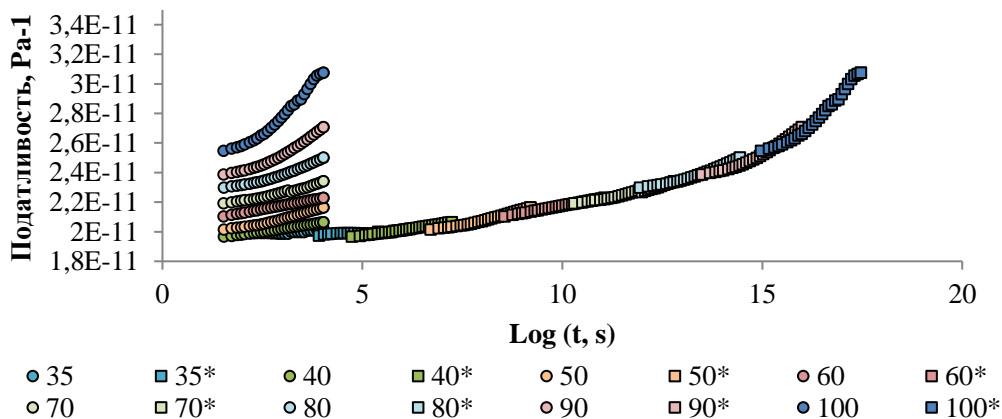


Рисунок 10 – Компоновка эталонной кривой податливости с помощью коэффициента сдвига при постоянной деформации композиционного материала на основе полимерной матрицы, содержащей 1%мас. МУНТ

Для создания кривых релаксации используем режим постоянной деформации, равной 0,3%. Образец нагружался в течение трех часов и затем восстанавливался в течение трех часов. Данный шаг режима измерения выполняется в изотермическом режиме с последующим нагревом на 10 °С и повторением цикла нагружения/восстановления. Измерения проводились в диапазоне от 30 до 100 °С. В качестве примера кривой податливости на рисунке 10 приведем кривую, полученную для композиционного материала на основе эпоксидного связующего, содержащей 1% масс. МУНТ.

Зависимость податливости J от логарифма времени опишем моделью:

$$J = \varepsilon * C_1 * e^{C_2 * \log(t) - \frac{C_3}{T}} \quad (6)$$

В таблице 4 приведем параметры модели зависимости податливости от логарифма времени.

Таблица 4 – Параметры модели, описывающей податливость полимерного композиционного материала при релаксации напряжений

Модификатор (количество)	C_1	C_2	C_3	R 25°C/50°C
МУНТ (1%мас.)	$3,666 * 10^{-10}$	0,0281	560,908	0,926/0,926
ОУНТ (0,05%мас.)	$3,199 * 10^{-10}$	0,0208	527,489	0,938/0,939
-	$2,240 * 10^{-10}$	0,0265	422,270	0,962/0,963

Далее была оценена зависимость остаточной деформации от времени нагружения для ПКМ на основе эпоксидной матрицы с различными модификаторами. С практической точки зрения процент восстановленной деформации более показательный параметр, поскольку по его величине возможно оценить срок хранения изделия до его отказа, а также определить наиболее подходящий материал для изготовления упруго-трансформируемых изделий. ПКМ на основе модифицированной полимерной матрицы с добавлением 0,05% ОУНТ позволяет снизить накопление остаточной деформации во время нагружения. Влияние модификаторов тем значительнее, чем больше время нагружения. При времени нагружения порядка 4 лет величина накопленной деформации для ПКМ на основе эпоксидного связующего с добавлением 0,05% ОУНТ уменьшилась более чем на 30 % по сравнению с образцами из ПКМ на основе немодифицированной полимерной матрицы.

Математическое моделирование влияния модификации углеродными нанотрубками на математическое ожидание СКО поверхности образцов ПКМ выполнено согласно модели прогнозирования формы образца асимметричного композиционного материала, предложенной Dano и Huert. Свойства элементарного слоя композиционного материала, использованные для аналитического расчета, представлены в таблице 5.

