

РАЗДЕЛ 3. МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.04.033
УДК 620.174: 678.01

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ БАЛЛОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Д. Е. Зимин, А. Н. Блазнов

Проведены экспериментальные исследования по разработке рецептуры эпоксидных связующих для производства баллонов высокого давления методом «мокрой» намотки. Получены значения реологических и физико-механических свойств композиций на основе эпоксидных смол ЭД-20, ЭХД и УП-610, в зависимости от содержания отверждающих агентов. Показано, чтобы получить приемлемое время желатинизации около 6 минут, содержание отвердителя ИМТГФА должно находиться в пределах 130–140 масс. ч., а ускорителя УП 606/2 – 1–1,5 масс. ч. Для исследований физико-механических свойств проводили испытания на растяжения и трехточечный поперечный изгиб отвержденных образцов. Для композиций на основе азотсодержащей эпоксидной смолы УП-610, с увеличением содержания отвердителя ИМТГФА прочность на разрыв медленно возрастает, прочность на изгиб имеет максимум при содержании ИМТГФА 140 масс. ч. Для композиций на основе эпоксидной смолы ЭХД прочность на разрыв возрастает с увеличением содержания УП 606/2, а при испытаниях на трехточечный изгиб, достигнув максимума при 0,4 масс. ч., прочность снижается при дальнейшем увеличении содержания ускорителя. Максимальные значения прочности при растяжении и изгибе композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20, достигаются при содержании ускорителя УП 606/2 на уровне 1,5 масс. ч. Исходя из полученных реологических и физико-механических характеристик полимерных композиций, предложены рецептуры связующих для изготовления композитных баллонов по технологии «мокрой» намотки.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, отвердитель, ускоритель, вязкость, время желатинизации, прочность на разрыв и изгиб, композитные баллоны.

ВВЕДЕНИЕ

Материалы и технологии, которые еще пару десятков лет назад находили свое применение исключительно в военных сферах, сегодня активно используются в производстве промышленных и бытовых изделий. Одним из характерных примеров являются полимерные композиционные материалы (ПКМ), армированные стеклянными, базальтовыми, углеродными и другими видами волокон. Появившись впервые в авиакосмической, ракетной, судостроительной и других отраслях военно-промышленного комплекса, они постепенно стали внедряться в производстве товаров народного потребления и сельского хозяйства. ПКМ, армированные различными волокнами, занимают особое место, так как обладают наиболее высокими удельными механическими свойствами, высокой коррозионной и химической стойкостью, ударопрочностью, небольшим гидравлическим сопротивлением, малой массой и др.). Использование их в различных отраслях промышленности и техники позволяет

значительно снизить металлопотребление, уменьшить массу конструктивных изделий и повысить их долговечность, поэтому тенденции исследований в области создания новых композиционных материалов и изучение их свойств с определением сфер применения, по мнению ведущих специалистов в этой области, сохранятся в ближайшие десятилетия [1, 2].

В настоящее время сложно найти производство, конструкцию или изделие, где бы не применялись или не входили в его состав ПКМ. Одной из рациональных сфер применения армированных композитов является производство из них корпусных изделий, в частности, композитных баллонов, изготовленных методом «мокрой» намотки. Такие изделия применяются в конструкциях беспилотных летательных аппаратов, в качестве баллонов сжатого газа, газовых аккумуляторов, топливных баков или прямо- и криволинейных трубопроводах, системах пневмоавтоматики, наддува, терморегулирования, управления и жизнеобеспечения. Баллоны давления нашли широкое применение в наземном транспорте, в частности, для газобаллонных автомоби-

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
КОМПОЗИТНЫХ БАЛЛОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

лей, а также в дыхательных аппаратах, переносимых на спине человека (для служб МЧС, подводного плавания и т. п.) [3].

Среди наиболее важных требований, предъявляемых к конструкциям баллонов давления, можно выделить: минимальную массу, герметичность, прочность, высокую надежность, максимальный ресурс работы в условиях эксплуатации. Такие высокие требования возможно выполнить при жестком соблюдении технологии и режимов изготовления изделий, применения качественных реактивов и армирующих компонентов. Следовательно, разработка новых связующих, изучение их физико-химических, механических и технологических характеристик, безусловно, является важной, актуальной и востребованной задачей при производстве и разработке изделий из ПКМ. Решение данной задачи заключается в применении совокупности методов и подходов, обеспечивающих разработку ПКМ с заданными свойствами.

К связующим для армированных волоками композиционных материалов предъявляются разнообразные и сложные требования, касающиеся переработки их в изделия и обеспечения высоких эксплуатационных свойств. Эти требования включают необходимые для формирования изделий реологические характеристики и сохранение их в течение заданного времени, хорошие смачиваемость и пропитку армирующего материала, определенную скорость структурирования,

низкую усадку, отсутствие разрушающего действия на наполнитель и др. [4]. При создании полимерных композитов широко используются связующие на основе ненасыщенных сложных эфиров, фенолоформальдегидных, кремнийорганических, полиимидных и фурановых смол, обеспечивая пластикам высокую прочность, не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к технологическим характеристикам, трудно перерабатываются и зачастую требуют создания внутреннего избыточного давления при отверждении для удаления продуктов реакции и остатков растворителей. Используются эти реактопласты в основном для изготовления прессованных изделий.

