

ВЛАГОПЕРЕНОС В БАЗАЛЬТОПЛАСТИКАХ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СИЛИКАТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ЭПОКСИАНИГРИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Д.Е. Зимин, Н.Н. Ходакова, Т.К. Углова, В.В. Самойленко, А.Н. Блазнов

Представлены результаты исследования по влиянию наномодификации эпоксидного связующего на важнейшие процессы, происходящие в композиционном материале при воздействии температурных и влажностных факторов, оценено их влияние на основные эксплуатационные характеристики базальтопластиковых изделий и определена устойчивость базальтопластика к влаге с прогнозом скорости влагопереноса и максимального влагосодержания.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, наномодификация, диоксид кремния, базальтопластик, кинетика водопоглощения, сорбция, десорбция, влагоперенос, прочность.

ВВЕДЕНИЕ

Конструкционные материалы, армированные волокнами, отличаются высокими механическими свойствами и малой массой, что обеспечивает им определенные преимущества, но иногда возникает необходимость изменить или улучшить какие-то характеристики. Введение наночастиц в связующее является одним из способов модификации и обеспечивает композиту новые свойства, не меняя его пригодности к переработке [1–4]. Целью данной работы была необходимость повышения водостойкости композиционного материала, исследование влагопереноса и определение максимального влагосодержания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования процессов влагопереноса в базальтопластиках (БП), изготовленных на основе базальтового ровинга и эпоксидных связующих: традиционного ЭДИ и модифицированного силикатными наночастицами ЭДИ-М, проводили на образцах различных форм и размеров, вырезанных вдоль и поперек осевого направления из труб, изготовленных методом косослойной продольно-поперечной намотки. Для учета влияния эффектов кромки на распространение фронта влаги варьировали форму, размеры и угол вырезки образцов.

Характеристики влагонасыщения БП проанализированы с помощью линейной модели влагопереноса, развитой для ПКМ. Даны оценки предельного влагонасыщения и коэффициента диффузии при стационарных условиях: относительной влажности 100 % и температуре 60 °С. Исходя из возможности эквивалентной замены меняющихся пара-

метров на эффективные постоянные, предположили, что влагоперенос в стеклообразном гетерогенном анизотропном материале моделируется вторым законом Фика в одномерном приближении с постоянным коэффициентом диффузии и постоянными граничными условиями:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad 0 < x < l, \quad t > 0$$

$$c(x, t = 0) = 0, \quad c(x = 0, t) = c(x = l, t) = c_0$$

$$\omega(t) = \int_0^l c(x, t) dx,$$

где c , c_0 – концентрация влаги в единице объема образца и при $t \rightarrow \infty$; x – координата, вдоль которой диффундирует влага; $l = 1/\sqrt{1/L^2 + 1/W^2 + 1/h^2}$ – характерный размер образца. Здесь L – длина, W – ширина, h – толщина образца соответственно; t – время; D – коэффициент диффузии; $\omega(t)$ – влагосодержание модельного отрезка длиной l в момент времени t .

Математическую обработку результатов эксперимента проводили с помощью пакета FITTER (ИХФ РАН, Москва).

Параметры фиковской диффузии в одномерном приближении (предельная убыль массы m_∞ , коэффициент диффузии) для каждой i -й формы имеют вид:

$$m_i = m_\infty \left(1 - 8 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n^2} \exp[-\mu_n^2 F] \right),$$

$$\mu_n^2 = \pi^2 (2n-1)^2, \quad F = \frac{Dt}{l^2},$$

где l – длина диффузионного пути; t – время сушки.

ВЛАГОПЕРЕНОС В БАЗАЛЬТОПЛАСТИКАХ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СИЛИКАТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ЭПОКСИАНГИДРИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Коэффициент диффузии – функция геометрических размеров i -й формы:

$$D_i = D_0 + \frac{d_L}{L_i^2} + \frac{d_W}{W_i^2}$$

Здесь D_0 – коэффициент диффузии неповрежденной части; d_L , d_W – доля коэффициента диффузии в поврежденной кромке; L_i , W_i – длина и ширина вдоль основного направления армирования материала. Предельное влагосодержание есть функция пористости материала.

