

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ КОМПОЗИТОВ С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ ОТВЕРЖДЕНИЯ

Е.В. Атясова, А.Н. Блазнов, И.К. Шундрин, В.В. Самойленко,
В.В. Фирсов, С.С. Гребнев, И.А. Родионов

Проведены рецептурно-технологические исследования связующего ЭДИ и базальто- и стеклопластиков на его основе. Изготовлены образцы композитов для опор ВЛЭП. Исследована зависимость температуры стеклования композитов от степени отверждения. Показано, что температура стеклования композита зависит от состава связующего, и практически не зависит от наполнителя – базальтового и стеклянного ровинга. Сравнительные испытания одинаковых образцов методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), динамического механического анализа (ДМА) и авторским методом продольного изгиба показали близкие результаты определения температуры стеклования. Предложен состав связующего ЭДИ для получения эпоксикомпозитов с наибольшей теплостойкостью.

Ключевые слова: композитные опоры ВЛЭП, базальтопластики, стеклопластики, эпоксидное связующее, теплостойкость, температура стеклования, степень отверждения.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одними из наиболее значимых направлений в стратегическом реформировании электросетевого комплекса РФ являются снижение аварийности, повышение надежности ВЛЭП, сокращение затрат на строительство и аварийно-ремонтные работы, а также развитие научного и инновационного потенциала электросетевого комплекса в целом, в том числе в целях стимулирования развития смежных отраслей.

В период с 2015 по 2016 год, ЗАО «ФЕНИКС-88» ведется работа по реализации технического задания на ОКР «Разработка промежуточных опор (одноцепных и двуцепных) из композитных материалов для ВЛЭП на класс напряжения 35 кВ», заказчиком которой является ПАО «МРСК Центра и Приволжья». Следуя основным положениям технической политики ПАО «Россети», предусматривающим развитие электроэнергетической отрасли РФ с применением современных технологий и материалов, обладающих высокой надежностью и характеризующихся низкими эксплуатационными затратами, заказчиком были сформулированы основные требования к разрабатываемой продукции:

– возможность проведения строительно-монтажных работ, в том числе в стесненных условиях на ВЛЭП 35 кВ, и в условиях труднодоступной местности, когда требуется установка облегченных современных высоко-технологичных опор, позволяющих ускоренно с малыми затратами выполнить восстановление или монтаж новых ВЛЭП;

– снижение капиталоемкости строительства (реконструкции);

– увеличение сроков жизненного цикла ВЛЭП;

– снижение транспортного веса опор;

– простота их сборки и установки;

– высокая удельная прочность опор;

– стойкость к воздействию климатических факторов.

Отсутствие опыта и статистики не дает возможности однозначно убедиться в экономической и технической эффективности применения опор воздушных линий из композитных материалов, однако перспективы использования композитных опор, выполненных по аналогии с традиционными, имеют ряд очевидных преимуществ. Применение композитных опор модульного типа влечет за собой значительное уменьшение транспортных габаритов и как следствие упрощение и удешевление логистики и монтажа, снижение затрат на доставку опор к месту установки. Долговечность и прочностные характеристики композитов позволяют обеспечить увеличение срока эксплуатации, так же снижая расходы на обслуживание и ремонт. Кроме того, за счет сближения фаз и снижения волнового сопротивления, повышается пропускная способность ВЛ и, как следствие, уменьшение требуемого землеотвода.

Одним из ключевых этапов выполнения данной ОКР является исследование свойств применяемых полимерных композиционных материалов (ПКМ). Именно на этой стадии можно сделать предварительные выводы о правильности принятых технических и техно-

логических решений. Перспективными материалами для изготовления опор ВЛЭП методом мокрой намотки являются стекло- и базальтопластики.

Целью настоящей работы является исследование влияния степени отверждения на температуру стеклования, оптимизация рецептурно-технологических режимов изготовления ПКМ и сравнение результатов определения температуры стеклования и теплостойкости композитов разными методами.

