

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТУРЫ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ЭДИ ДЛЯ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВЫХ НАМОТОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ

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

Проведена оптимизация состава эпоксидного связующего ЭДИ для намоточных базальтопластиковых изделий. Определено оптимальное соотношение компонентов, обеспечивающее наиболее удовлетворительное сочетание его технологических и механических характеристик. Положительный эффект от оптимизации рецептуры связующего реализован в микропластике и однонаправленном пластике на базальтовом ровинге. Определена теплостойкость составов.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, вязкость, жизнеспособность, прочность, базальтовый ровинг, микропластик, композиционный материал.

ВВЕДЕНИЕ

К связующим для полимерных композитов предъявляются разнообразные требования, включающие необходимые для переработки реологические характеристики и сохранение их в течение заданного времени, определенную скорость структурирования или формования, низкую усадку, отсутствие разрушающего действия на наполнитель, низкое газовыделение или отсутствие его при отверждении, высокую адгезионную прочность, устойчивость к атмосферным воздействиям [1, 2].

Связующее ответственно и за ряд эксплуатационных свойств композитов: сдвиговую прочность, прочность на сжатие и изгиб, сохранение упругопрочностных показателей при повышенных температурах, стойкость к удару и др.

Существенное значение при изготовлении изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) имеют реологические характеристики связующего: вязкость, время желатинизации и жизнеспособность. Эти параметры и были взяты для оценки пригодности связующего в производстве намоточных композиционных материалов (КМ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение условной вязкости связующих проводили с использованием вискозиметра ВЗ-1 (сопло 5,4 мм). Динамическую вязкость измеряли на ротационном вискозиметре. Время желатинизации определяли по нарастанию вязкости связующего при 120 °С до превращения его в гель. Жизнеспособность композиций оценивали по времени нарастания вязкости при температуре перера-

ботки от исходной до величины, при которой еще возможна намотка.

Традиционным связующим для намоточных изделий с высокой прочностью и малой массой является связующее ЭДИ на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, обладающее необходимыми для намотки технологическими свойствами, обеспечивающими высокие прочностные характеристики изделий и температуру эксплуатации до 90 °С. Связующее ЭДИ имеет широкую сырьевую базу, дешево и при правильном подборе компонентов показывает хорошие результаты в КМ.

Целью работы являлся выбор оптимальной рецептуры связующего ЭДИ, которое обеспечивает по реологическим свойствам, переработку в изделия методом «мокрой» намотки и позволяет повысить прочностные характеристики ПКМ.

Для определения оптимального соотношения компонентов в связующем с целью обеспечения максимально возможных характеристик на наполненном композите после отверждения был проведен плановый эксперимент по оптимизации рецептуры.

Оптимизацию рецептуры осуществляли варьированием содержания отвердителя ИМТГФА (75, 85 и 95 масс. ч.) и ускорителя УП 606/2 (1,5, 1,0 и 0,5 масс. ч.) на 100 масс. ч. ЭД-20.

В качестве характеристик, определяющих свойства связующего выбраны: динамическая и условная вязкость по ВЗ, время желатинизации при разных температурах, жизнеспособность и прочность связующего на растяжение. На рисунке 1 представлены вязкостные характеристики связующего ЭДИ при различном соотношении отвердителя и ускорителя.

