

Применение расчетного метода особенно важно при использовании в производстве волокон горных пород, необходимый уровень вязкости у расплавов которых достигается при температурах выше 1450 °С, а экспериментальное определение ее вызывает технические трудности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Махова М.Ф., Джигирис Д.Д., Горбачев Г.Ф., Бачило Т.М. Исследование основных свойств расплавов горных пород // Базальтоволокнистые композиционные материалы и конструкции. – Киев, 1980. – С. 37-54.
2. Каминскас А.Ю. Химия и технология минерального волокна // Российский химический журнал. – 2003. – Том XLVII. – № 4. – С. 32-38.
3. Кутолин С.А., Кутолин В.А. Структурно-теплофизическая теория вязкости магматических расплавов / Препринт № 15. – Новосибирск.: Изд-во ИГ СО АН СССР. – 1988. – 32 с.
4. Andrade E.M. Theory of Viscosity of Liquids // *Phyl. Mag.* – 1934. – V. 17. – P. 497.
5. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – М.: Изд-во АН СССР, 1975. – 592 с.
6. Маракушев А.А. Петрогенезис и рудообразование. М.: Наука, 1979. – 261 с.
7. Персиков Э.С. Вязкость магматических расплавов. – М.: Наука, 1984. – 158 с.

## РАЗРАБОТКА ТЕПЛО- И ВОДОСТОЙКОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКА

О.С. Татаринцева, Н.Н. Ходакова, С.Г. Ильясов

*Разработано связующее на основе азотсодержащей эпоксидной смолы, обеспечивающее работоспособность полимерного композиционного материала в условиях 100 %-й влажности при температуре 150 °С.*

В качестве связующих для стеклопластиков наибольшее распространение получили реактопласты, которые при отверждении образуют трехмерную сетчатую структуру, характеризующуюся хорошими механическими и теплофизическими свойствами. Проведенный литературный поиск компонентов связующего для создания базальтопластика, предназначенного для работы в условиях 100 %-й влажности при температуре 150 °С и давлении 1,6 МПа, показал, что широко используемые в производстве полимерных композитов связующие на основе ненасыщенных сложных эфиров, фенолоформальдегидных, кремнийорганических, полиимидных и фурановых смол [1-8], обеспечивая пластику высокую теплостойкость, не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к технологическим характеристикам, трудно перерабатываются и, зачастую, требуют создания внутреннего избыточного давления при отверждении для удаления продуктов реакции и остатков растворителей. Используются эти реактопласты в основном для изготовления прессованных изделий.

Традиционным материалом для намоточных изделий с высокой прочностью и малой массой являются связующие на основе эпоксидиановых смол. В первую очередь, к ним следует отнести связующие ЭДИ и ЭХДИ, обладающие необходимыми для намотки технологическими свойствами, обеспечивающие высокие прочностные характеристики изделий и температуру эксплуатации 90 и 120 °С, соответственно. Повысить температуру применения композитов с использованием этих связующих не представлялось возможным, поэтому нами были предприняты попытки создания теплостойкого связующего (ТС) на основе синтезированной азотсодержащей эпоксидной смолы.

В целях обеспечения высоких технических параметров намоточных изделий разрабатываемое связующее должно обладать реологическими и механическими характеристиками на уровне ЭДИ и ЭХДИ. При этом, в соответствии с требованиями, предъявляемыми к композиционным изделиям, предназначенным для эксплуатации в условиях повышенной влажности и температуры, оно должно иметь высокую гидролитическую

стойкость и теплостойкость не ниже 150 °С, поэтому в работе значительное внимание уделено изучению именно этих параметров связующих и полимерных композиций на их основе.

Для оценки теплостойкости эпоксидных композиций был выбран метод ее определения по Мартенсу, сущность которого заключается в измерении температуры, при которой образец, нагреваемый с постоянной скоростью и находящийся под действием посто-

янного изгибающего момента, деформируется на заданную величину. В результате рецептурных проработок с использованием различного вида отвердителей (алифатические и ароматические амины, ангидриды кислот, смолы) и ускорителей (третичные амины, кислоты Льюиса, фенольные основания Миниха) выбран состав связующего, основные технические характеристики которого (таблица 1) наиболее полно отвечают требуемым.

