

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА СВЯЗУЮЩЕМ С РАЗЛИЧНОЙ РЕЦЕПТУРОЙ

А.Н. Блазнов, М.В. Комарова, М.Е. Журковский, Д.Е. Зимин, Т.К. Углова

Актуальность работы заключается в поиске оптимальных рецептурно-технологических параметров для повышения теплостойкости изделий на основе армированных пластиков. Обоснован выбор связующего для повышения теплостойкости композитов. Предварительно показано повышение теплостойкости на образцах отвержденного связующего и на лабораторных образцах базальто- и стеклопластиков. Целью работы является изготовление образцов композитов с повышенной теплостойкостью на выбранном связующем в опытно-промышленных условиях. Проведена намотка трех партий стеклопластиковых стержней в опытно-промышленных условиях. Выполнены термомеханические исследования образцов стержней опытных партий в сравнении с контрольными образцами, изготовленными по утвержденной рецептуре и технологии. Определение температуры стеклования образцов проводили методами термомеханического анализа (ТМА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и авторским методом продольного изгиба. Сравнительные испытания одинаковых образцов тремя разными методами показали близкие результаты определения температуры стеклования. Теплостойкость стержней от всех трех опытных партий стабильно превышает теплостойкость контрольных образцов, изготовленных по базовой технологии, на 10-15 °С. Подтверждены результаты, полученные ранее авторами в лабораторных условиях. Показана возможность и даны рекомендации по изготовлению стеклопластиковых изделий, удовлетворяющих требованиям технических условий и регламента, с повышенной теплостойкостью.

Ключевые слова: температура стеклования, стеклопластик, теплостойкость, эпоксидное связующее, рецептура, намотка, отверждение, ТМА, ДСК, продольный изгиб

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1,2] 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.

В работах [3, 4] подтверждена эффективность использования выбранного связующего для изготовления намоточных композитов. В лабораторных условиях были изготовлены образцы стекло- и базальтопластика, теплостойкость которых на 10-15 °С превышала теплостойкость стеклопластиков на обычном связующем.

Целью настоящей работы является изготовление образцов композитов с повышенной теплостойкостью на выбранном связующем в опытно-промышленных условиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

Предварительно была подобрана рецептура связующего, из условия желатинизации в полимеризаторах линии, без изменения параметров техпроцесса. Обоснованная прежде [1,2] рецептура связующего ЭДИ (100/85/1-1,5) с содержанием 1-1,5 масс.ч. УП 606/2 не удовлетворяла по времени гелеобразования, поэтому была принята рецептура 100/85/3 (3 масс.ч. УП 606/2), которая соответствовала по содержанию УП 606/2, принятой для этой линии, и обеспечивала удовлетворительное время гелеобразования (таблица 1).

Опытную отработку вели на стержнях стеклопластиковой арматуры диаметром 5,5 мм (СПА-5,5) по ТУ 2296-001-20994511 [5]. После выхода на режим, изготавливались опытные образцы на выбранной рецептуре связующего ЭДИ, отбирались с этой же линии контрольные образцы, изготовленные по утвержденной технологии и рецептуре связующего. В лаборатории ИПХЭТ СО РАН были выполнены испытания по определению температуры стеклования опытных образцов в сравнении с контрольными, соответствующими требованиям ТУ 2296-001-20994511.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА СВЯЗУЮЩЕМ С РАЗЛИЧНОЙ РЕЦЕПТУРОЙ

Таблица 1 – Подбор рецептуры связующего

| Характеристика связующего | Базовая рецептура | Рецептура «ИПХЭТ» | |
|------------------------------------|-------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| | | Содержание УП 606/2 1,5 масс.ч. | Содержание УП 606/2 3 масс.ч |
| Вязкость, мин | 0'37" | 0'37" | 0'39" |
| Время гелеобразования, мин | 2'50" | 5'50" | 3'20" |
| Время жизни после 4 часов при 25°C | 2'20" | – | 2'10" |

Испытания выполняли методами термомеханического анализа (ТМА) [6, 7], дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [8, 9] и оригинальным методом продольного изгиба [10, 11]. Для каждой партии отбирали образцы, сошедшие с линии (неотвержденные) и отвержденные согласно утвержденному техпроцессу (при температуре 160 °С в течение 4 часов).