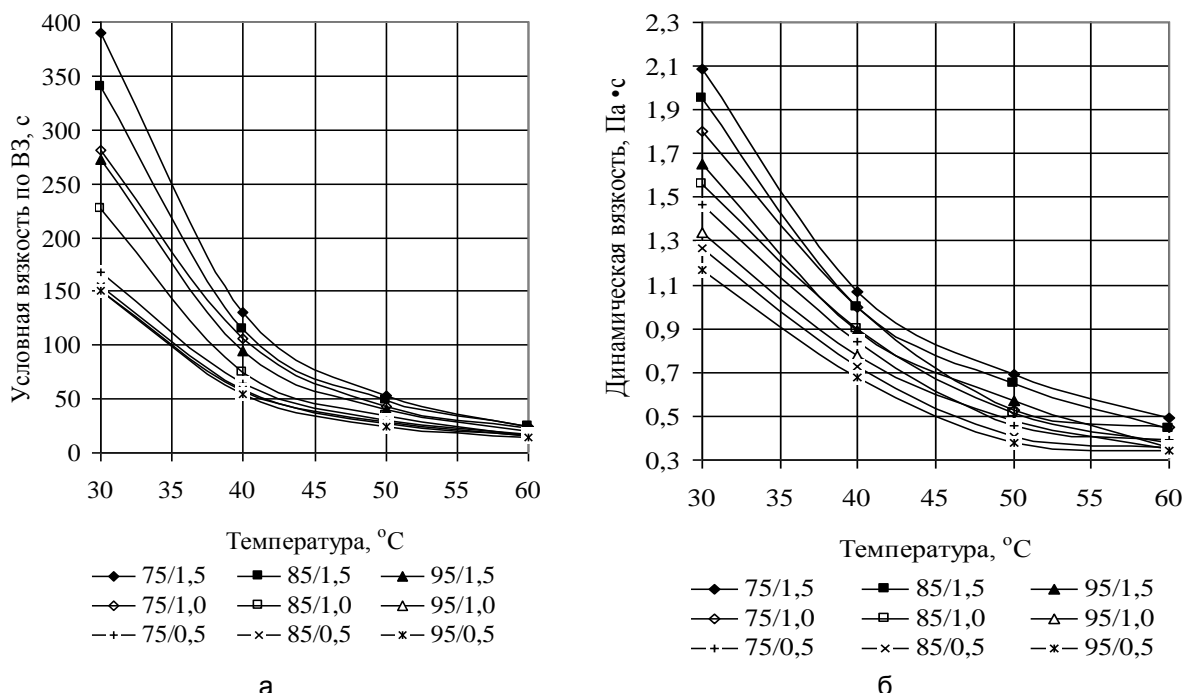


Рисунок 1 – Зависимость условной вязкости (а) и динамической вязкости (б) связующего ЭДИ от содержания ИМТГФА и УП 606/2

В процессе исследования установлено, что с увеличением содержания ИМТГФА и уменьшением содержания УП 606/2 вязкость связующего снижается (рисунок 1), а время желатинизации и жизнеспособность увеличиваются (таблица 1).

В таблице 2 представлены результаты испытания образцов связующего ЭДИ разного состава на растяжение. Испытания проводили на лопатках отвержденного связующего по ГОСТ 11262-80.

Таблица 1 – Реологические характеристики связующего ЭДИ

Связующее ЭДИ, м.ч.		Температура связующего, °С	Характеристики			
УП 606/2	ИМТГФА		Условная вязкость, с	Динамическая вязкость, Па·с	Время желатинизации, (мин и с)	Живучесть, ч
1,5	75	50	53	0,69	2 '40"	4,72
	85		49	0,65	2'43"	5,14
	95		40	0,49	2'50"	5,76
1,0	75	50	43	0,53	4'09"	6,16
	85		34	0,51	4'17"	6,90
	95		28	0,42	4'23"	8,00
0,5	75	50	30	0,46	6'47"	8,50
	85		27	0,41	6'59"	9,00
	95		25	0,38	7'05"	9,18

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТУРЫ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ЭДИ ДЛЯ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВЫХ НАМОТОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Таблица 2 – Прочностные характеристики связующего ЭДИ

№	Состав связующего, масс. ч. ЭД-20/ИМТГФА/УП 606/2	Прочность лопаток на растяжение, МПа
1	100/75/1,5	52
	100/85/1,5	60
	100/95/1,5	71
2	100/75/1,0	63
	100/85/1,0	72
	100/95/1,0	72
3	100/75/0,5	61
	100/85/0,5	65
	100/95/0,5	68

Видно, что составы с 85–95 масс. ч. ИМТГФА и 1 масс. ч. УП 606/2 имеют более высокие прочностные характеристики.