Таблица 1

Основные технические характеристики эпоксидных связующих

Марка связующего	Условная вязкость при температуре		Время желатинизации при 120 °С, мин	Жизнеспособность при температуре		Теплостойкость, °С	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %
	t, °С	μ, с		t, °С	τ, ч			
ЭДИ	38	35	8,0	50	3,5	94	49,1±3,2	2,9±0,2
ЭХДИ	38	36	7,0	60	3,5	126	56,7±0,7	2,6±0,1
ЭХДИ*	38	128	5,0	60	2,0	140	64,7±0,6	2,2±0,1
- " -	60	28	-	-	-	-	-	-
ТС**	15	70	7,4	30	3,5	156	52,5±2,8	3,2±0,6
- " -	20	38	-	15	72	-	-	-
- " -	25	31	-	-	-	-	-	-
- " -	30	23	-	-	-	-	-	-
ТС	30	36	6,6	30	3,0	152	57,4±0,8	2,8±0,1

Примечание. \*, \*\* – Связующие приготовлены без пластификатора и ускорителя, соответственно

Имея реологические свойства и прочностные характеристики на уровне связующих ЭДИ и ЭХДИ, разработанное связующее ТС превосходит их по теплостойкости и условной вязкости (времени истечения жидкости через сопло вискозиметра ВЗ-1), необходимый уровень которой достигается при комнатной температуре, что позволяет снизить энергозатраты.

Азотсодержащая эпоксидная смола (АЭС-1).....100 масс. ч.  
Изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА).....120...150 масс. ч.  
Триметиламинометилфенол (УП 606/2).....0,1...0,5 масс. ч.

Несмотря на довольно высокую теплостойкость, большим недостатком связующего ЭХДИ является хрупкость (высокая прочность при низкой деформативности), поэтому во избежание растрескивания изделий при отверждении в состав связующего вводят пластификаторы, чаще всего, эпоксидную смолу ДЭГ-1 в количестве 10 % от содержания смолы ЭХД. Однако проведенные исследования показали, что присутствие пластификатора понижает теплостойкость связующего на 10...15 %.

Известно, что наличие в рецептуре связующего ускорителей, модификаторов и рас-

творителей также отрицательно сказывается на теплостойкости, химической и гидролитической устойчивости, в связи с чем содержание их в композициях должно быть минимальным. Экспериментальные данные, полученные в ходе изучения влияния содержания отвердителя на скорость отверждения, показали, что в диапазоне 120 ...150 масс. ч. ИМТГФА обеспечивает достаточно высокую скорость отверждения без применения ускорителя УП 606/2, поэтому необходимость введения последнего в рецептуру связующего отпала. Зависимость теплостойкости композиций от содержания ИМТГФА имеет четко выраженный экстремальный характер (рисунок 1).

Максимальная теплостойкость обеспечивается для связующих ТС и ЭХДИ при содержании отвердителя, равном 130 и 140 масс. ч., соответственно, поэтому для исследований использовали композиции, в которых концентрация ИМТГФА не выходила за эти пределы.

Для определения термической стабильности связующих был применен метод дифференциального термического анализа, который проводили на установке Du-Pont 1090 в диапазоне температур от 20 до 500 °С. Навеску образца помещали в герметично закры

тый контейнер и нагревали со скоростью 10 град/мин.

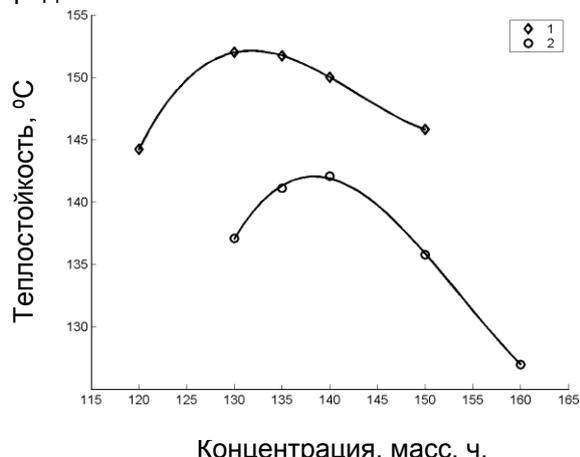


Рисунок 1. Зависимость теплостойкости эпоксидных композиций от содержания ИМТГФА: 1 – связующее ТС; 2 – связующее ЭДИ

