

ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА И РЕОКИНЕТИКА ЭПОКСИАНГИДРИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ НАМОТОЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

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

Представлены результаты экспериментальных исследований реокинетических зависимостей вязкости эпоксиангидридных связующих разного количественного состава при изменении температуры нагрева. Определены рецептуры композиций и температурный режим для изготовления композиционных намоточных изделий.

Ключевые слова: намоточные изделия, связующее, реокинетические зависимости, вязкость, температура, желатинизация, структурирование.

ВВЕДЕНИЕ

Композиты – это материалы, состоящие из армирующих элементов и скрепляющей их матрицы [1].

От типа матрицы зависят способ изготовления и свойства композита, также как и прочность, тепло- и влагостойкость, устойчивость к действию агрессивных сред [2].

При производстве композиционных материалов (ПКМ) для создания матрицы используются многокомпонентные связующие [3].

Полимерное связующее представляет собой вязкотекучую систему из синтетической смолы и отвердителя с катализатором или инициатором процесса полимеризации, обеспечивающих образование структурированной матрицы. Могут добавляться растворители, пластификаторы, стабилизаторы, разбавители, каучуки и т. д. Их введение связано с необходимостью придания связующим и ПКМ на их основе определенных технологических и эксплуатационных свойств.

При использовании в качестве армирующего материала непрерывных стеклянных или базальтовых волокон хорошо себя зарекомендовали связующие на основе эпоксидных смол. Они обладают повышенной адгезией к неорганическим волокнам, высокими механическими и теплофизическими характеристиками матрицы, малой усадкой при отверждении [4–6].

При использовании в качестве наполнителя непрерывного волокна композиционные изделия изготавливают методом «мокрой намотки» из сырьевых составляющих. Технология включает пропитку волокна заранее подготовленным связующим, намотку изделия и термообработку. Качество продукции, получаемой таким способом, в большей степени

зависит от реологических свойств используемого связующего, которые должны соответствовать специальным требованиям. Низкая вязкость, изменения которой при температуре переработки на протяжении всего процесса намотки, что часто составляет (3,5–4) ч, не должны превышать 1,0 Па·с [4, 5].

Это способствует повышению равномерности распределения связующего по поверхности волокна, улучшает качество пропитки на протяжении всего процесса намотки и как, следствие, обеспечивает реализацию высоких эксплуатационных характеристик на изготавливаемых изделиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эпоксидные смолы, используемые в связующих намоточного назначения, представляют собой термопластичные вязкие жидкости, способные при определенных условиях переходить в полимеры пространственного строения с образованием трехмерной сетки. Начало этого процесса отмечается резким возрастанием вязкости системы при переработке с переходом в нетекучее состояние и образованием неплавкого неразтворимого продукта полимеризации – геля. Точка начала гелеобразования является важным технологическим параметром и ограничивает время, в течение которого вязкость системы позволяет ее перерабатывать, то есть фактически определяет «жизнеспособность» связующего.

Формирование пространственно сшитой структуры представляет собой сложный многостадийный процесс, который до гелеобразования характеризуется изменением вязкости во времени – реокинетическими зависимостями при температуре переработки.

ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА И РЕОКИНЕТИКА ЭПОКСИАНГИДРИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ НАМОТОЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В работе представлены результаты исследований влияния количественного состава и температуры переработки на реологические характеристики эпоксидного связующего. Для изучения реологических свойств со снятием реокинетических зависимостей использовали цифровой ротационный вискозиметр РВЦ-К 90 РИ. Прибор оценивает момент сопротивления вязкой жидкости сдвиговым напряжениям, которые возникают под воздействием вращающегося тела, и преобразует его в числовое значение динамической вязкости исследуемого объекта. Для проведения этих исследований была изготовлена измерительная ячейка к прибору, состоящая из вращающегося внутреннего цилиндра и неподвижного, имеющего водяную рубашку для обогрева с помощью термостата, внешнего. Внешний цилиндр заполняли связующим, опускали в него внутренний, доводили систему до заданной температуры и включали вращение со скоростью 80 об/мин. Замер вязкости проводили через каждые 30 мин.

Эпоксисоединения, отличаясь высокой реакционной способностью, активно взаимодействуют с компонентами, содержащими подвижные атомы водорода. Наилучшие эксплуатационные характеристики реализуются при отверждении их ангидридами кислот в присутствии третичных аминов [6, 7]. Поэтому исследования были проведены на связующем, включающем: эпоксидно-диановую смолу марки «ЭД-20» с вязкостью 17,5 Па·с при 25 °С, изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА) с условной вязкостью 17 с при 20 °С в качестве отвердителя и ускоритель 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол (УП-606/2).

Измерение вязкости проводили при трех температурах (40 °С, 50 °С, 60 °С) с шагом изменения отвердителя 10 масс. ч., а ускорителя 0,5 масс. ч.