Теплостойкость во многом определяет эксплуатационные характеристики материала, его долговечность. Теплостойкость ПКМ в первую очередь зависит от полимерной матрицы и показывает способность полимера при нагружении сохранять жесткостные характеристики. Существуют разные способы определения теплостойкости: для связующих – по Вика и Мартенсу [1], для ПКМ – метод термомеханического анализа (ТМА) [2, 3], динамического механического анализа (ДМА), методы термомеханических испытаний с помощью крутильных колебаний [4] и трехточечного изгиба [5], которые дают отличные друг от друга результаты [6].

Важным показателем для матрицы является степень полимеризации (отверждения), которая ответственна за неизменность свойств изделия в процессе эксплуатации и за конечные эксплуатационные характеристики. Для изучения степени отверждения наиболее простым и информационным методом является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Метод ДСК позволяет фиксировать тепловой поток, который характеризует происходящие в веществе изменения в результате нагрева или охлаждения. Метод ДСК [7, 8] позволяет с высокой степенью точности получать значения температур всех физических или химических превращений, проходящих в исследуемом объекте.

Экспериментально полученные кривые ДСК [9] представляют собой зависимость теплового потока (мДж/с) от температуры. При использовании для исследований неотвержденного материала, найденные значения температур начала и конца экзотермической реакции позволят определить режимы отверждения. Если же для исследования используется отвержденный полимер, то с помощью ДСК определяется значение температуры стеклования.

Большое влияние на результаты ДСК оказывает скорость процесса нагрева. Наиболее часто используется скорость нагрева 10 °С/мин. При наличии большого экзотерми-

ческого пика определяется его площадь и температурный интервал, а также максимум температуры, при которой реакция протекает с максимальной скоростью, и которая должна быть принята за температуру отверждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работах [10, 11] исследовали влияние на теплостойкость рецептуры связующего ЭДИ. Варьировали соотношение компонентов: отвердителя ИзоМТГФА от 75 до 95 масс. ч. и ускорителя УП-606/2 от 1,0 до 2,0 масс. ч., в расчете на 100 масс. ч. смолы ЭД-22. Показано, что наибольшее значение теплостойкости соответствует содержанию отвердителя 85 масс. ч., от ускорителя зависимость менее выражена, при увеличении его содержания от 1,0 до 1,5 масс. ч. теплостойкость отвержденного связующего возрастает.

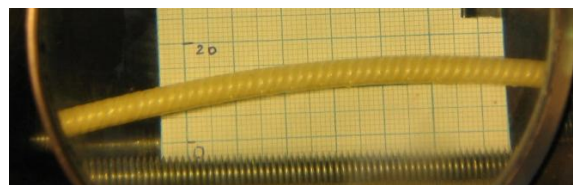
Из анализа исследованных составов было выбрано связующее ЭДИ (100/85/1), на основе которого были изготовлены лабораторные образцы в виде пластин из базальтового BCF 17-2520-KV12 и стеклянного ЕС 17-1200-35 ровингов. Образцы изготавливали и отверждали в одинаковых условиях: после желатинизации при температуре 100–110 °С (маркировка БП-1, СП-1) отверждали при 150 °С в течение 1 ч (БП-2, СП-2) и 4 ч (БП-3, СП-3) соответственно. С линии производства стеклопластиковых стержней были отобраны образцы, прошедшие стадию желатинизации (маркировка СП), изготовленные на стеклянном ровинге ЕС 17-1200-35 с применением рецептуры связующего ЭДИ (100/75/1,4), отвержденной на производстве. От этих же стержней были отрезаны образцы и отверждены в установленном регламентом режиме (маркировка СП-Т). Для контроля использовали образец С, изготовленный и отвержденный на производстве.