На термограмме связующего ЭДИ (рисунок 2) экзотермический эффект разложения проявляется при  $t_{нач} = 400$  °С. Отклонение от базисной линии, характеризующее начало химических процессов деструкции связующего, отмечено при температуре 220 °С. У отвержденного связующего ТС экзотермический эффект разложения отмечен при  $t_{нач} = 351$  °С, а деструкция его начинается в сравнении с ЭДИ при более высокой температуре (260 °С).

Таким образом, в результате исследования эпоксидных связующих ЭДИ и ТС термogrавиметрическим методом установлено, что

эти композиции в диапазоне температур от 20 до 250 °С являются термически стабильными.

В целях проверки сохранения теплоустойчивости связующих в полимерных композициях, армированных волокнами, исследовано влияние температуры на прочностные свойства стеклопластиков, изготовленных с применением различных эпоксидных связующих. Оценку проводили по модулю упругости на сжатие кольцевых образцов, вырезанных из стеклопластиковых труб, изготовленных методом косослойной продольно-поперечной намотки. Образцы испытывали в изотермических условиях при температуре от 20 до 200 °С на разрывной машине Р-5, оснащенной термокамерой фирмы «Instron». Длительность термостатирования при каждой температуре составляла не менее 1 ч. Сосредоточенную нагрузку прилагали к диаметрально расположенным точкам на образце. В процессе эксперимента непрерывно регистрировали температуру, усилие при нагружении и изменение диаметрального размера. Модуль упругости в тангенциальном направлении  $E_0$  рассчитывали по формуле:

$$E_0 = 0,149 Pr^3/2Jy,$$

где  $P$  – усилие при нагружении, кгс;  $r$  – среднее значение радиуса исследуемого образца, мм;  $y$  – изменение диаметрального размера образца, мм;  $J = bh^3/12$  – момент инерции (здесь  $b$  и  $h$  – ширина и толщина кольца, мм).

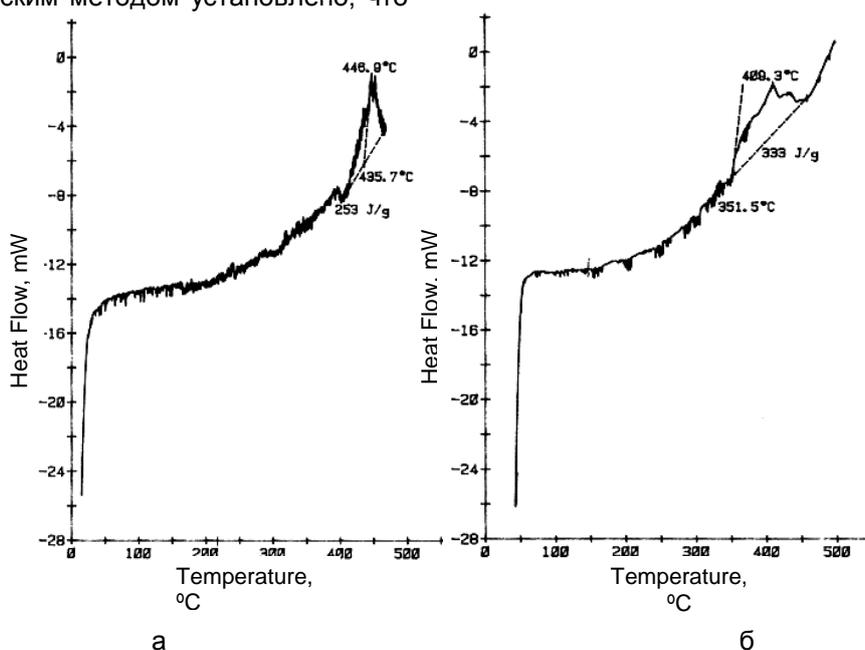


Рисунок 2. Термограммы отвержденных связующих ЭДИ (а) и ТС (б)

Температурные зависимости модуля упругости стеклопластиковых труб, изготовленных на различных связующих, приведены на рисунке 3 в виде диаграммы, из которой видно, что только на связующем ТС сохраняется

высокий уровень модуля упругости пластика до температуры 155 °С, тогда как на связующих ЭХДИ и ЭДИ падение модуля составляет 45 и 70 %, соответственно.