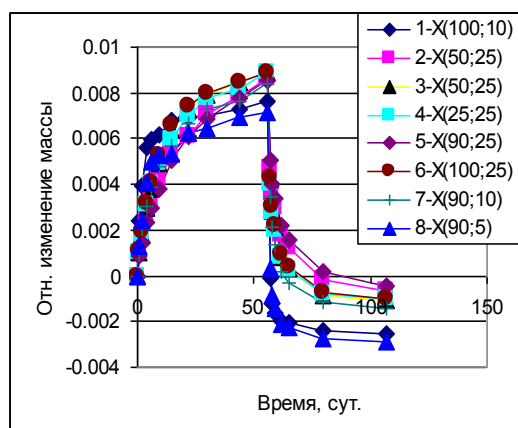
Коэффициент диффузии D_0 составил 7,152 мм²/сут для ЭДИ-М и 9,044 мм²/сут для ЭДИ.

Для оценки степени влагосодержания образцы материалов увлажняли в воздушной среде в термостате при (60±1) °С и относительной влажности (98±2) % до стабилизации массы, а затем высушивали при той же температуре над прокаленным силикагелем также до стабилизации массы. Изменение массы

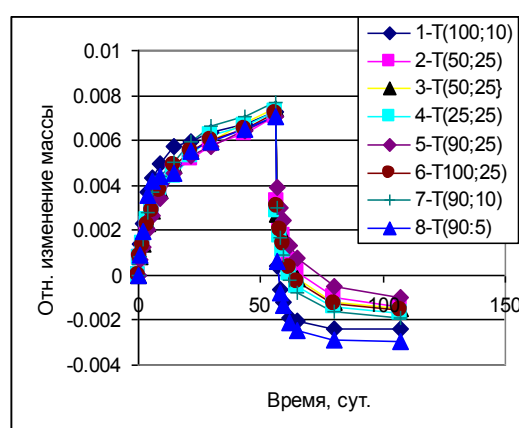
контролировали с помощью аналитических весов. Толщину образцов измеряли индикаторным микрометром.

В сорбционном эксперименте в режиме «увлажнение-сушка» участвовало 80 образцов в течение более 100 суток. Из них по пяти формам (№№ 1, 2, 3, 7, 8) определяли параметры модели на стадии десорбции и параметры модели на стадии сорбции. Оставшиеся формы (№№ 4, 5, 6) являлись контрольными, то есть влагоперенос для них прогнозировался с помощью разработанной модели, а ее адекватность проверялась по данным экспериментов.

Рисунок 1 иллюстрирует сложный характер кинетики сорбции, включающий, помимо диффузионной составляющей, релаксацию напряжений и гидролиз связующего. При этом отмечена зависимость относительного изменения массы от геометрических размеров образцов.



а



б

Рисунок 1 – Кинетика «увлажнения-сушки» базальтопластиков на основе связующих ЭДИ (а) и ЭДИ-М (б)

Из приведенных зависимостей видно, что базальтопластик на основе наномодифицированного связующего ЭДИ-М поглощает на 15 % меньше влаги при увлажнении в стационарных условиях по сравнению с БП на основе связующего ЭДИ.

Для оценки влияния поглощенной влаги на физико-механические свойства базальтопластиков увлажненные до насыщения образцы были подвергнуты динамическому механическому анализу. На рисунке 2 представлены результаты ДМА-экспериментов для исходных и увлажненных БП на основе связующего ЭДИ-М, выполненные в интерва-

ле температур (20-250) °С с использованием автоматизированного крутильного маятника.

При измерениях на крутильном маятнике из-за неравновесного процесса удаления влаги из образца под действием температуры не удастся зафиксировать изменения температуры стеклования связующих. К моменту достижения температуры, соответствующей температуре стеклования исходного образца, в исследуемом образце практически не останется влаги, и он ведет себя так же, как исходный [5, 6]. Однако доказательством пластифицирующего влияния влаги является не только снижение динамического модуля сдви-

га в стеклообразном состоянии связующего, но и возрастание уровня тангенса угла механических потерь в области температур (30–130) °С по сравнению с кривыми, соответствующими исходным образцам (рисунок 2 б).

Микроскопические исследования базальтопластиков показали, что структура материала после «увлажнения-сушки» не меняется.