Образцы, полимеризованные в одних условиях, были разбиты на группы для параллельных испытаний тремя разными методами. Одну часть подвергали испытаниям на теплостойкость при нагружении продольным изгибом на установке [12] по методике [13, 14]. На рисунке 1 приведены характерные фотографии нагруженного образца и характер разрушения после испытаний. Отмечено, что при термомеханических испытаниях разрушение стержней и пластин происходит в средней части (в зоне наибольшего прогиба), трещина зарождается по сжатым волокнам и образец принимает «треугольную» форму. Это существенно отличается от характера разрушения при механических испытаниях на

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ КОМПОЗИТОВ С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ ОТВЕРЖДЕНИЯ

продольный изгиб, при которых разрушение происходит по растянутым слоям, или носит смешанный характер по сжатым и растяну-

тым, образец разрушается с образованием «метелки» в средней части [15, 16].



а



в



б



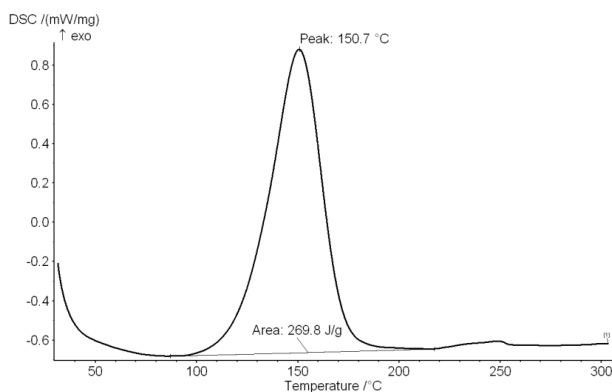
г

Рисунок 1 – Нагруженные образцы и характер разрушения при термомеханических испытаниях: а, б – круглый стеклопластик, в, г – плоский базальтопластик

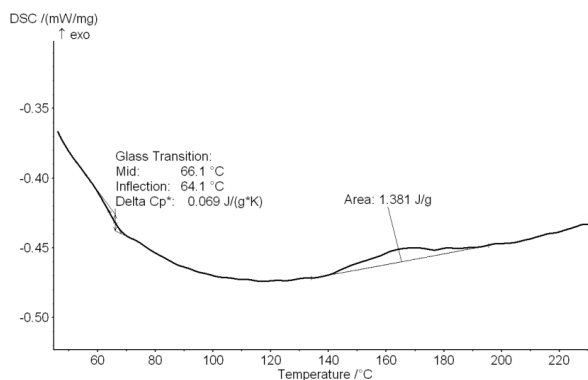
Исследования по определению степени превращения и температуры стеклования образцов стекло- и базальтопластиков проводились методом ДСК на приборе NETZSCH STA 409 PC в лаборатории физических мето-

дов исследования НИОХ (г. Новосибирск) по методике, описанной в литературе [17–19].

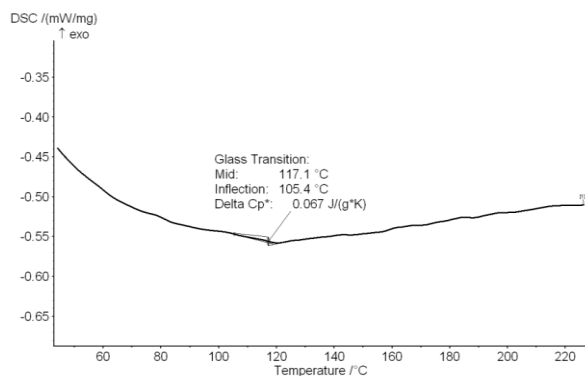
Некоторые характерные диаграммы приведены на рисунках 2–4.



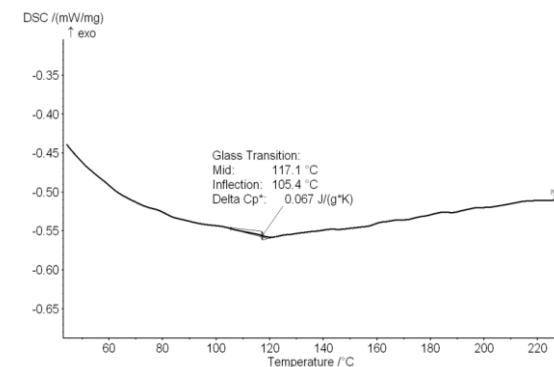
а



в



б



г

Рисунок 2 – ДСК диаграмма эпоксидного связующего 100/75/1,4 (а) и стеклопластиков на его основе: С (б); СП (в); СП-Т (г)