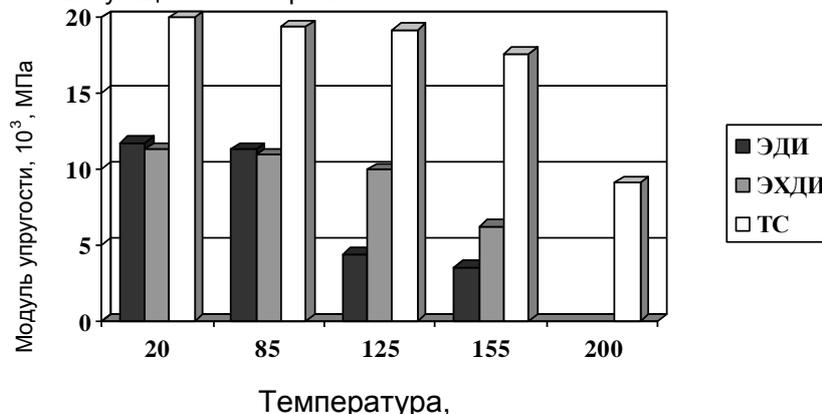


Рисунок 3. Температурная зависимость модуля упругости стеклопластиковых труб при нагружении кольцевых образцов на сжатие

Исследование кинетики влагопоглощения проводили на образцах отвержденных связующих ТС и ЭДИ, а также базальтопластиков на их основе при температурах 25, 60 и 80 °С. Из кинетических кривых относительного изменения массы образцов со временем (рисунок 4) видно, что влагопоглощение свя-

зующего ТС ниже по сравнению со связующим ЭДИ. При этом на образцах связующего ЭДИ после испытаний обнаружены овальные каверны довольно значительных размеров и поверхностные трещины, тогда как нарушения целостности образцов на связующем ТС не наблюдалось.

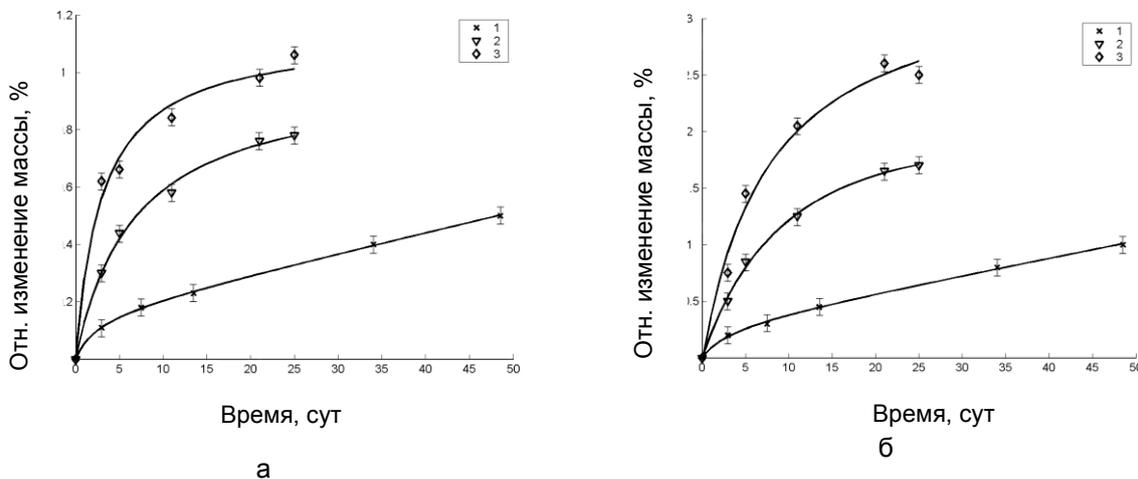


Рисунок 4. Кинетика влагопоглощения образцов связующего ТС (а) и ЭДИ (б) при температуре: 1 – 25 °С; 2 – 60 °С; 3 – 80 °С

Определение коэффициента диффузии влаги в базальтопластиках проводили расчетно-экспериментальным методом, основанным на использовании начальных значений влагопоглощения. При этом предполагалось, что между исследуемым материалом и влагой отсутствует какое-либо химическое взаимодействие. Тогда процесс диффузии влаги можно описать уравнением:

$$dC/d\tau = D\Delta C, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация воды;  $\tau$  – время увлажнения;  $D$  – коэффициент диффузии влаги;  $\Delta$  – оператор Лапласа.