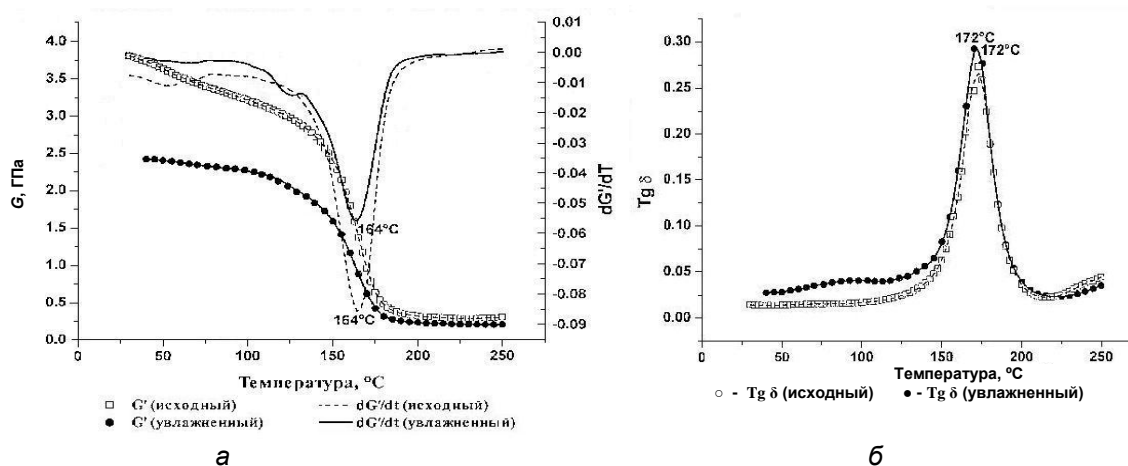


Рисунок 2 – Температурные зависимости динамического модуля сдвига (G), dG/dT и тангенса угла механических потерь ($Tg \delta$) базальтопластика

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование процесса влагопереноса в базальтопластиках позволило установить:

- композиционные материалы на основе полимерных матриц, армированных базальтовыми волокнами, характеризуются существенной анизотропией;
- эпоксидные связующие в базальтопластиках пластифицируются сорбированной влагой, что является одной из основных причин нелинейного характера влагопереноса. Пластификация носит обратимый характер: после высушивания образцов температуры стеклования связующих не отличаются от их значений в исходном состоянии;

- на стадии десорбции кинетика влагопереноса подчиняется второму закону Фика;
- основными факторами, сопровождающими процесс влагопоглощения, следует считать релаксацию внутренних напряжений, гидролиз связующего и связывание воды;
- при увлажнении базальтопластиков до насыщения наблюдается снижение динамического модуля сдвига при комнатной температуре на 30...35 %.

Применение приведенных в статье методов изучения процессов влагопереноса позволяет получать совокупность сведений, являющихся надежной основой для определения эксплуатационных показателей композиционных материалов, а также моделирования процессов их старения.

Изготовленные в промышленных условиях базальтопластиковые трубы и арматурные стержни на модифицированном силикатными частицами связующем обладают высокими прочностными свойствами и повышенной водостойкостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симонов-Емельянов, И. Д. / И. Д. Симонов-Емельянов, Н. В. Апексимов, А. Н. Трофимов и др. // Пластические массы. – 2012. – № 6. – С. 7–12.
2. Бабаевский, П. Г. / П. Г. Бабаевский, С. Г. Кулик // Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. – М.: Химия, 1991. – 336 с.
3. Kinloch, F. J. / F. J. Kinloch, D. L. Hunston, B. J. Shaw // J. Mater. Sci., – 1985. – V. 20, № 12. – P. 4169–4176.
4. Султанаев, Р. М. / Р. М. Султанаев, В. Г. Хозин, В.А. Воскресенский // Изв. Вузов. Химия и химическая технология, – 1972. – Т. 15, № 5. – С. 771–773.
5. Shi, G. / G. Shi, M. Q. Zhang, M. Z. Rong et al. // Wear. – 2003. – № 254. – P. 784–796.
6. Zhang, M. Q. / M. Q. Zhang, M. Z. Rong, S. L. Yu et al. // Macromol. Mater. Eng. – 2002. – № 287 (2). – P. 111–115.

Зимин Д.Е. – к.т.н., научный сотрудник лаборатории Материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии

ВЛАГОПЕРЕНОС В БАЗАЛЬТОПЛАСТИКАХ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО
СИЛИКАТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ЭПОКСИАНГИДРИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. 8-(3854)30-59-06, labmineral@mail.ru.

Ходакова Н.Н. – старший научный сотрудник лаборатории Материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. 8-(3854)30-59-06, labmineral@mail.ru.

Углова Т.К. – старший научный сотрудник лаборатории Материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. 8-(3854)30-59-06, labmineral@mail.ru.

Самойленко В.В. – старший научный сотрудник лаборатории Материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. 8-(3854)30-59-06, labmineral@mail.ru.

Блазнов А.Н. – д.т.н., доцент, заведующий лабораторией Материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. 8(3854)30-58-82, blaznov74@mail.ru, labmineral@mail.ru.