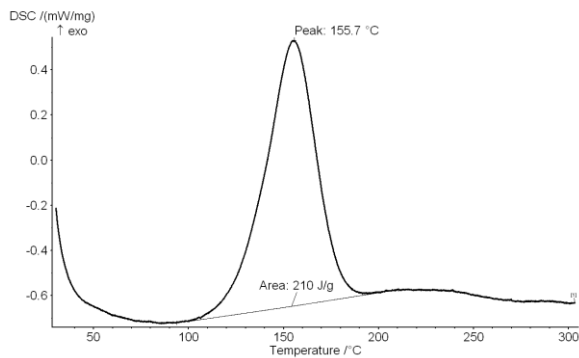
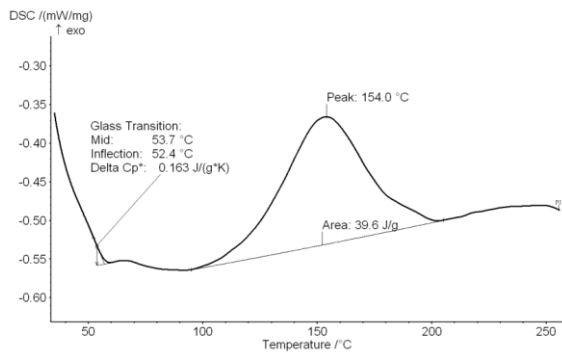
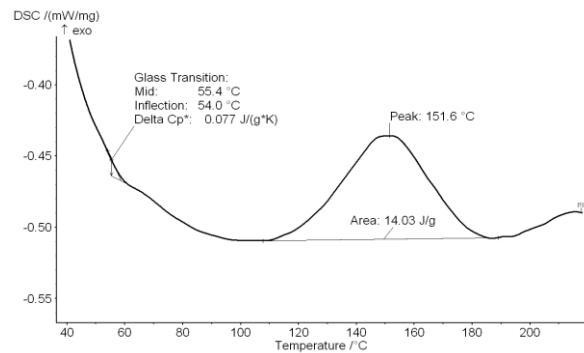


Рисунок 3 – ДСК диаграмма эпоксидного связующего 100/85/1

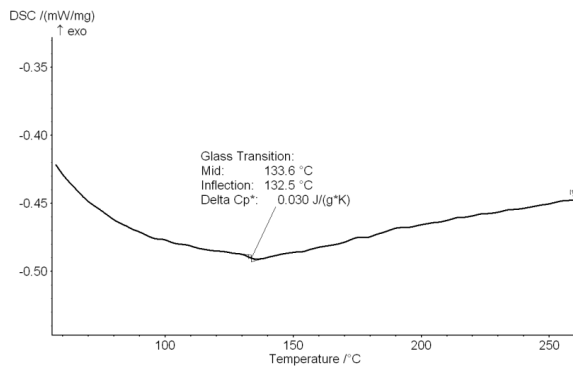
Методом ДСК по ISO 11357-2:1999 определили степень отверждения образцов ПКМ по тепловому эффекту (по отношению к неотвержденному связующему), и температуру стеклования. На диаграммах видно, что образцы БП-1 и СП-1 имеют ярко выраженные пики теплового эффекта (свидетельствующие о неполном отверждении), в то время как для образцов БП-3 и СП-3 пики теплового эффекта отсутствуют (полное отверждение). Выявлена зависимость между степенью отверждения и температурой стеклования: образцы БП-1 и СП-1 имеют низкую температуру стеклования 53,7 и 55,4 °С, а образцы БП-3 и СП-3 – более высокую 137,2 и 137,9 °С, соответственно.