Для определения температуры стеклования методом ТМА из образцов вырезали призмы размерами 4x4x10 мм и проводили нагружение в средней части образца поперек волокон на приборе METTLER TOLEDO TMA/SDTA 840. Типичная диаграмма для од-

ного из неотвержденных стержней приведена на рисунке 1. Температуру стеклования определяли в соответствии с методикой [6, 7], как точку пересечения касательных, проведенных к термомеханической кривой до и после перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Для исследований методом ДСК использовали отрезки стержней толщиной 1-1,5 мм весом около 65 мг. Типичные диаграммы, получаемые методом ДСК на приборе METTLER TOLEDO STARe модуль DSC 822e, приведены на рисунках 2а и 2б, для неотвержденных и отвержденных образцов соответственно.

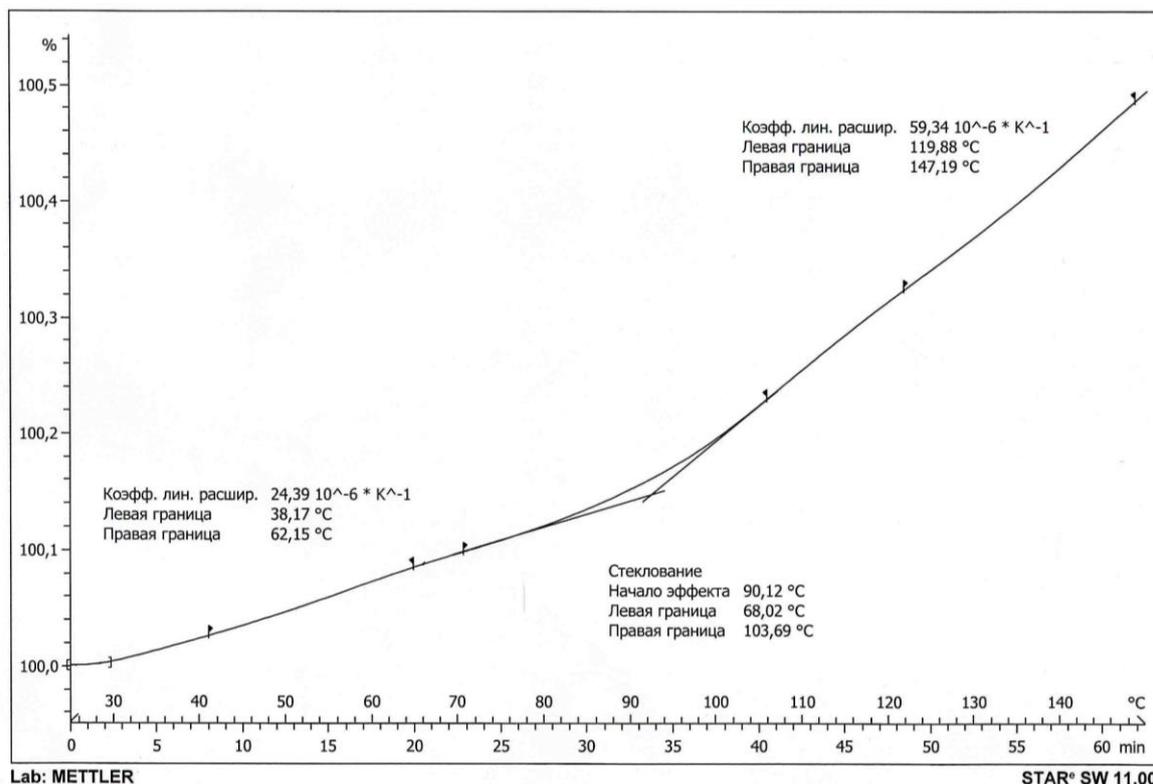
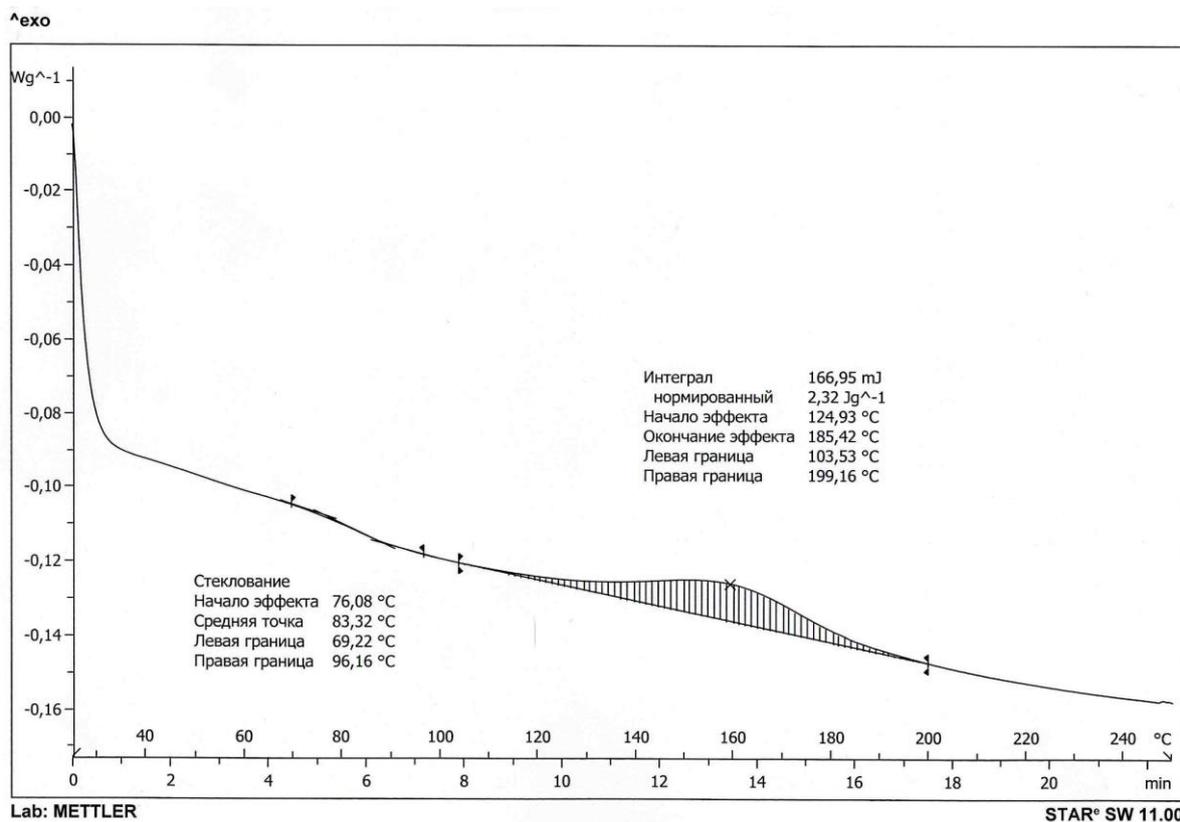
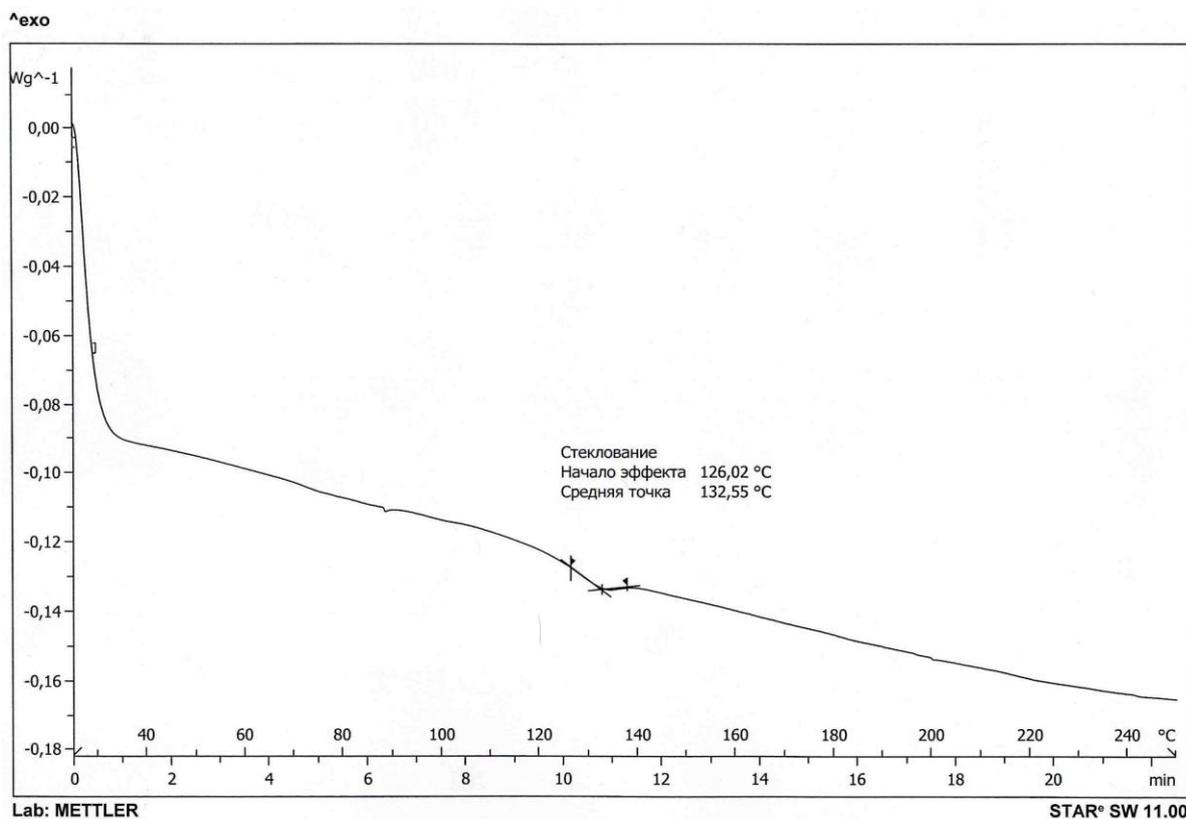


