

Электронный научный журнал "Математическое моделирование, компьютерный и натурный эксперимент в естественных науках" <http://mathmod.esrae.ru/>

URL статьи: mathmod.esrae.ru/43-174

Ссылка для цитирования этой статьи:

Барулина М.А., Кондратов Д.В., Бекренев Н.В., Злобина И.В. Анализ исследований физической модификации полимерных композиционных материалов с применением СВЧ электромагнитного поля // Математическое моделирование, компьютерный и натурный эксперимент в естественных науках. 2023. №3

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-29-00526

УДК 21-039-419:620.22-419:537.868

DOI:10.24412/2541-9269-2023-3-26-34

АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЧ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

Барулина М.А.¹, Кондратов Д.В.², Бекренев Н.В.³, Злобина И.В.⁴

¹ Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратовская область, г. Саратов, Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, marina@barulina.ru

² Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Россия, Саратов, Институт проблем точной механики и управления Российской академии наук (ИПТМУ РАН), г. Саратов, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского kondratovdv@yandex.ru

³ Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Россия, г. Саратов, nikolaj.bekrenev@yandex.ru

⁴ Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Россия, г. Саратов, НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, irinka_7_@mail.ru

ANALYSIS OF STUDIES ON THE PHYSICAL MODIFICATION OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS USING A MICROWAVE ELECTROMAGNETIC FIELD

Barulina M.A.¹, Kondratov D.V.², Bekrenev N.V.³, Zlobina I.V.⁴

¹ Institute of Precision Mechanics and Control of the Russian Academy of Sciences, Saratov, Perm State National Research University, Perm, marina@barulina.ru

²Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Russia, Saratov, Institute of Precision Mechanics and Control of the Russian Academy of Sciences, Saratov, Russia; Saratov State University, Saratov, Russia, kondratovdv@yandex.ru

³Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Russia, Saratov, nikolaj.bekrenev@yandex.ru

⁴Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Russia, Saratov, NRC Kurchatov Institute, Moscow, irinka_7_@mail.ru

Аннотация. В современной технике получили широкое распространение армированные волокнами различной природы и тканями на их основе полимерные композиционные материалы. Одним из эффективных методов физической модификации является применение СВЧ электромагнитного поля. Исследование физической модификации полимерных композиционных материалов с применением СВЧ электромагнитного поля в настоящее время вызывает серьезный интерес. Статья посвящена обзору исследований физической модификации полимерных композиционных материалов с применением СВЧ электромагнитного поля.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, тепловые и волновые процессы, СВЧ электромагнитное поле.

Annotation. In modern technology, polymer composite materials reinforced with fibers of various natures and fabrics based on them have become widespread. One of the effective methods of physical modification is the use of a microwave electromagnetic field. The study of the physical modification of polymer composite materials using a microwave electromagnetic field is currently of serious interest. The article is devoted to a review of research into the physical modification of polymer composite materials using a microwave electromagnetic field.

Keywords: polymer composite materials, thermal and wave processes, microwave electromagnetic field.

В современной технике получили широкое распространение армированные волокнами различной природы и тканями на их основе полимерные композиционные материалы (ПКМ). Это обосновано их более высокими удельной прочностью и коррозионной стойкостью по сравнению с известными металлами и сплавами, а также однокомпонентными полимерами. Аналитиками прогнозируется рост объема потребления ПКМ с 12,3 млн. т. в 2020 г. до 14 млн. т. в 2024 г. При этом ПКМ на термореактивной матрице занимают примерно 2/3 от всего объема, что определяется лучшей смачиваемостью термореактивными смолами армирующих волокон и их повышенной термостойкостью, что особенно важно для конструкций, эксплуатирующихся в условиях экстремальных температур и градиентов (приполярные области, космическое пространство). В тоже время на работоспособность конструкций из ПКМ оказывают отрицательное влияние анизотропия, зависимость прочности и жесткости от направления действия эксплуатационных нагрузок, хрупкость,

пониженная ударная вязкость. Матрицы на основе термореактивного связующего подвержены необратимым деструктивным изменениям при достижении определенной температуры нагрева. Указанные недостатки устраняются конструкторскими и технологическими методами. Из известных технологических методов представляется целесообразным применение физической модификации ПКМ, которая, как правило, проводится на стадии отверждения связующего, что снижает полученные положительные эффекты в результате воздействия последующих операций обработки и сборки изделия. В процессе отверждения термореактивного связующего вследствие его усадки возникают пустоты в матрице и межфазном слое (МФС), а также остаточные напряжения, что резко снижает запас прочности конструкции [1-15].