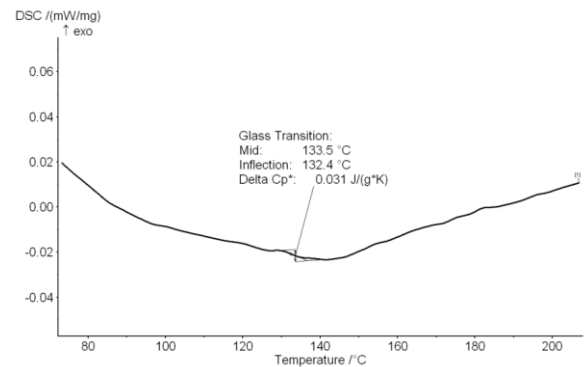
а



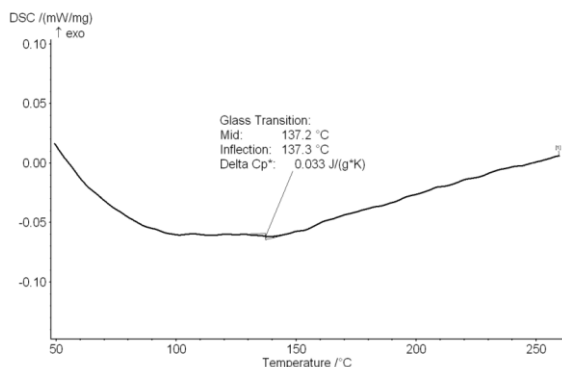
г



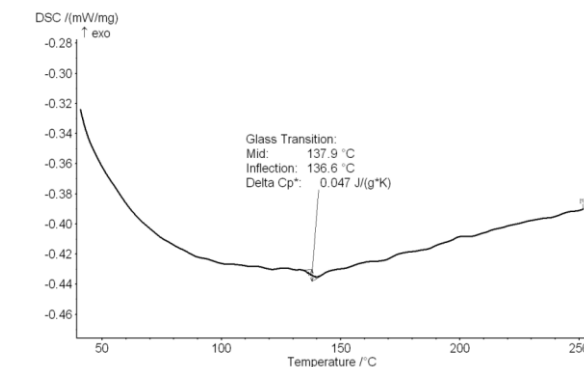
б



д



в



е

Рисунок 4 – ДСК-диаграммы образцов композитов на основе связующего ЭДИ состава 100/85/1: базальтопластика БП-1 (а); БП-2 (б); БП-3 (в) и стеклопластика СП-1 (г) СП-2 (д); СП-3 (е)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ КОМПОЗИТОВ С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ ОТВЕРЖДЕНИЯ

Выполнены исследования таких же образцов методом ДМА по определению температуры стеклования по ASTM D4065. Измерения проводили на приборе динамического механического анализа NETZSCH DMA 242 C (НИОХ, г. Новосибирск) со скоростью нагрева 3 °С/мин. Для сравнения на рисунке 5 показаны ДМА-

диаграммы для образцов стеклопластика на основе связующего ЭДИ 100/75/1,4 и ЭДИ 100/85/1. ДМА-диаграммы для образцов базальтопластика БП-1, БП-2, БП-3 схожи с представленными для образцов СП-1, СП-2, СП-3. В таблице 1 сведены средние результаты исследований методами ДСК и ДМА.