Рисунок 1 – ТМА-кривая неотвержденного образца базовой рецептуры



а



б

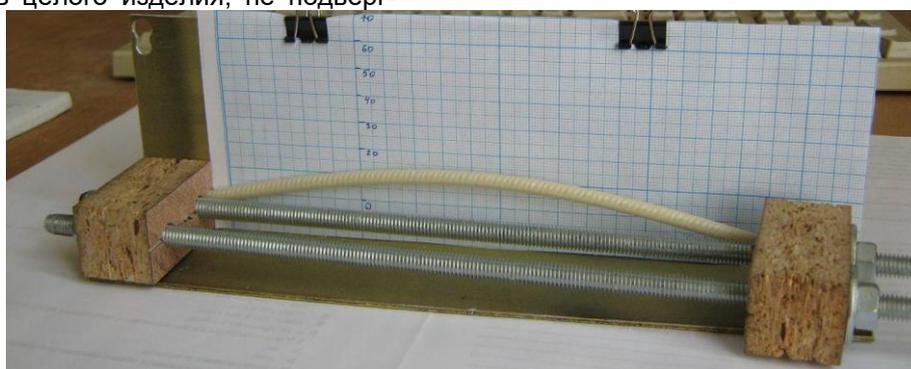
Рисунок 2 – ДСК-диаграммы неотвержденного (а) и отвержденного (б) образца предложенной рецептуры

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА СВЯЗУЮЩЕМ С РАЗЛИЧНОЙ РЕЦЕПТУРОЙ

На рисунке 2а виден пик экзоэффекта, что свидетельствует о неполном отверждении образца. Температура стеклования идентифицируется на ДСК-кривой как S-образный перегиб кривой, и существенно отличается у неотреженных и отвержденных образцов.

Методы ТМА и ДСК требуют тщательной трудоемкой подготовки образцов с помощью механической обработки, при этом нарушается структура и свойства изделий. Свойства срединных слоев, подвергаемых испытаниям, могут существенно отличаться от свойств цельного изделия. Для того чтобы оценить теплостойкость целого изделия, не подверг-

нутого механической обработке, авторами предложен оригинальный метод [11]. Сущность метода заключается в нагреве стержня, подвергнутого продольному изгибу до заданной фиксированной величины прогиба (рисунок 3а). В процессе нагрева происходит переход матрицы из стеклообразного состояния в высокоэластическое, что сопровождается резким разрушением упругого стержня в средней части (рисунок 3б). Таким образом, за теплостойкость образца принимается температура, при которой произошло разрушение



а



б

Рисунок 3 – Нагруженный образец (а) и образцы после испытаний (б) при определении теплостойкости с помощью метода продольного изгиба

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опытную намотку первой партии стержней вели на выбранной рецептуре связующего ЭДИ с содержанием компонентов – ЭД-22/ИМТГФА/УП-606/2 в массовых частях: 100/85/3.