Одним из эффективных методов физической модификации является применение СВЧ электромагнитного поля. При этом наибольший объем исследований российских и зарубежных ученых в данном направлении касается воздействия на исходные материалы: армирующие волокна и ткани, а также полимеры в жидком и вязком состоянии на стадии отверждения. Установлены закономерности выделившейся в объекте теплоты или распределения температуры от свойств материала, мощности и времени СВЧ воздействия. В тоже время связь данных характеристик с механическими свойствами конечного изделия окончательно не установлена. В настоящее время модели, позволяющие установить связь параметров механических свойств ПКМ, например, предела прочности, модуля упругости со свойствами материала, временем и режимами физического воздействия с учетом ограничений по температуре, влияющей на характеристики матрицы, в достаточной мере не проработаны. Не изучены закономерности распространения тепловых полей, возникших под действием СВЧ излучения в материале, содержащем диэлектрические и проводящие компоненты. Не ясен вклад теплового и волнового процессов в изменения структуры и физико-механических свойств материалов. Отсутствие соответствующих адекватных моделей не позволяет прогнозировать изменение свойств изделий в заданном направлении и разрабатывать серийные технологии их изготовления [16-21].

Известны результаты ряда исследований, свидетельствующие о положительном влиянии воздействия СВЧ электромагнитного поля на механические свойства полимеров и ПКМ в отвержденном состоянии [22-27]. Авторами проекта, в частности, экспериментально установлено увеличение прочностных свойств отвержденных угле- и стеклопластиков после воздействия на них в течение 1-2 минут СВЧ электромагнитного поля частотой 2450 МГц: растяжения - на (7-13)%, межслоевого сдвига – на (14-16)%, трехточечного изгиба – до 40% [28, 29]. Однако, к настоящему времени проведен лишь предварительный анализ возможных причин повышения ряда механических свойств ПКМ при воздействии на них в отвержденном состоянии СВЧ

электромагнитного поля, физические механизмы возникновения указанных эффектов окончательно не выявлены и не проанализированы.

При поглощении электромагнитной энергии диэлектрическими материалами в них возникают объемные источники энергии, обусловленные поляризационными процессами. В диэлектрических средах главную роль играет диэлектрическая поляризация (атомная, электронная, ориентационная и структурная). Ориентационная поляризация вызывается перераспределением зарядов в полярных молекулах или других молекулах, обладающих дипольным моментом в веществе. Данный вид поляризации оказывает наиболее существенное влияние на процесс СВЧ нагрева, так как время релаксации ориентационной поляризации равно периоду колебаний СВЧ диапазона. Если вещество содержит полярные молекулы, то они будут ориентироваться по линиям электрической составляющей поля и переориентироваться при его колебаниях. Колебания диполей (полярных молекул) приводит к внутреннему трению и выделению теплоты, величина которого зависит от диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. СВЧ диэлектрический нагрев, в отличие от конвекционного или лучистого является объемным. При этом процессом не затрагиваются неполярные молекулы [16-21].

При отверждении термореактивного (например – эпоксидного) связующего в процессе формирования композиционных материалов вследствие различных коэффициентов термического расширения матрицы и наполнителя происходит усадка, приводящая к возникновению остаточных внутренних напряжений и образованию пустот в области контакта «матрица-волокно», что уменьшает связанность компонентов и ухудшает перераспределение внешней нагрузки между волокнами наполнителя в ПКМ [30, 31].

Особенностью термореактивной матрицы в ПКМ является необратимый характер изменений в ней при повторном нагревании, что определяет повышенную температурную стойкость данных материалов по сравнению с ПКМ на термопластичной матрице. При значительном нагреве до определенных для каждого типа связующего значений температур возможна деструкция и повреждение конструкции. В тоже время известно [32], что при нагреве отвержденной эпоксидной матрицы до температуры порядка 500С, повышается ее пластичность без деструктивных изменений, а минимальная плотность достигается при температуре 800С.