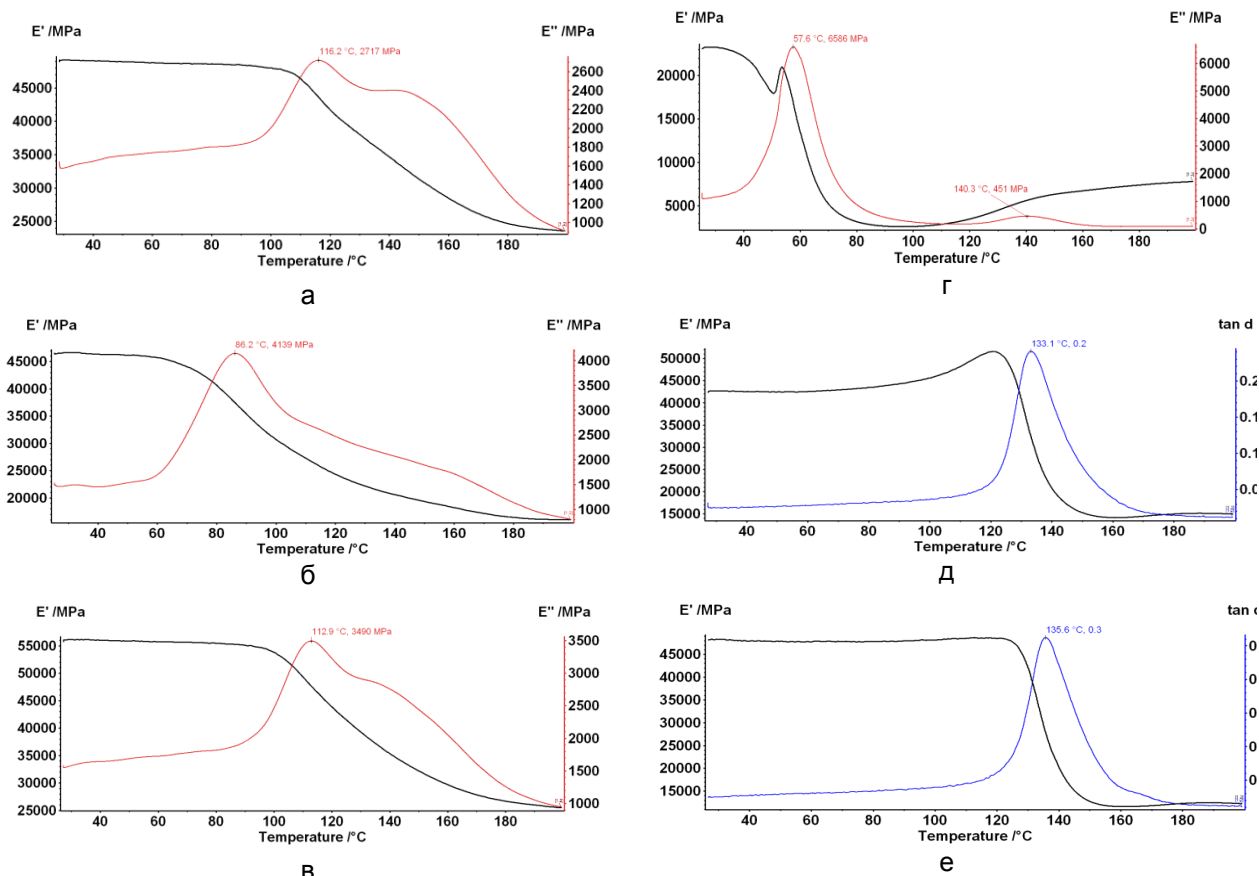


Рисунок 5 – ДМА-диаграммы образцов стеклопластика С (а); СП (б); СП-Т (в) на основе связующего ЭДИ 100/75/1,4 и стеклопластика СП-1 (г) СП-2 (д); СП-3 (е) на основе связующего ЭДИ 100/85/1

По данным рисунков 2–5 и таблицы 1 следует, что значения температуры стеклования, определенные на одинаковых образцах методами ДСК и ДМА, практически совпадают, и соответствуют значениям температуры стеклования этих образцов, определенной предлагаемым методом продольного изгиба, с отклонением до 2 %. Метод ДСК регистрирует тепловой эффект доотверждения для образцов СП, БП-1, СП-1, но не регистрирует его для образцов БП-2, СП-2, однако температура стеклования еще возрастает. Температура стеклования в первые 30 минут

отверждения возрастает скачкообразно, затем более плавно, и после 4-х часов практически не изменяется (что свидетельствует о полном превращении). Образцы СП и СП-1 отличаются рецептурой связующего, что приводит к заметным отличиям в значениях температуры стеклования. При этом образцы базальто- и стеклопластиков на основе связующего ЭДИ 100/85/1,0 дают одинаковые результаты. Из анализа данных таблицы 1 следует, что решающую роль для температуры перехода композитов играет связующее, на основе которого они изготовлены.