На основе приведенных данных были получены формы поверхности образцов для каждой комбинации ориентаций армирующих волокон. Математическое ожидание значения среднеквадратичного отклонения поверхностей образцов для немодифицированной матрицы составило 0,1418; для образцов на основе матрицы модифицированной ОУНТ – 0,1372; для образцов на основе матрицы модифицированной МУНТ – 0,119. Это соответствует снижению среднеквадратичного отклонения (СКО) на 3,24 % и 15,95 % при модификации одностенными и многостенными нанотрубками, соответственно. Также уменьшилась дисперсия выборки на 12,6 % в случае ОУНТ и на 26,6 % в случае МУНТ. Размер каждой выборки равен \bar{A}_{14}^3 , при максимальном угле дезориентации, равном 2 градусам.

Таблица 5 – Свойства элементарного слоя композиционного материала

Показатели	Однонаправленный слой композита на основе углеродного волокна IMS65 (содержание углеродного волокна 47%)		
	T67	T67+0,05 % УНТ немод.	T67+1 % МУНТ мод.
Модуль упругости вдоль волокон, E_1 ГПа	138,55	138,84	140,27
Модуль упругости поперек волокон, E_2 ГПа	11,96	12,25	13,68
Модуль сдвига, G_{12} ГПа	4,44	4,88	6,24
Коэффициент Пуассона, ν_{12}	0,279	0,273	0,251
КЛТР вдоль волокон, α_1 $^{\circ}\text{C}^{-1}$	$0,268 \times 10^{-6}$	$0,339 \times 10^{-6}$	$0,608 \times 10^{-6}$
КЛТР поперек волокон, α_2 $^{\circ}\text{C}^{-1}$	$48,57 \times 10^{-6}$	$44,83 \times 10^{-6}$	$34,19 \times 10^{-6}$

На рис. 11 изображены графики плотности распределения вероятностей для СКО смоделированной поверхности композитной пластины на основе немодифицированной и модифицированных эпоксидных связующих с учетом дезориентации волокон.

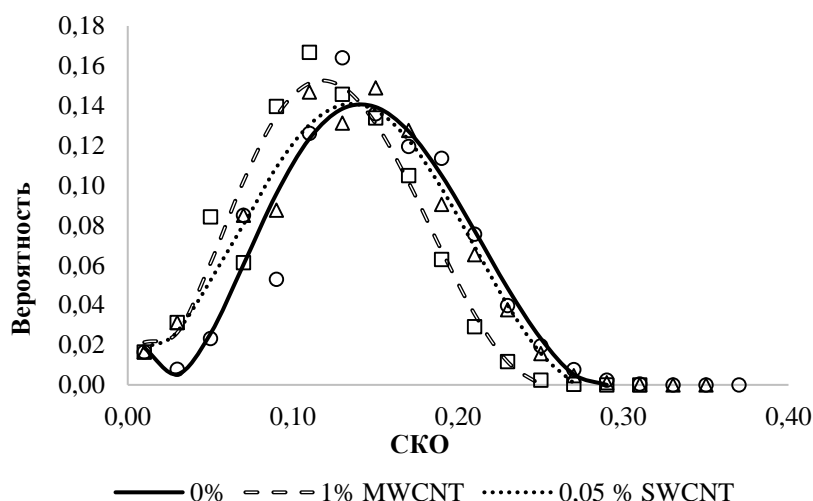


Рисунок 11 – График плотности распределения вероятностей

Далее на основе вышеописанных моделей построена зависимость точности поверхности композитной пластинки, выраженная через СКО от концентраций модификатора с учетом возможной дезориентации армирующих волокон. При построении зависимостей опирались на расчетные термоупругие характеристики модифицированных эпоксидных связующих и не учитывали снижение эффективности модификатора с ростом концентрации по отношению к КЛТР полимерной матрицы. Несмотря на это, с ростом концентрации модификатора его эффективность по увеличению точности поверхности образца, снижается.

На рис. 12 изображена зависимость f изменения СКО пластинки композитного материала от концентрации модификатора, производная f' по концентрации модификатора, зависимости изменения дисперсии выборки СКО ($\Delta \text{Var}(\text{RMS})$) и изменения расчетного КЛТР композитного материала поперек волокон ($\Delta \alpha_2$) от концентрации модификатора. На основании предоставленных данных можно сделать

вывод, что для снижения коробления и уменьшения дисперсии выборки нецелесообразно использовать концентрации модификатора выше 1 %.