На основе данного анализа физико-химических свойств компонентов ПКМ на термореактивной матрице и известных эффектов, сопровождающих воздействие СВЧ электромагнитного поля на диэлектрические материалы, может быть предложена следующая гипотеза о механизме процессов в отвержденной структуре ПКМ под воздействием СВЧ электромагнитного поля, которые могут способствовать повышению их механических свойств в составе конечного изделия, заключающемся в увеличении количества областей контактного взаимодействия «матрица-волокно», за счет которого повышается связанность

армирующих структур и улучшается перераспределение нагрузки в изделии. Как предполагают авторы, указанные изменения микроструктуры, а также выявленные изменения фазового состава и адгезионного взаимодействия в МФС, приводящие к повышению прочностных характеристик опытных образцов, определяются изменением состояния матричного материала вследствие его СВЧ диэлектрического нагрева, что облегчает конформационные повороты звеньев макромолекул вследствие стимулированных СВЧ полем волновых процессов. После прекращения действия поля и доотверждения в МФС сохраняется новая перестроенная структура. Данное предположение подтверждено экспериментами по определению температуры компонентов ПКМ, помещенных в СВЧ электромагнитное поле с различной плотностью потока энергии.

Установлено, что воздействие СВЧ электромагнитного поля с плотностью потока энергии $(45-50) \times 10^4$, $(17-18) \times 10^4$, $(10-12) \times 10^4$ мкВт/см² в течение 120 с приводит к нагреву углеткани от исходной температуры 250С до $(87-42)0С$, стеклоткани – до $(40-27)0С$ в зависимости от плотности потока энергии. Эпоксидная матрица нагревается при аналогичных условиях воздействия до $(54-40)0С$. Большая интенсивность нагрева углеткани определяется скин-эффектом в проводящих углеродных волокнах [33]. Анализ показывает, что при воздействии на ПКМ СВЧ электромагнитного поля с определенной плотностью потока энергии в зависимости от свойств компонентов матрица и армирующий компонент нагреваются при определенных условиях до значений температур, при которых согласно данным [32] возможно размягчение и повышение пластичности матричного материала. При этом остается не ясным вклад теплового и колебательного (волнового) факторов в возникновение и проявление указанных явлений, особенно с учетом того, что лучистый и любой другой нагрев материалов также сопровождаются колебаниями элементов их структуры.

При этом требуется получение конкретных результатов и положительных эффектов в дальнейших исследованиях направленных на:

1. Создании базы новых знаний о закономерностях и механизмах формирования равнопрочной структуры армированных тканями ПКМ, изначально неоднородной по составу, тепло- электрофизическим и физико-механическим свойствам компонентов, под СВЧ воздействием при различной плотности потока энергии с учетом масштабного фактора.

2. Описании и научном анализе явлений, сопровождающих процессы самоорганизации структурных образований в контактной области «матрица-волокно» с учетом вклада в данные процессы строения волокон и их взаимодействия с СВЧ электромагнитным полем, что позволит расширить область применения СВЧ технологии и создаст предпосылки для развития теории взаимодействия сверхвысокочастотных волновых процессов с неоднородными материалами, армированными мало- и высокоупругими волокнами, в том числе, как диэлектрическими, так и обладающими скин-эффектом.

3. Раскрытии механизмов, приводящих к существенному улучшению свойств ПКМ, демпфирующих воздействие ударных нагрузок и сглаживающих действие температурных градиентов, с измененной в СВЧ электромагнитном поле структурой, что позволит с высокой достоверностью прогнозировать улучшение функциональных характеристик данных материалов на стадии конструирования изделий и проектирования технологических процессов изготовления и позволит расширить диапазон применяемых армирующих и матричных материалов, а также позволит варьировать коэффициентами заполнения и обеспечит исходными данными уточненные математические модели ПКМ, позволяющих выполнить многопараметрическую оптимизацию по критериям динамической прочности, эрозионной стойкости, стойкости к термоциклированию.