Таблица 1 – Характеристика образцов и результаты испытаний

Обозначение образца	Режимы отверждения		Тепловой эффект отверждения композита Дж/г	Степень отверждения связующего, %	Температура стеклования, °С		Температура стеклования, °С (метод продольного изгиба)
	Температура, °С	Время, час.			метод ДСК	метод ДМА	
Рецептура связующего ЭДИ: ЭД-22 – 100 масс. ч., ИзоМТГФА – 75 масс. ч., УП 606/2 – 1,4 масс. ч							
ЭДИ 100\75\1,4	–	–	269,8	0	–	–	–
С	160	4	отсутствует	99*	117,1	116,2	120
СП	160–200	1–2 мин	1,38	97	66,1	68	69
СП-Т	160	4	отсутствует	99*	112,6	112,9	116
Рецептура связующего ЭДИ: ЭД-22 – 100 масс. ч., ИзоМТГФА – 85 масс. ч., УП 606/2 – 1,0 масс. ч							
ЭДИ 100\85\1,0	–	–	210,0	0	–	–	–
БП-1	100–110	30 мин	23,73	65,76	53,7	55,6	56
БП-2	150	1	отсутствует	99*	133,6	132,0	135
БП-3	150	4	отсутствует	99*	137,7	136,6	140
СП-1	100–110	30 мин	14,03	64,7	55,4	57,6	60
СП-2	150	1	отсутствует	99*	133,5	133,7	137
СП-3	150	4	отсутствует	99*	137,9	136,4	142
Примечание. *Прибор NETZSCH STA 409 PC не фиксирует теплового эффекта доотверждения, однако температура стеклования СП-3 и БП-3 повышается, и степень отверждения на практике не может быть 100 %.							

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе выполненных исследований подобрана рецептура и режим отверждения связующего, обеспечивающие наибольшую теплостойкость (по Мартенсу). На его основе изготовлены образцы стекло- и базальтопластиков с разной степенью отверждения, проведены сравнительные термомеханические испытания предложенным методом продольного изгиба с методами ДСК и ДМА. Установлено, что температура стеклования композитов определяется рецептурой связующего, не зависит от вида волокнистого наполнителя и в среднем на 15–20 °С превышает теплостойкость связующего по Мартенсу. По полученным результатам даны рекомендации по оптимальной рецептуре и режиму отверждения изделий из композитов для их полной полимеризации, с целью обеспечения максимальной для эпоксикомпозитов теплостойкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 21341-75 Пластмассы и эбонит. Метод определения теплостойкости по Мартенсу. –

М. : Изд-во стандартов, 1981. – 9 с.

2. Буянов, И. А. Особенности оценки теплостойкости полимерных связующих / И. А. Буянов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2013. – № 5. – С. 27–30.

3. ISO 11359-2:1999 Plastics – Thermomechanical analysis (TMA) – Part 2: Determination of coefficient of linear thermal expansion and glass transition temperature.

4. Филистович, Д. В. Автоматизированная установка для динамического механического анализа / Д. В. Филистович, О. В. Старцев, А. Я. Суранов // Приборы и техника эксперимента. – 2003. – № 4. – С. 163–164.

5. Савин, В. Ф. Методика определения термомеханических характеристик полимерных композиционных материалов / В. Ф. Савин, А. Н. Луговой, Ю. П. Волков // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2003. – Т. 69, № 6. – С. 40–43.

6. Блазнов, А. Н. Моделирование процесса разрушения композитных материалов под действием нагрузки и температуры / А. Н. Блазнов, А. С. Кротов, Е. В. Атясова // Южно-Сибирский научный вестник. – 2014. – № 4 (8). – С. 7–11.

7. Чуднов, И. В. Исследование свойств полимерных связующих термоаналитическими методами / И. В. Чуднов // Энциклопедия инженера-

химика. – 2013. – № 4. – С. 30–35.

8. Чуднов, И. В. Особенности исследования гибридных полимерных связующих методом дифференциальной сканирующей калориметрии / И. В. Чуднов, Э. Ш. Ахметова, Г. В. Малышева // *Материаловедение*. – 2013. – № 5. – С. 22–25.