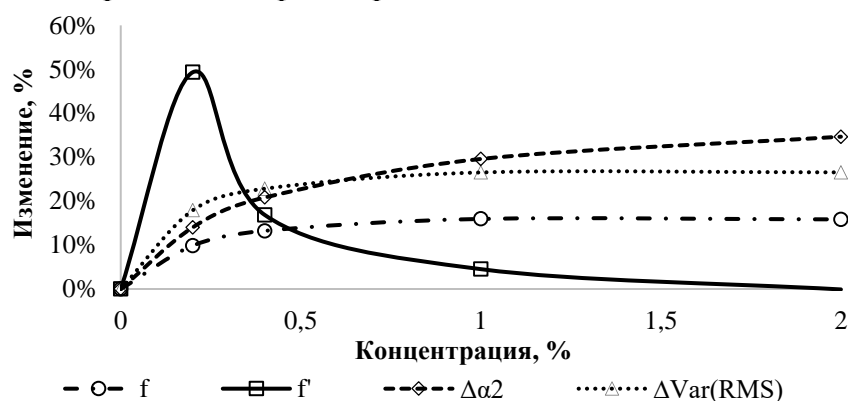


Рисунок 12 – График зависимости изменения показателей выборки СКО от концентрации МУНТ

Изготовлены серии образцов ПКМ со схемой армирования [0/60/-60] из равнопрочной ткани на основе углеродных волокон IMS65 и эпоксидного связующего T67 немодифицированной и с модификацией нативными УНТ. Результаты измерений геометрии образцов приведены в таблице 6. Изображение поверхности исследуемых образцов, полученное при помощи портативной координатно-измерительной машины Absolute Arm 7520 SE с внешним сканером CMS 108 с ПО Geomagic (Romer) приведено на рис. 13.

Таблица 6 – Результаты измерения геометрии образцов

Номер	СКО композитных пластин на основе немодифицированной матрицы, мм	СКО композитных пластин на основе модифицированной матрицы, мм
1	0,1638	0,1446
2	0,1333	0,1303
3	0,1684	0,1615
4	0,1657	0,0928
5	0,1704	0,1585
6	0,1767	0,0995
7	0,1672	0,1429
Среднее значение	0,1636	0,1328

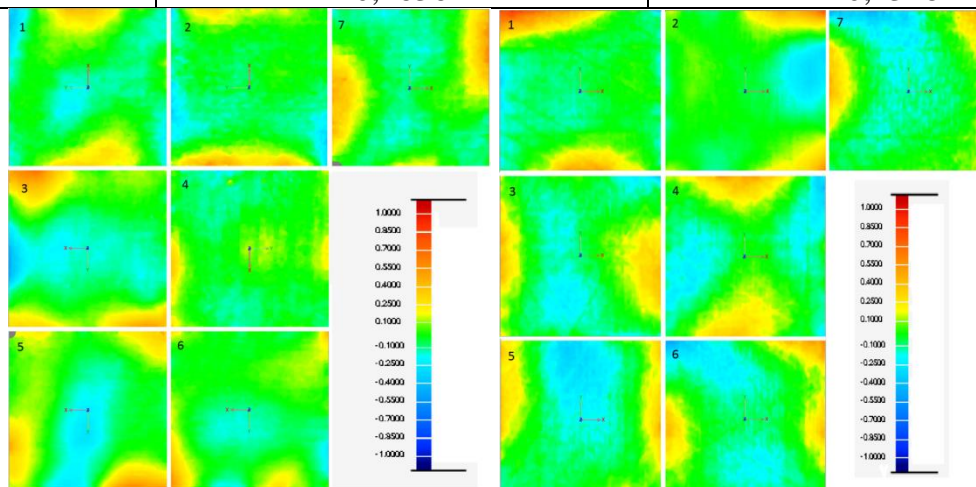


Рисунок 13 – Поверхность композитной пластины на основе модифицированной матрицы (+0,05 % ОУНТ, слева) и немодифицированной матрицы (справа)

Отмечена достаточно высокая степень сходимости экспериментальных данных с математическим ожиданием СКО, полученным расчетным путем. Измеренные значения входят в диапазон расчетных значений, который составляет для немодифицированной матрицы от $3,77 \times 10^{-8}$ мм до 0,3755 мм и для модифицированной матрицы $3,25 \times 10^{-8}$ мм до 0,3556 мм.