4. Раскрытии физической сущности влияния характера распределения в структуре материала армирующих компонентов (волокна и ткани с разной схемой плетения, с разной схемой армирования и различным коэффициентом заполнения) и их ориентации относительно E и H составляющих СВЧ электромагнитной волны на степень их отражения и поглощения, позволяющей установить закономерности формирования требуемого сочетания технологических, прочностных и эксплуатационных свойств с учетом стойкости к внешним негативным факторам.

5. Установлении корреляционных зависимостей «прочность и долговечность ПКМ механические и теплофизические свойства – состав – структура – энергетические параметры СВЧ воздействия – значения и длительность воздействия экстремальных внешних факторов», позволяющих обосновать методологию применения СВЧ модифицирования отвержденных изделий из ПКМ для объектов, эксплуатирующихся в экстремальных условиях.

Полученные знания могут быть использованы при обосновании новых подходов к созданию технологий изготовления высокопрочных изделий из перспективных полимерных композиционных материалов с оптимальными и распределенными по определенному закону в объеме механическими, тепло- и электрофизическими характеристиками.

Создание единой методологии технологического управления формированием требуемых характеристик материалов путем электромагнитного воздействия на готовый объект без нарушения существующего технологического цикла и изменения схемы плетения армирующих тканей позволит осуществлять проектирование оптимальных серийных технологических маршрутов с минимальной себестоимостью и высоким качеством продукции, решающей задачу импортозамещения особенно в стратегически важных производствах, направленных на обеспечение безопасности страны и повышение конкурентоспособности изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-29-00526

Список использованных источников

1. Кошкин Р.П. Основные направления развития и совершенствования беспилотных авиационных систем: <http://spmagazine.ru/420>,
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520-530.
3. Ким С. Сырье → композиты → углеволокно // The Chemical Journal, октябрь 2014. - С. 64-73.
4. Садовская Т.Г. Проблемы и перспективы реализации политики импортозамещения при формировании производственной кооперации по применению композиционных материалов в отечественном гражданском авиастроении на примере ОАО «Объединенная авиастроительная корпорация» / Т.Г. Садовская, Е.А. Лукина // Инженерный журнал: наука и инновации. 2014. Вып. 11. С. 1-12. URL: <http://engjournal.ru/catalog/indust/hidden/1221.html>
5. Мировой рынок углеродного волокна <https://мниап.рф/analytics/Mirovoj-rynok-uglerodnogo-volokna//>.
6. Дориомедов М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6-7(89). С. 29-37.
7. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 822 с.
8. Гуняев Г.М., Кривонос В.В., Румянцев А.Ф. и др. Полимерные композиционные материалы в конструкциях летательных аппаратов // Конверсия и машиностроение. № 4. 2004. URL: <http://viam.ru/public>
9. Brinkmann S., et al. International Plastics Handbook the Resource for Plastics Engineers. Ed. Hanser, 2006. 920 p.
10. Karbhari V.M. Structural characterization of fiber-reinforced composite short - and medium - span bridge systems / V.M. Karbhari et al. // ECCM-8 European conference on composite materials «Science, technologies and applications». 1998. Vol. 2. P. 35-42.
11. Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V. Nanocomposite Science and Technology. WILEY-VCH Verlag, 2003.
12. Fertig S., Kenik† D.J. Predicting Composite Fatigue Life Using Constituent-Level Physics Ray // 52nd AIAA ASME ASCE AHS ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference. Denver, Colorado, 2011. P. 1-11.
13. Razali N., Sultan M.T.H., Mustapha F., Yidris N., Ishak M.R. Impact Damage on Composite Structures - A Review // The International Journal Of Engineering And Science (IJES). 2014. Vol. 3. Iss. 7. P. 8-20.
14. Serge Abrate Impact Ingeneering of Composite Structures. – SpringerWienNewYork. - 2011. p.p.409