На рисунке 1 а, б, в приведены зависимости исходной вязкости связующего от состава при разных температурах. Каждое повышение содержания низковязкого отвердителя и уменьшение количества вводимого ускорителя способствуют понижению вязкости системы на 12–15 % и 2–6 % соответственно.

Влияние температуры зависит от ее номинального значения. Повышение температуры с 40 °С до 50 °С снижает вязкость связующего в среднем на 40 %, а дальнейшее повышение до 60 °С только на 23–26 %.

Согласно представленным на рисунках 2, 3, 4 реокинетическим кривым на процесс изменения вязкости связующего во времени влияют его состав и температура пере-

работки. Снижение количества отвердителя и повышение содержания ускорителя способствуют повышению скорости нарастания вязкости, но вид зависимости в большей степени определяется температурой процесса. При 40 °С независимо от состава связующего увеличение вязкости идет очень медленно и в течение исследуемого времени не отмечено признаков желатинизации системы (рисунок 2 а, б, в). Совместное влияние температуры и состава на реокинетические изменения вязкости связующих проявляется при повышении нагрева до 50 °С. В этих условиях увеличение количества УП 606/2 более 0,5 масс. ч. сопровождается дополнительным повышением скорости нарастания вязкости (рисунок 3 а, б, в). Если при 1,0 масс. ч. ускорителя увеличение вязкости до 1,0 Па·с достигается за 3,5–5 ч. и позволяет вести намотку изделия в течение этого времени, то при 1,5 масс. ч. допустимый период сокращается до 1,5–3 ч. с признаками начала процесса желатинизации на системе ЭД-20/ИМТГФА/УП 606/2 =100/75/1,5 после трех часов термостатирования. При 60 °С намотка возможна только на связующих с минимальным содержанием УП 606/2, составляющим 0,5 масс. ч. (рисунок 4 в). С увеличением содержания ускорителя при такой температуре нагрева одновременно меняются скорость и характер изменения вязкости. Согласно реокинетическим кривым (рисунок 4 а, б) сокращается период закономерного повышения, определяется точка перегиба, соответствующая началу процесса желатинизации, после которой вязкость композиции стремится к бесконечно большой величине, масса теряет текучесть и структурируется с образованием геля. Время до точки начала желатинизации на этих составах составляет 1–2 ч., что не достаточно для проведения намотки изделия, поэтому исследуемые композиции при таком технологическом параметре использовать нецелесообразно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально полученные реокинетические зависимости позволяют оценивать реологические свойства связующих с точки зрения их пригодности для изготовления намоточных изделий.

Из исследованных в работе связующих по реологическим характеристикам оптимально использовать композиции ЭД-20/ИМТГФА/УП 606/2=100/85/1,0 или =100/95/1,0 при температуре 50 °С.

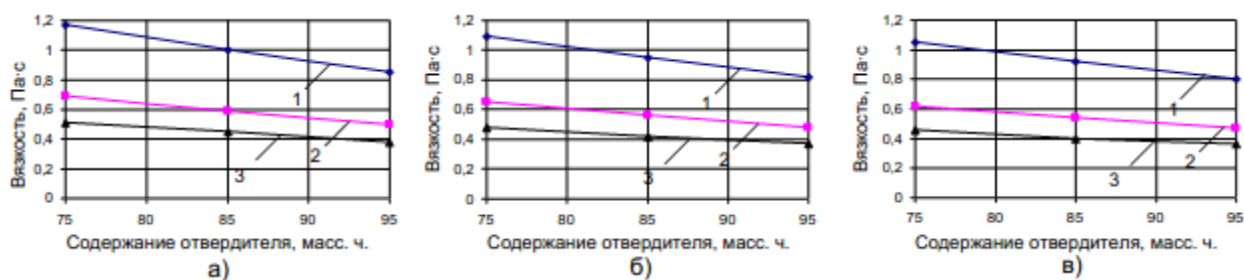


Рисунок 1 – Зависимость вязкости эпоксидных связующих от содержания ускорителя:
а) – 1,5 масс. ч.; б) – 1,0 масс. ч.; в) – 0,5 масс. ч. и температуры: 1 – 40 °С; 2 – 50 °С; 3 – 60 °С

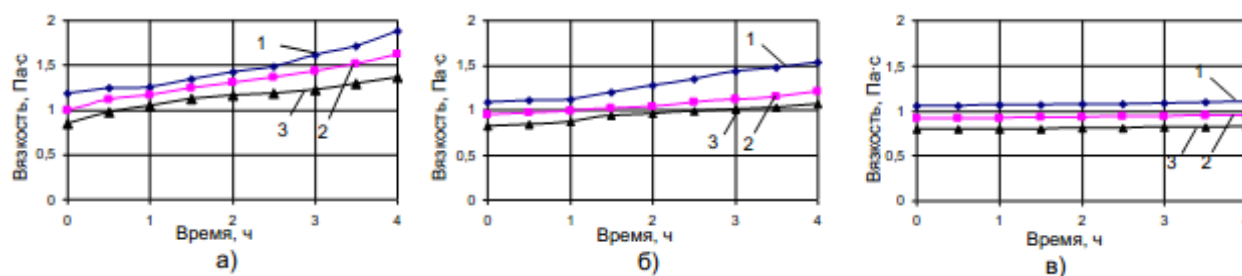


Рисунок 2 – Временная зависимость вязкости эпоксидных связующих при 40 °С от содержания ускорителя: а) – 1,5 масс. ч.; б) – 1,0 масс. ч.; в) – 0,5 масс. ч. и отвердителя 1 – 75 масс. ч.; 2 – 85 масс. ч.; 3 – 95 масс. ч