После ряда подстановок и преобразований решение уравнения (1) имеет вид:

$$Q/Q^\infty = 1 - 8/\pi^2 \exp(-\pi^2 D \tau / 4d^2) \quad (2)$$

Здесь  $Q$ ,  $Q^\infty$  – текущее и предельное значение влагосодержания;  $d$  – половина толщины образца.

## РАЗРАБОТКА ТЕПЛО- И ВОДОСТОЙКОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКА

Пользуясь уравнением (2), определили коэффициенты диффузии влаги и предельное значение влагосодержания для образцов из базальтопластиков на основе связующих ТС и ЭДИ при заданных температурах (таблица 2), а поскольку логарифмическая зави-

симость коэффициента диффузии от обратной температуры имеет линейный характер (рисунок 5), представилось возможным спрогнозировать их для БП при температуре 150 °С:  $D_{ТС} = 1 \cdot 10^{-6}$  и  $D_{ЭДИ} = 1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с.

Таблица 2

Наименование показателя	Значение показателя при температуре, °С					
	ТС			ЭДИ		
	25	60	80	25	60	80
Коэффициент диффузии, см <sup>2</sup> /с	$0,9 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$12 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$50 \cdot 10^{-8}$
Предельное влагосодержание, %	0,35	1,15	1,20	1,60	1,70	2,20

In D

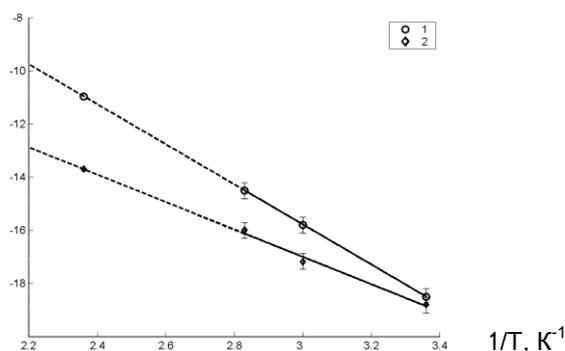


Рисунок 5. Температурная зависимость коэффициента диффузии влаги для базальтопластиков на основе связующих ТС (1) и ЭДИ (2)

Полученные результаты показывают значительное преимущество связующего ТС перед ЭДИ по водостойкости.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адлова Н.А. и др. Полиимиды - новый класс термостойких полимеров. - Л.: Наука, 1968. - 74 с.
2. Михайлин Ю.А. Технологические и эксплуатационные свойства полиимидных связующих, препрегов и имидопластов // Пластические массы. - 1984. - № 3. - С. 31-33.
3. Соболевский М.В. и др. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. - М.: Химия, 1975.
4. Термопласты конструкционного назначе-

ния / Под ред. Тростянской Е.Б. - М.: Химия, 1975. - 72 с.

5. Соколинская М.А., Горобинская В.Д., Тростянская В.Д., Новикова О.Д. Композиционные материалы на основе базальтовых волокон и их применение в народном хозяйстве // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве. - Ташкент, 1983. - С. 103-104.
6. Шитиков В.К., Колоскова Г.Н., Сергеев В.А. и др. Фенолокремнийорганические связующие и композиционные материалы на их основе // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве. - Ташкент, 1983. - С. 167-168.
7. Киреев В.В., Рыбалко В.П., Савин В.А. и др. Новые термостойкие кремнийорганические связующие // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве. - Ташкент, 1983. - С. 132-133.
8. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Аббаев Г.У. и др. Связующие на основе продуктов гидросилирования ненасыщенных фенолов // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве. - Ташкент, 1983. - С. 175-176.