9. Бессонов, И. В. Реологический и термический анализ низковязких эпоксиэфурановых композиций / И. В. Бессонов, А. В. Полежаев, М. Н. Кузнецова, В. А. Нелюб, И. А. Буянов // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2013. – № 4. – С. 29–33.

10. Татаринцева, О. С. Оптимизация рецептуры эпоксидного связующего для изготовления стекло- и базальтопластиковой арматуры / О. С. Татаринцева, В. В. Самойленко, Д. Е. Зимин // *Ползуновский вестник*. – 2013. – № 3. – С. 263–266.

11. Самойленко, В. В. Исследование теплостойкости полимерных композитов на основе эпоксидных матриц / В. В. Самойленко, Е. В. Атясова, А. Н. Блазнов, Д. Е. Зимин, О. С. Татаринцева, Н. Н. Ходакова // *Ползуновский вестник*. – 2015. – № 4, Т. 1. – С. 131–135.

12. Патент РФ на полезную модель № 148830. Установка для определения термомеханических характеристик полимерных композиционных материалов / Рудольф А. Я., Поздеев С. П., Блазнов А. Н., Савин В. Ф., Атясова Е. В. Заявка № 2014129038/14 от 15.07.2014; опубл. 20.12.2014, Бюл. № 35.

13. Пат. РФ № 2564520. Способ определения термомеханических характеристик полимерных композиционных материалов / Рудольф А. Я., Поздеев С. П., Савин В. Ф., Блазнов А. Н., Атясова Е. В. Заявка № 2014129121/14 от 15.07.2014; опубл. 10.10.2015, Бюл. № 28.

14. Атясова, Е. В. Теплостойкость полимерных композиционных материалов при продольном изгибе / Е. В. Атясова, А. Н. Блазнов, В. Ф. Савин // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2014. – Т. 80, № 12. – С. 53–57.

15. Блазнов, А. Н. Методы механических испытаний композиционных стержней: монография / А. Н. Блазнов, В. Ф. Савин, Ю. П. Волков, А. Я. Рудольф, О. В. Старцев, В. Б. Тихонов; под ред. А. Н. Блазнова, В. Ф. Савина. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2011. – 314 с.

16. Блазнов, А. Н. Влияние степени отверждения связующего на температуру стеклования композитных материалов / А. Н. Блазнов, Е. В. Атясова, Н. В. Бычин, И. К. Шундрин, Н. Н. Ходакова, В. В. Самойленко // *Южно-сибирский научный вестник*. – 2016. – № 1(13). – С. 13–20.

17. Антюфеева, Н. В. Методические подходы термоаналитических исследований для оценки свойств препрегов и углепластиков / Н. В. Антюфеева, В. М. Алексахин, Г. Ф. Железина, Ю. В. Столянок // *Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам»*. – 2012. – № 4. – С. 18–27.

18. ISO 11357-2:1999. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC).

Часть 2. Определение температуры стеклования.

19. ISO 11357-2:1999. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии реакции и степени превращения.

Атясова Евгения Владимировна, инженер лаборатории *Материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института 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 Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН)*, тел.: (3854) 30-58-82, e-mail: blaznov74@mail.ru.

Шундрин Инна Казимировна, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории *физических методов исследования, НИОХ СО РАН*, тел.: (383) 330-78-64, e-mail: ishund@nioch.nsc.ru.

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)*, 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 Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН)*, тел.: 8-(3854) 30-59-06, e-mail: labmineral@mail.ru.

Гребнев Сергей Сергеевич, инженер научно-технического отдела ЗАО "ФЕНИКС-88", тел.: (383)344-86-88, e-mail: gss@fenix-88.ru.

Родионов Игорь Александрович, заместитель главного инженера по эксплуатации ПАО «МРСК Центра и Приволжья» филиал «Тулэнерго», тел.: 8-(4872) 32-77-69, e-mail: rodionov_ia@tl.mrsk-cp.ru.