Заключение

Установлено влияние модификации полимерной матрицы углеродными нанотрубками на формостабильность изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов с учетом дезориентации армирующих волокон.

Разработана методика оценки влияния направленной модификации полимерной матрицы на формостабильность изделий из ПКМ, заключающаяся в возможности оценки увеличения точности геометрических параметров образцов нанокomпозиционного материала, снижение эксплуатационных свойств которых вызвано дезориентацией армирующих волокон. Использование данной методики позволяет оценить эффективность модификации непосредственно на целевой показатель и определить наиболее эффективные концентрации модификатора.

Показано, что модификация эпоксидных связующих углеродными нанотрубками увеличивает точность поверхности ПКМ и технологическую устойчивость схемы армирования, снижая зависимость СКО от отклонений углов армирования. Модификация полимерной матрицы приводит к снижению СКО на 3,24 % и 15,95 %, а также к уменьшению дисперсии выборки на 12,6 % и на 26,6 % при модификации ОУНТ и МУНТ соответственно.

Выявлены наиболее эффективные модификаторы и их концентрации в разрезе влияния на реологические и термомеханические свойства полимерной матрицы. Для нативных ОУНТ эффективной концентрацией является 0,05 %, которая обеспечивает снижение КЛТР полимерной матрицы на 9,7 % при увеличении вязкости до 0,83 Па·с. Для модифицированных МУНТ эффективной является концентрация в 1 %, обеспечивающая снижение КЛТР на 15,4 % и увеличение вязкости до 0,23 Па·с.

Исследована кинетика отверждения модифицированного и немодифицированного эпоксидного связующего. МУНТ продемонстрировали снижение влияния температуры отверждения на степень конверсии в 4,8 раза в исследуемом диапазоне температур. Использование многокритериальной оптимизации позволяет смоделировать циклы со сложным профилем температурного режима, снизив среднюю абсолютную масштабируемую ошибку более чем в 3 раза с 0,276 до 0,089.

Исследована химическая усадка эпоксидного связующего с различными модификаторами. Определено, что влияние модификатора на величину химической усадки происходит посредством влияния на степень конверсии. Величина объемной химической усадки составляет при полном цикле отверждения около 5 % вне зависимости от наличия модификатора. Модификация полимерной матрицы углеродными нанотрубками оказывает влияние на величину химической усадки эпоксидного связующего через изменение степени конверсии.

Изучено влияние модификации на свойства волокнистого полимерного нанокomпозиционного материала. КЛТР в трансверсальном направлении уменьшился на 15,56 % в случае использования нативных углеродных нанотрубок и на 35,8 % в случае модифицированных МУНТ. Показано, что наличие углеродных волокон увеличивает эффективность модификации полимерной матрицы углеродными нанотрубками.

Добавление 0,05 % ОУНТ позволяет снизить накопление остаточной деформации более чем на 30 % по сравнению с образцами композиционного материала на основе немодифицированной матрицы в условиях нагружения при постоянном уровне деформации.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования заключаются в развитии концептуальных представлений о влиянии направленного изменения свойств полимерного связующего на формостабильность конструкций из полимерных композиционных материалов, а также в масштабировании и в промышленной реализации полученных результатов.

Методы увеличения формостабильности изделий из полимерных композиционных материалов были успешно внедрены в ОА «Информационные спутниковые системы» имени академика М.Ф. Решетнева» (Акт об использовании результатов диссертационной работы Обверткина Ивана Владимировича в производственном процессе АО «Информационные спутниковые системы» имени академика М.Ф. Решетнева»).

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ

1. **Обверткин, И.В.** Влияние углеродных нанотрубок на вязкоупругие свойства полимерных композиционных материалов. / И.В. Обверткин, К.А. Пасечник, С.Ю. Воронина // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т.75. – №8. – С.18-25. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-75-8-18.

