

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТУРЫ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕКЛО- И БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВОЙ АРМАТУРЫ

О.С. Татаринцева, В.В. Самойленко, Д.Е. Зимин

Представлены результаты экспериментальных исследований по оптимизации рецептуры эпоксидного связующего для изготовления изделий из стекло- и базальтопластика. Показано, что зависимость теплостойкости связующего от содержания отвердителя носит экстремальный характер, а прочность при его увеличении повышается. При этом жизнеспособность композиций остается на уровне, позволяющем перерабатывать композиции в изделия методом пултрузии.

Ключевые слова: стеклопластиковая арматура, базальтопластик, эпоксидное связующее, теплостойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят применение в различных отраслях народного хозяйства. Среди номенклатурного перечня изделий из ПКМ особое место занимает стеклопластиковая арматура, обладающая повышенной прочностью в осевом направлении, низким коэффициентом теплопроводности, высокой электрической прочностью, малой удельной массой. Уникальное сочетание перечисленных и других свойств открыло широкие возможности для использования изделий этого класса в качестве силовых и армирующих элементов в оптико-волоконных кабелях [1, 2], анкерных креплениях [3], насосных штангах для нефтедобывающей промышленности [4], гибких связях утепленных трехслойных панелей и стен [5, 6]. Хорошая электроизолирующая способность наряду с высокой механической прочностью, коррозионной стойкостью и низкой плотностью сделали стеклопластиковые стержни привлекательным материалом для производства полимерных изоляторов [7, 8]. Аналогичными эксплуатационными свойствами обладает базальтопластиковая арматура [9]. Однако следует отметить, что используемые при ее изготовлении в качестве армирующего материала базальтовые непрерывные волокна превосходят стеклянные по ряду показателей: термо- и химической стойкости, модулю упругости и др., что делает привлекательным применение их в производстве композиционных материалов со специальными функциональными свойствами.

Все приведенные выше виды изделий изготавливают методом пултрузии с использованием в основном эпоксидных связующих, при-

званных обеспечить монолитность изделий и заданные характеристики. Следовательно, оптимизация рецептуры связующего по технологическим и физико-механическим параметрам, безусловно, является актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на композиции, включающей эпоксидиановую смолу ЭД-20, отвердитель – изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА), ускоритель – 2,4,6 трис(диметиламинометил)фенол (УП 606/2). Соотношение смола/отвердитель варьировалось в интервале 100/65 – 100/95 масс. ч. при двух концентрациях ускорителя.

Свойства отвержденных эпоксидных смол в значительной степени обусловлены структурой пространственной сетки полимера, которая, в свою очередь, зависит от плотности поперечной сшивки. Более густосетчатые системы обеспечивают повышенную термо- и химическую стойкость, а также хорошие электрические свойства, однако при этом увеличивается хрупкость, и снижается стойкость к растрескиванию.

Согласно теории высокомолекулярных соединений существует взаимосвязь между плотностью сшивки и термомеханическими свойствами трехмерных эпоксиполимеров.

Получить сведения о поведении материала при нагреве можно с помощью простого и доступного метода нахождения теплостойкости по Мартенсу (T_m) в соответствии с ГОСТ 21341-75. Его суть заключается в определении температуры, при которой образец в виде бруска длиной (120 ± 2) мм, шириной $(15 \pm 0,5)$ мм и толщиной $(10 \pm 0,5)$ мм, нагрева-

емый с постоянной скоростью и находящийся под действием постоянного изгибающего момента, деформируется на заданную величину. Для проведения испытаний был изготовлен прибор, конструкция которого схематично показана на рисунке 1.