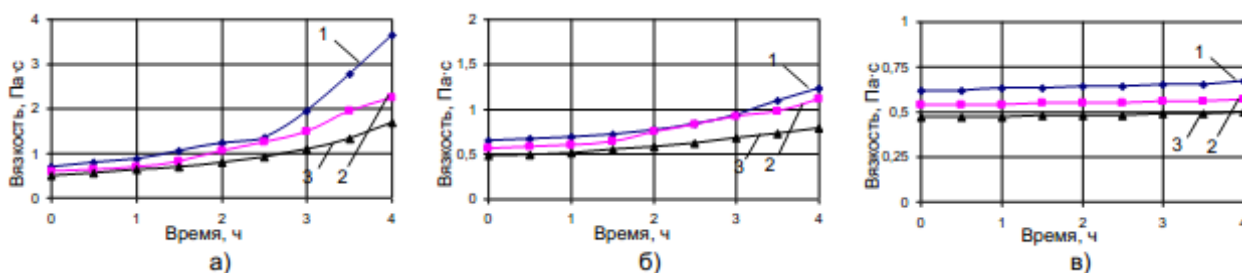


Рисунок 3 – Временная зависимость вязкости эпоксидных связующих при 50 °С от содержания ускорителя: а) – 1,5 масс. ч.; б) – 1,0 масс. ч.; в) – 0,5 масс. ч. и отвердителя 1 – 75 масс. ч.; 2 – 85 масс. ч.; 3 – 95 масс. ч

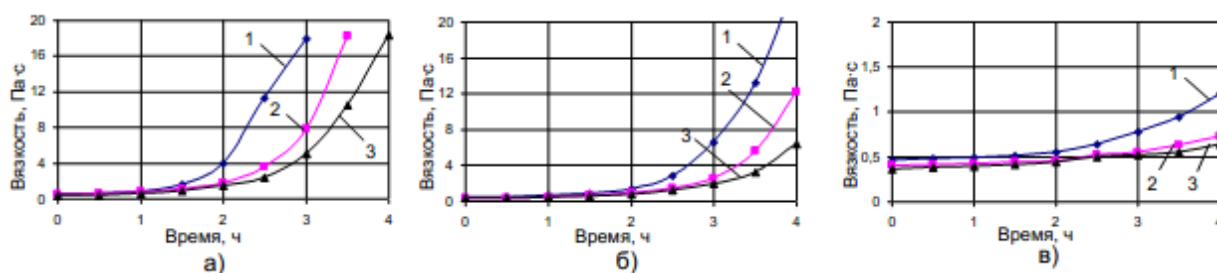


Рисунок 4 – Временная зависимость вязкости эпоксидных связующих при 60 °С от содержания ускорителя: а) – 1,5 масс. ч.; б) – 1,0 масс. ч.; в) – 0,5 масс. ч. и отвердителя 1 – 75 масс. ч.; 2 – 85 масс. ч.; 3 – 95 масс. ч

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник по композиционным материалам / под ред. Дж. Любина. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.

2. Батаев, А. А. Композиционные материалы / А. А. Батаев, В. А. Батаев. – Новосибирск: Учебники НГТУ, 2002. – 377 с.

3. Композиционные материалы: справочник / под ред. Д. М. Карпиноса. – Киев: Наука думка, 1985. – 592 с.

ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА И РЕОКИНЕТИКА ЭПОКСИАНГИДРИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ НАМОТОЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

4. Михайлин, Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю. А. Михайлин. – Санкт-Петербург : Профессия, 2008. – 822 с.

5. Михайлин, Ю. А. Требования к матрицам полимерных композиционных материалов / Ю. А. Михайлин. – УФА : Учебное пособие УГАТУ, 1996. – 70 с.

6. Татаринцева, О. С. Влияние модификации на свойства эпоксидангидридного связующего и микропластика на его основе / О. С. Татаринцева, Н. Н. Ходакова, Т. К. Углова // Пластические массы. – 2015. – № 5-6. – С. 47–49.

7. Пахомов, К. С. Влияние модификаторов на реокинетику отверждения хлоросодержащих эпоксидных связующих / К. С. Пахомов, А. Ю. Зарубина, Ю. В. Антипов, И. Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2012. – № 5. – С. 19–22.

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.

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.

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.

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.

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.

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.