2. **Обверткин, И.В.** Моделирование кинетики отверждения эпоксидной матрицы волокнистого композиционного материала методами многокритериальной оптимизации / И. В. Обверткин, К. А. Пасечник, С. Ю. Воронина // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2022. – № 6(402). – С. 221-227. – DOI 10.47367/0021-3497_2022_6_221. – EDN НКІРАІ.

3. Pasechnik, K.A. Numerical and experimental study on CFRP structure optimization for coefficient of thermal expansion/ К.А. Pasechnik, **I.V. Obvertkin**, A.Y. Vlasov // PNRPU Mechanics Bulletin. – 2023. – No. 3. – P. 114-123. DOI 10.15593/perm.mech/2023.3.10.

4. **Obvertkin, I.V.** The potential of using SWCNTs, MWCNTs and CNFs capable of increasing the composite material dimensional and technological stability as modifiers of a polymer matrix/ I.V. Obvertkin, K.A. Pasechnik, A.Y. Vlasov // PNRPU Mechanics Bulletin. – 2021. – №4. – С. 98-110. DOI: 10.15593/perm.mech/2021.4.10

5. **Обверткин, И.В.** Исследование объемной химической усадки модифицированных эпоксидных смол / И.В. Обверткин, К.А. Пасечник, С.Ю. Воронина // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2022. – Т. – 12. №4. – С.113-117.

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021610752, Российская Федерация. Программа прогнозирования коробления композиционного материала: № 2020667738: заявл. 29.12.2020: опубл. 19.01.2021 / К.А. Пасечник, **И.В. Обверткин**, Н. В. Филенкова [и др.].

Публикации в материалах конференций

1. **Обверткин, И.В.** Размеростабильные гибридные композиционные материалы / И.В. Обверткин, К.А. Пасечник, А.Ю. Власов // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XVII Международной научно-практич.

конференции. Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2021. – С. 176.

2. **Обверткин, И.В.** Кинетика отверждения эпоксидных нанокompозитов / И.В. Обверткин, К.А. Пасечник // Решетневские чтения: Материалы XXV Международной научно-практической конференции, посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева. В 2-х частях, Красноярск: ФГБОУ ВО "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева", 2021. – С. 583-585.

3. Пасечник, К.А. Вычислительный анализ композитных слоистых структур с близким к нулю КЛТР с использованием алгоритмов PCA и NSGA-II / К.А. Пасечник, **И.В. Обверткин** // Решетневские чтения: Материалы XXV Международной научно-практической конференции, посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева. В 2-х частях Красноярск: ФГБОУ ВО "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева", 2021. – С. 612-614.

4. **Obvertkin, I.V.** Dimensional stability of hybrid composite materials / I.V. Obvertkin, К.А. Pasechnik // Молодежь. Общество. Современная наука, техника и инновации: Материалы XX Международной научной конференции бакалавров, магистров, аспирантов и молодых ученых: электрон. сб. Красноярск: ФГБОУ ВО "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева", 2021. – No 20. – С. 360-362.

5. Pasechnik, К.А. The influence of MWCNTs on the generation of carbon-based composite with a stable low coefficient of thermal expansion / К.А. Pasechnik, **I.V. Obvertkin** // Молодежь. Общество. Современная наука, техника и инновации: Материалы XX Международной научной конференции бакалавров, магистров, аспирантов и молодых ученых: электрон. сб. Красноярск: ФГБОУ ВО "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева", 2021. – No 20. – С. 366-369.

6. Обверткин, И.В. Создание размеростабильных конструкций из ПКМ на основе полимерных связующих, модифицированных углеродными нанотрубками / И. В. Обверткин, К. А. Пасечник // XXIV Туполевские чтения (школа молодых ученых): Материалы Международной молодёжной научной конференции. В 6-ти томах, – Казань: ИП Сагиева А.Р., 2019. – С. 73-75.

7. Технологические особенности изготовления антенных рефлекторов из полимерных композиционных материалов для наземных систем связи / А. Ю. Власов, К. А. Пасечник, И. В. Обверткин [и др.] // Решетневские чтения: Материалы XX Юбилейной международной научно-практич. конференции, посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева: в 2 ч. / Красноярск: ФГБОУ ВО "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева", 2016. – Ч. 1. – С. 258-260.