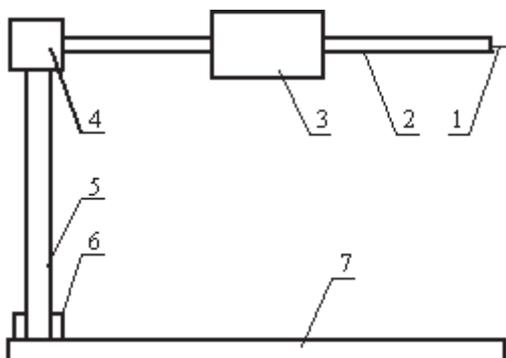


Рисунок 1 – Схема прибора для определения теплостойкости по Мартенсу: 1 – указатель деформации; 2 – рычаг; 3 – подвижный груз; 4 – верхняя зажимная головка; 5 – образец; 6 – нижняя зажимная головка; 7 – опорная плита

К образцу прикладывается нагрузка, создаваемая рычагом, верхней зажимной головкой и устанавливаемым на рычаге подвижным грузом, так, чтобы максимальное изгибающее напряжение в образце составляло $(4,9 \pm 0,05)$ Н/мм². Указатель деформации фиксирует перемещение конца рычага на $(6 \pm 0,1)$ мм. Прибор вместе с образцами устанавливается в термошкаф, нагреватель которого обеспечивает равномерное повышение температуры на (50 ± 5) °С/ч.

С помощью этого метода получают термомеханические кривые в исследуемом диапазоне температур. Для упрощения интерпретации данных в методе определения T_m принято фиксированное значение изгиба, которое для эпоксидных композиций соответствует их переходу в высокоэластическое состояние, т.е. теплостойкость по Мартенсу можно рассматривать как температуру стеклования. Исходя из этого, величина T_m в настоящей работе служила одним из показателей, характеризующих качественную структуру трехмерной пространственной сетки эпоксидного полимера.

При изготовлении изделий из ПКМ существенное значение имеет время живучести (жизнеспособность) связующего после введения отвердителя. При отверждении смола сначала желатинизируется (ее вязкость постепенно нарастает) вплоть до образования геля, а

затем переходит в твердое состояние. Для качественной пропитки армирующего материала очень важно, чтобы вязкость связующего была низкой и практически не менялась в течение всего времени изготовления изделия при температурах переработки.

По окончании формования изделия связующее должно достаточно быстро желатинизироваться во избежание его стекания с изделия.

Жизнеспособность связующего характеризуется временем нарастания вязкости при температуре переработки от исходной до величины, при которой еще возможно его использование.

Для определения жизнеспособности связующего использовали цифровой ротационный вискозиметр РВЦ–К90РИ с измерительной ячейкой, состоящей из вращающегося внутреннего цилиндра и неподвижного внешнего, обогреваемого с помощью термостата. При вращении внутреннего цилиндра, помещенного в исследуемую жидкость, возникает момент сопротивления, который преобразуется в численное показание вязкости, Па·с. Прибор откалиброван по глицерину, и показания его согласованы с условной вязкостью, измеряемой в секундах, которая используется в производственной практике.

Во внешний обогреваемый цилиндр с приготовленным связующим помещали внутренний измеряющий. Заданную температуру поддерживали с помощью термостата. Измерение вязкости проводили через каждые 30 мин.

Механические характеристики отвержденного связующего оценивали по прочности на изгиб в соответствии с ГОСТ 4648-71 при расстоянии между неподвижными опорами 100 мм и скорости нагружения 10 мм/мин. Образцы связующего для испытаний изготавливали во фторопластовых формах по следующему режиму: нагрев от 40 °С до 150 °С в течение 30 мин, отверждение при 150 °С – 2 ч и охлаждение до 20 °С – 6 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке 2а представлены зависимости теплостойкости композиций, содержащих разное количество ускорителя, от концентрации отвердителя. На обеих кривых четко видно, что максимальная теплостойкость достигается при содержании отвердителя 85 масс. %.