В ходе опытной намотки визуально отмечено, что связующее было более жидкое, чем для базовой рецептуры и отжималось в ванночке. В результате в стержнях оказалось низкое содержание связующего – 12,4 %, при минимально допустимом количестве 14 % согласно требованиям ТУ 2296-001-20994511.

Результаты испытаний образцов первой опытной партии приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, теплостойкость опытных стержней по предлагаемой рецептуре стабильно выше для всех методов испытаний.

При второй намотке экспериментальным путем подбирали режимы, чтобы реализовать рекомендованную рецептуру 100/85/1,5. Для этого снизили линейную скорость протягивания стержня, чтобы желатинизация происходила в последнем (или предпоследнем) полимеризаторе. Как и в первом случае, связующее отжималось в основном в пропиточной ванночке. Это сказалось на содержании свя-

зующего в изделии – 10,8 % по массе, у контрольных образцов с этой же линии – 14,4 %.

Результаты испытаний стержней второй опытной партии приведены в таблице 3.

Таблица 2 – Результаты испытаний первой опытной партии

| Обозначение образца | Содержание связующего, % масс. | Доотверждение в печи | Температура стеклования, °С | | Тепловой эффект, Дж/г | Температура стеклования, °С (метод продольного изгиба) |
|---------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------|-----------------------|--|
| | | | метод ТМА | метод ДСК | | |
| 1К | 14,4 | неотвержденные | 105,94 | 90,94 | +0,83 | 92,3 |
| | | отвержденные | 116,55 | 117,58 | – | 121,8 |
| 1И | 12,4 | неотвержденные | 98,0 | 79,16 | +1,36 | 90,6 |
| | | отвержденные | 133,65 | 129,85 | – | 127,4 |

Примечание: К – контрольные образцы, изготовленные на базовой рецептуре; И – опытные образцы, изготовленные на рецептуре, рекомендованной авторами

Таблица 3 – Результаты испытаний второй опытной партии

| Обозначение образца | Содержание связующего, % масс. | Доотверждение в печи | Температура стеклования, °С | | Тепловой эффект, Дж/г | Температура стеклования, °С (метод продольного изгиба) |
|---------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------|-----------------------|--|
| | | | метод ТМА | метод ДСК | | |
| 2К | 14,4 | неотвержденные | – | 95,09 | +0,77 | 87,7 |
| | | отвержденные | 115,53 | 119,98 | – | 117,1 |
| 2И | 10,8 | неотвержденные | – | 102,32 | +0,48 | 71,6 |
| | | отвержденные | 122,21 | 126,94 | – | 118,9 |

Исследования тремя разными методами подтвердили для намотки 2, что температура стеклования для стержней с рецептурой ИПХЭТ стабильно выше температуры стеклования для стержней по стандартной рецептуре.

Учитывая опыт первых двух намоток, провели изготовление третьей опытной партии стержней. Целью было повысить содержание связующего для требуемых по регламенту значений, с сохранением повышенной температуры стеклования.

В ходе предыдущих двух намоток была выявлена причина, возможно влияющая на низкое содержание связующего в изделии: высокая температура связующего в пропи-

точной ванне - до 50 °С (вследствие этого вязкость связующего низкая, и оно отжималось уже в ванне).

В связи с этим, при проведении намотки контролировали температуру связующего в ванночке, поддерживая ее на уровне 35-40 °С с целью повысить вязкость.

В остальном в техпроцесс не вносилось изменений, содержание УП-606/2 приняли 3 масс.ч., установленное для производственной линии.