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 [3, 4].

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 . Его суть заключается в определении температуры, при которой образец, нагреваемый с постоянной скоростью и находящийся под действием постоянного

изгибающего момента, деформируется на заданную величину. 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 структуру трехмерной пространственной сетки эпоксидного полимера. Зависимость теплостойкости связующих от содержания отвердителя имеет четко выраженный экстремальный характер (рисунок 2), что позволило выбрать оптимальное содержания ИМТГФА для каждой из композиций. Максимальная теплостойкость получена при 90 масс. ч. ИМТГФА.

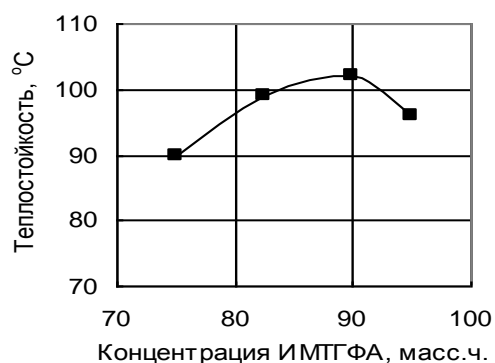


Рисунок 2 – Зависимость теплостойкости ЭДИ от содержания ИМТГФА

Для оценки качества пропитки ровинга связующим и его упрочнения были изготовлены образцы микропластика. Для определения прочностных характеристик в микропластике использовались базальтовые ровинги, исходные характеристики, которых приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Исходные характеристики базальтовых ровингов

Марка ровинга	Характеристики ровинга			
	Диаметр волокна, мкм	Удельная разрывная нагрузка, гс/текс	Линейная плотность, текс	Содержание замасливателя, %
НРБ13-1200-КВ-02	13,93	47,15	1209	0,51
РБ 9-400	9,46	31,94	474	0,66
BCF 17-2520-KV 12 int	16,25	36,20	2542	0,50

Температура связующего при получении микропластика составляла 50 °С. Отверждение микропластика проводилось при 150 °С в течении 2 ч. Микропластик испытывался на

разрывной машине Р-0,5 со скоростью 20 мм/мин. Результаты испытаний приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Прочностные характеристики микропластиков

Связующее ЭДИ, м.ч.		Микропластик					
		НРБ 13-2520-КВ-02			РБ 9-400		
		Р, кгс	Р ₀ , гс/текс	Упрочнение	Р, кгс	Р ₀ , гс/текс	Упрочнение
УП 606/2	Изо	57,00	47,15	исх	15,14	31,94	исх
1,5	75	66,45	54,96	1,17	19,60	41,41	1,30
	85	78,74	65,13	1,38	32,35	68,25	2,14
	95	77,69	64,26	1,36	30,46	64,26	2,01
1,0	75	95,10	78,66	1,67	33,00	69,62	2,18
	85	107,00	88,50	1,88	35,00	73,84	2,31
	95	109,30	90,41	1,92	36,80	77,64	2,43
0,5	75	88,21	72,96	1,55	31,04	65,49	2,05
	85	91,79	75,92	1,61	29,67	62,59	1,96
	95	94,08	77,82	1,65	29,79	62,85	1,97

Наилучшие результаты в микропластике получены на связующем ЭДИ при содержании ИМТГФА, равным, 85–95 масс. ч., что соответствует результатам, полученным при испытании лопаток связующего. Видно, что самая высокая удельная прочность на ровинге НРБ 13-2520-КВ-02, изготовленном ООО «Каменный век» (г. Дубна), а самое высокое упрочнение на более «слабом» киевском ровинге РБ 9-400. Киевский ровинг имеет малый диаметр волокна и низкую линейную плотность и успевает лучше пропитаться за небольшое время намотки. Хотя его исходная

прочность ниже, связующее залечивает все дефекты на волокне и упрочнение в микропластике оказывается более высоким.