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

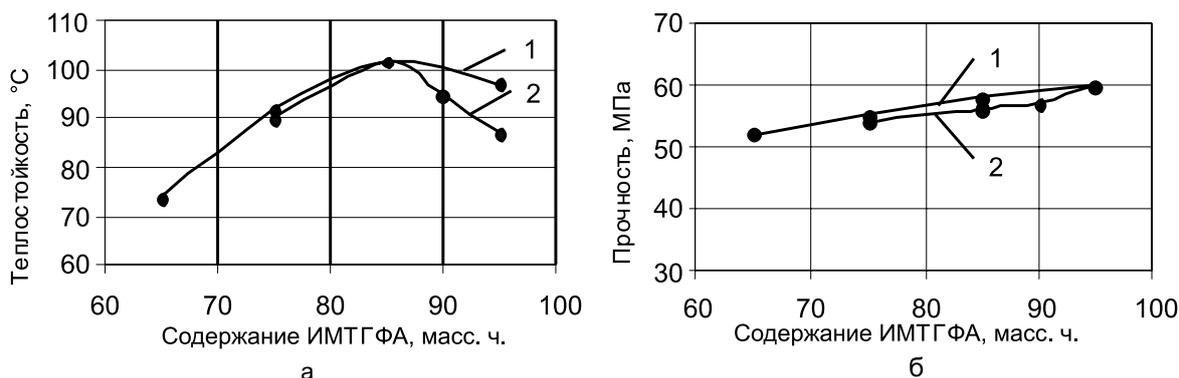


Рисунок 2 – Зависимость теплостойкости (а) и прочности (б) связующего от содержания отвердителя при концентрации ускорителя 0,8 % (1) и 0,5 % (2)

Очевидно, что и недостаток, и избыток отвердителя негативно влияют на структуру (степень сшивки) отвержденной смолы.

Для эпоксидных полимеров, как и для других сетчатых полимеров, получаемых путем взаимодействия смолы с полифункциональным сшивающим агентом, характерно линейное возрастание температуры стеклования с увеличением степени сшивки [10].

Наиболее качественная пространственная структура полимера реализуется в случае, когда содержание отверждающих компонентов близко к стехиометрическому. Поэтому как снижение концентрации отвердителя, так и его увеличение приводит к созданию недостаточно прочной пространственной сетки полимера.

Прочностные свойства связующего в значительно меньшей степени зависят от содержания отвердителя, хотя прослеживается отчетливая тенденция к их увеличению (рисунок 2б). Это можно объяснить эффектом пластификации эпоксидной матрицы избыточным количеством ангидрида, которое не участвует в образовании пространственной структуры и тем самым отчасти снижает внутренние напряжения в системе.

Известно, что ангидридные отвердители в композициях с эпоксидными диановыми и полифункциональными смолами способствуют снижению их вязкости и увеличению жизнеспособности [10], что в полной мере подтверждают полученные в настоящей работе результаты: с увеличением в системе доли низковязкого компонента (отвердителя) вязкость ее снижается (рисунок 3) с одновременным удлинением времени технологической переработки (рисунок 4).

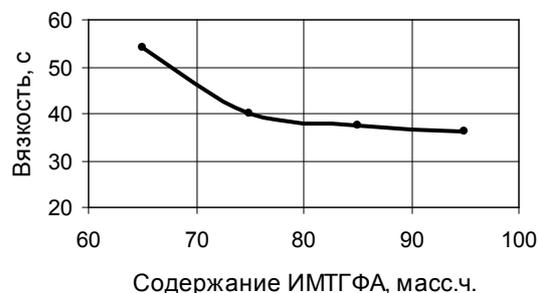


Рисунок 3 – Зависимость вязкости связующего при температуре 38 °С от содержания отвердителя

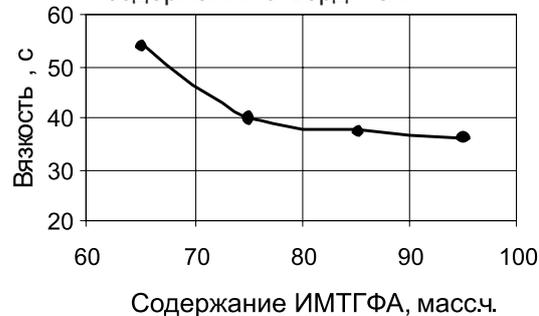


Рисунок 4 – Временная зависимость вязкости связующего при температуре 40 °С и содержании ИМТГФА, масс. ч.: 65 (1); 75 (2); 85 (3); 95 (4)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимизирована по технологическим и физико-механическим характеристикам рецептура эпоксидного связующего, предназначенного для изготовления стекло- и базальтопластиковой арматуры методом пултрузии. Показано, что зависимость теплостойкости, характеризующей температуру стеклования полимера и, соответственно, его степень сшивки, от содержания ангидридного отвердителя

носит экстремальный характер.