Содержание связующего в опытных образцах – 15,59 %, для контрольных образцов с этой же линии – 17,36 %. Результаты термомеханических исследований третьей опытной партии приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты испытаний третьей опытной партии

| Обозначение образца | Содержание связующего, % масс. | Доотверждение в печи | Температура стеклования, °С | | Тепловой эффект, Дж/г | Температура стеклования, °С (метод продольного изгиба) |
|---------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------|-----------------------|--|
| | | | метод ТМА | метод ДСК | | |
| 3К | 17,36 | неотвержденные | 93 | 104,95 | +1,09 | 98,5 |
| | | отвержденные | 117,19 | 124,10 | – | 129,2 |
| 3И | 15,59 | неотвержденные | 100 | 84,73 | +1,93 | 93,4 |
| | | отвержденные | 129,72 | 132,55 | – | 138,0 |

По данным таблицы следует, что изготовлена опытная партия изделий, удовлетворяющая требованиям регламента и ТУ 2296-001-20994511 по содержанию связующего. Показана принципиальная возможность изготовления изделий по рекомендованной рецептуре с контролем температуры связующе-

го в ванночке 35-40 °С. При этом температура стеклования для стержней с рецептурой ИПХЭТ стабильно выше температуры стеклования контрольных образцов, изготовленных по стандартной рецептуре на той же линии. Это подтверждает предварительные ре-

зультаты, полученные в лабораторных условиях [1-4, 12-13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены изделия, удовлетворяющие требованиям регламента и технических условий по содержанию связующего и обладающие повышенной температурой стеклования, по сравнению с контрольными образцами.

2. Подтверждена зависимость температуры стеклования от рецептуры связующего. Показано, что максимальной теплостойкостью обладают стеклопластиковые стержни, изготовленные на связующем ЭДИ с содержанием компонентов ЭД-22/ИМТГФА/УП-606/2 в массовых частях: 100/85/(1,5-3). Результаты подтверждены трижды, при намотках опытных партий в разное время на разных линиях.

3. Использовано 3 метода измерений температуры стеклования – ДСК, ТМА, и авторский метод при продольном изгибе. Все методы дают незначительно отличающиеся по абсолютной величине результаты, но общая тенденция и зависимость теплостойкости от рецептуры связующего сохраняется. Показана адекватность предложенного авторами метода экспресс-испытаний по сравнению с методами по международным стандартам.

4. Полученные результаты представляют научный и практический интерес, и могут быть использованы на производстве для изготовления изделий с повышенной теплостойкостью, для проведения сертификационных испытаний и подтверждения результатов испытаний в заводской лаборатории независимыми методами испытаний по международным стандартам.

Работа выполнена при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г.Бийск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.

2. 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.

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

Родионов И.А. Исследование теплостойкости композитов с разной степенью отверждения / Ползуновский вестник – 2016. – № 4. Т. 1. – С. 229-235.

4. Blaznov, A.N. Thermomechanical characterization of BFRP and GFRP with different degree of conversion / A.N. Blaznov, E.V. Atyasova, I.K. Shundrina, V.V. Samoilenko, V.V. Firsov, A.S. Zubkov // Polymer Testing. - Vol. 60, July 2017, P. 49–57.

5. ТУ 2296-001-20994511-06. Арматура стеклопластиковая. Технические условия.

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

7. ГОСТ 32618.2-2014. Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 2. Определение коэффициента линейного теплового расширения и температуры стеклования. – М.: Стандартинформ, 2014. – 12 с.

8. ISO 11357-2:1999. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 2. Определение температуры стеклования.

9. Ходакова, Н.Н. Термоаналитические исследования полимерного композиционного материала / Н.Н. Ходакова, В.В. Самойленко, А.Н. Блазнов // Ползуновский вестник – 2016. – № 4. Т. 1. – С. 218-224.

10. 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.

11. Заявка на получение патента на изобретение № 2017130113 от 24.08.2017. Способ и устройство для определения теплостойкости полимерных композиционных материалов / А.Н. Блазнов, Е.В. Атясова, Д.Е. Зимин, В.В. Самойленко, В.В. Фирсов, М.Е. Журковский

12. 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. [Электронный ресурс] / 2016. № 1(13). – С. 13–20.

13. Блазнов, А.Н. Анализ методов термомеханических испытаний композитных материалов и сравнение результатов / А.Н. Блазнов, Е.В. Атясова, В.В. Самойленко // Южно-сибирский научный вестник. [Электронный ресурс] / 2017. № 1(17). – С. 54-69.

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), (3854) 30-58-82., blaznov74@mail.ru

Комарова Марина Витальевна – к.ф.-м.н., научный сотрудник лаборатории Физико-химических основ создания энергетических конденсированных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), (3854) 30-18-66., mv10mv@mail.ru

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

Углова Татьяна Константиновна – ведущий инженер лаборатории Материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), 8-(3854) 30-59-06, labmineral@mail.ru