На установке намотки однонаправленных колец на ровинге, изготовленном в ООО «Каменный век» намотаны кольцевые образцы с внутренним диаметром 110 мм на связующем ЭДИ с рецептурой ЭД 20/ИМТГФА/УП 606/2 равной 100/85/1 масс. ч. Намотка проводилась на трех марках ровинга с разной линейной плотностью и диаметром элементарного волокна от 9 до 17 мкм. Результаты испытаний пластика приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристики однонаправленного базальтопластика

Наименование показателя	Значение показателя		
	РБ 9-500	НРБ 13-1200-КВ-02	BCF 17-2520-KV 12 int
Влажность, %	0,01	0,02	0,01
Плотность, ρ, г/см ³	2,00	1,97	2,10
Количество связующего, %	21,25	22,13	19,10
Предел прочности, МПа	1107,8	1041,7	1076,2

Результаты проверки выбранного соотношения компонентов связующего были уточнены на других сырьевых материалах (таблица 6). В качестве армирующего наполнителя применялся ровинг BCF 17-2520-KV 12 int (ООО

«Каменный век»), а связующее использовалось на основе эпоксидной смолы ЭД-22. Видно, что оптимальные характеристики реализуются на составе 100/85/1.

**ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТУРЫ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ЭДИ
ДЛЯ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВЫХ НАМОТОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Таблица 6 – Состав и характеристики связующего

Обозначение компонента и наименование характеристики	Содержание компонента, масс. ч., и значение характеристики				
	1	2	3	4	5
ЭД-22	100	100	100	100	100
ИМТГФА	75	85	90	95	85
УП-606/2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5
Условная вязкость при 50 °С, с	32,7	24,4	20,1	16,9	34,2
Время желатинизации при 120 °С, с	260	268	271	274	170
Прочность при растяжении, МПа	62 ± 5	68 ± 5	68 ± 5	68 ± 5	64 ± 5
Прочность при статическом изгибе, МПа	108 ± 10	115 ± 10	112 ± 10	109 ± 10	110 ± 10
Теплостойкость по Мартенсу, °С	94	98	98	96	97

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе оптимизирована рецептура связующего ЭДИ на основе эпоксидиановых смол ЭД-20 и ЭД-22 по реологическим свойствам, обеспечивающим их переработку в изделия методом «мокрой» намотки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлин, Ю. А. Технологические и эксплуатационные свойства полиимидных связующих, препрегов и имидопластов / Ю. А. Михайлин // Пластические массы. – 1984. – № 3. – С. 31–33.

2. Киреев, В. В. Новые термостойкие кремний-органические связующие: тезисы докл. II Всесоюз. конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве / В. В. Киреев, В. П. Рыбалко, В. А. Савин и др. – Ташкент, 1983. – С. 132–133.

3. Мэттьюз, Ф. Мир материалов и технологий. Композитные материалы. Механика и технология / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс. – М.: Техносфера, 2004. – 406 с.

4. Михайлин, Ю. А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике / Ю. А. Михайлин. – Санкт-Петербург: Изд-во Научные основы и технологии, 2013. – 715 с.

Ходакова Наталья Николаевна, 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, e-mail: labmineral@mail.ru.

Самойленко Вячеслав Владимирович, 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, e-mail: labmineral@mail.ru.

Зимин Дмитрий Евгеньевич, к.т.н., 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, e-mail: labmineral@mail.ru.

Углова Татьяна Константиновна, 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, e-mail: labmineral@mail.ru.

Фирсов Вячеслав Викторович, ведущий инженер 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, e-mail: labmineral@mail.ru.

Блазнов Алексей Николаевич, 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.: (3854) 30-58-82., e-mail: blaznov74@mail.ru.