15. Impact Ingeneering of Composite Structures /Editor: S. Abrate. Springer. New York, 2011. 409 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0523-8>
16. Архангельский Ю. С. Справочная книга по СВЧ-электротермии: справочник / Ю. С. Архангельский. Саратов: Научная книга, 2011. 560 с.
17. Коломейцев В.А., Кузьмин Ю.А., Никуйко Д.Н., Семенов А.Э. Экспериментальные исследования уровня неравномерности нагрева диэлектрических материалов и поглощенной мощности в СВЧ устройствах резонаторного типа // Электромагнитные волны и электронные системы. 2013. Т. 18. № 12. С. 25-31.
18. Калганова С.Г. Электротехнология нетепловой модификации полимерных материалов в СВЧ электромагнитном поле. Дис....доктора тех.н. Саратов: Саратов. гос. тех. ун-т, 2009.
19. Studentsov V.N., Pyataev I.V. Effect of vibration in Processes of structure Formation in Polymers // Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. Vol. 87. №3. P. 352-354.
20. Microwave processing of materials / National Materials Advisory Board. Washington : National Academy Press, 1994. 150 p.
21. Thuery J. Microwave: industrial, scientific, and medical applications. Boston: Artech House Publishers, 1992. 475 p.
22. Singh I., Bajpaia P.K., Malika D., Sharma A.K., Kumara P. Inderdeep Singh Feasibility study on microwave joining of 'green' composites // Akademeia. 2011. Vol. 1. No.1. P. 1-6.
23. Menéndez J.A., Arenillas A., Fidalgo B., Fernández Y., Zubizarreta L., Calvo E.G., Bermúdez J.M. Microwave heating processes involving carbon materials // Fuel Processing Technology. 2010. Vol. 91. No.1. P. 1-34.
24. Wang Y., Wang L., Wu H. Enhanced Microwave Absorption Properties of α -Fe₂O₃-Filled Ordered Mesoporous Carbon Nanorods // Materials. 2013. Vol. 6. P. 1520-1529. <https://doi.org/10.3390/ma6041520>
25. Kim T., Lee J., Lee K.-H. Microwave heating of carbon-based solid materials // Carbon Letters. 2014. Vol. 15. No. 1. P. 15-24.
26. Bradshaw S.M., Van Wyk E.J., De Swardt J.B. Microwave heating principles and the application to the regeneration of granular activated carbon // The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy. 1998. Vol. 98. No. 4. p. 201-210. https://hdl.handle.net/10520/AJA0038223X_2483
27. Kwak M. Microwave Curing of Carbon-Epoxy Composites: Process Development and Material Evaluation. Imperial College London Department of Aeronautics. A thesis submitted to Imperial College London for the degree of Doctor of Philosophy. 2016. 150 P.
28. Zlobina I.V., Bekrenev N. V. The influence of electromagnatic field microwave on physical and mechanical characteristics of CFRP (carbon fiber

-
- reinforced polymer) structural // Solid State Phenomena. 2016. Vol. 87. P. 101-106.
29. Zlobina I.V. The effect of processing in a SHF electromagnetic field on the parameters of vibro-wave processes generated by the impact of a solid body in cured polymer composite materials under influence of climate factors // Journal of Physics: Conference Series: Engineering and Innovative Technologies. 2020. Vol. 1515. Art. No. 42045. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1515/4/042045>
30. Гаврилов М.А. Особо плотные эпоксидные композиты на основе отходов производства. Пенза: ПГУАС, 2014. 132с.
31. Влияние химической усадки связующего в процессе отверждения на образование остаточных напряжений в цилиндрических оболочках из композита / Ю.В. Василевич и др. // Теоретическая и прикладная механика : международный научно-технический сборник. Вып. 31. 2016. С. 67-72.
32. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители / Л. Мошинский. – Тель-Авив: Аркадия-Пресс. ЛТД., 1995. 371 с.
33. Злобина И.В. Теоретико-экспериментальное исследование влияния изменений параметров межфазной зоны отвержденного полимерного композиционного материала под действием микроволнового излучения на его прочностные характеристики / Злобина И.В., Бодягина К.С., Павлов С.П. и др. // Вестник Чувашского государственного педагогического университета им. И.Я. Яковлева. Серия: Механика предельного состояния. 2018. № 4 (38). С. 34-48..