При изменении содержания отвердителя ниже оптимального, молекулярная структура сшитого полимера имеет неполностью прореагировавшие функциональные группы, вследствие чего снижается частота поперечных связей в полимере, что доказывается снижением теплостойкости и прочности. Избыточное содержание отвердителя также снижает теплостойкость вследствие пластифицирующего действия не вступившего в реакцию полимеризации ангидрида, хотя механические свойства остаются на высоком уровне.

Реологические характеристики связующего обеспечивают качественную пропитку армирующего волокна в течение не менее шести часов при технологической переработке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рысин Л. Комплексный подход к конструированию оптических кабелей // Кабели и провода. – 1998. – № 3 (254). – С. 3–6.
2. Пешков И.Б. Мировая кабельная промышленность: переход в новый век // Кабели и провода. – 2001. – № 4 (269). – С. 3–6.
3. ГОСТ Р 52042-2003. Крепи анкерные. Общие технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 11 с
4. 3. ГОСТ Р 51161-2003. Штанги насосные, устьевые штоки и муфты к ним. Общие технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 48 с
5. Устинов В.П., Казарновский В.С., Тихомиров В.М. и др. Экспериментальные исследования физико-механических свойств СПА и гибких связей // Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения. – 2002. – Вып. 4. – С. 105–114.
6. Андрейчук В.И., Дубинин В.А., Ладыгин Ю.И., Луговой А.Н., Савин В.Ф. Результаты мониторинга ограждающих трехслойных утепленных стен с гибкими связями в девятиэтажном каменном доме // Проектирование и строительство в Сибири. – 2004. – № 6. – С. 29–32.

7. Применение полимерных изоляторов в устройствах контактной сети электрифицированных железных дорог / Под общ. ред. Горошкова Ю.И. – М.: Транспорт, 1987. – 48 с.

8. Изоляция установок высокого напряжения / Под общ. ред. Кучинского Г.С. – М.: Энергоиздат, 1987. – 368 с.

9. Волков Ю.П., Луговой А.Н., Савин В.Ф. Результаты сравнительных испытаний гибких связей из стеклопластика и базальтопластика // Проектирование и строительство в Сибири. – 2004. – № 3. – С. 16–19.

10. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 230 с.

Татаринцева Ольга Сергеевна, д-р техн. наук, доцент, зав. лабораторией материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), labmineral@mail.ru, 659322, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, Алтайский край, г. Бийск, ул. Декабристов, д. 10/1, кв. 36, тел. (3854) 30-58-82.

Самойленко Вячеслав Владимирович, старший научный сотрудник лаборатории материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), labmineral@mail.ru, 659322, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, раб. тел. (3854) 30-59-06.

Зимин Дмитрий Евгеньевич, научный сотрудник лаборатории материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), labmineral@mail.ru, 659322, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, тел. (3854) 30-59-06.

УДК 510.67:621.365.5

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ БАЗАЛЬТА ТОКАМИ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

О.С. Татаринцева, А.В. Литвинов

Проведено численное исследование влияния входных параметров работы высокочастотной установки по выпуску базальтового волокна на выходные, от которых зависят производительность и качество продукции. Получены зависимости, связывающие температуру расплава с количеством дозируемого сырья, температурой охлаждающей воды и мощностью теплового потока, расходуемого на нагрев и плавление базальтовой шихты.

Ключевые слова: математическое моделирование, базальт, плавление, индукционный тигель, токи высокой частоты.