Для намоточных изделий традиционными материалами служат связующие на основе эпоксидных смол, среди которых наиболее часто применяются ЭД – продукт на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана и ЭХД – продукт взаимодействия хлорсодержащего ароматического диаминна и эпихлоргидрина, а для изделий, предназначенных для эксплуатации в условиях повышенных температур, применяют связующее на основе азотсодержащей эпоксидной смолы УП-610 – продукт конденсации эпихлоргидрина и п-аминофенола с последующим дегидрохлорированием [5]. Основные физико-химические характеристики используемых эпоксидных смол представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики эпоксидных смол

Наименование показателя	ЭД-20	ЭХД	УП-610
Массовая доля эпоксидных групп, %	20	26	33,0
Массовая доля хлора омыляемого, %	0,2	1,4	1,5
Массовая доля иона хлора, %	0,001	0,035	0,06
Массовая доля летучих веществ, %	0,1	1	0,9
Динамическая вязкость, Па. с,	10 (при 25 °С)	7 (при 50 °С)	2,5 (при 40 °С)

Для отверждения эпоксидных смол используются в основном алифатические и ароматические амины, ангидриды кислот, кислоты Льюиса и смолы (фенолформальдегидные, резольные, аминокформальдегидные и др.) [6–11].

На основе анализа результатов применения этих отвердителей при изготовлении полимерных композиций для проведения исследований выбраны изометилтетрагидрофталевый ангидрид ИМТГФА, а ускорителем служил триметиламинометилфенол УП 610/2. В качестве армирующего элемента был выбран наиболее дешевый и часто применяемый стеклянный ровинг марки ЕС.

При изготовлении намоточных изделий существенное значение имеют реологические характеристики связующего – вязкость, время желатинизации и живучесть. После введения в смолу отвердителя и ускорителя сначала происходит постепенное нарастание вязкости (желатинизация) вплоть до образования геля, а затем смола переходит в твердое состояние. Для качественной пропитки армирующего материала необходима низкая вязкость связующего. Поэтому очень важно, чтобы вязкость практически не менялась в течение всего времени намотки изделия при температурах переработки. По окончании намотки связующее должно достаточно быстро желати-

тинизироваться во избежание стекания его с изделия.

Пользуясь комплексным подходом при разработке рецептур, каждое связующее после смешения всех компонентов параллельно испытывали согласно методикам по ГОСТам, что повышало точность и оперативность полученных данных, одновременно снижая статистическую и экспериментальную погрешность.

Измерение условной вязкости большинства смол и ненаполненных компаундов на их основе проводят с использованием вискозиметра ВЗ-1 (ГОСТ 8420) [12], который представляет собой цилиндр с конусным днищем, в центре которого находится отверстие (сопло) диаметром 5,4 мм. Вискозиметр снабжен рубашкой для теплоносителя, с помощью которой поддерживалась заданная температура. Условная вязкость выражается в секундах (время истечения через сопло вискозиметра определенного объема жидкости при температуре эксперимента). Необходимый для переработки уровень вязкости, обеспечивающий наилучшую пропитку стеклянного ровинга полимерным связующим, находится в интервале 20–60 с при температуре изготовления изделия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные данные по композиции рецептур связующих показали, что необходимый уровень вязкости, обеспечивающий переработку связующего в изделия, находится в большом интервале концентраций. Также было установлено, что применение ускорителя резко снижает время живучести связующего и увеличивает его вязкость с течением времени. Соответственно, содержание ускорителя в композициях на основе смол ЭД-20 и ЭХД не должно превышать 2 мас. ч., а в композициях на основе смолы УП-610 из-за её повышенной реакционной способности от ускорителя пришлось отказаться.

Определение времени желатинизации осуществляли следующим образом. Нагревали лабораторную плитку до необходимой температуры, на ней лежала кювета, с углублением под связующее. Температуру кюветы контролировали термопарой. Исследуемое связующее заливали в кювету. В момент окончания заливки включали секундомер. Связующее непрерывно перемешивали для предотвращения перегрева стеклянкой палочкой и периодически производили вытягивание связующего из кюветы. В момент, ко-

гда связующее переставало тянуться, останавливали секундомер и отсчитывали время. За результат измерений принимают среднее значение не менее 3 экспериментов при каждой температуре.

Испытания проводили при температуре 120 °С, что соответствует начальной температуре отверждения. На рисунках 1-3 представлены экспериментальные данные по определению времени желатинизации в зависимости от содержания отверждающих агентов.

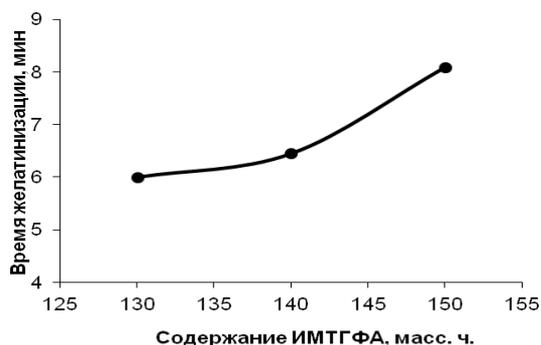


Рисунок 1 – Время желатинизации композиции на основе смолы УП-610 в зависимости от содержания ИМТГФА

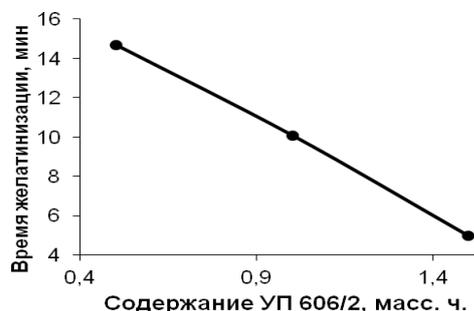


Рисунок 2 – Время желатинизации композиции на основе смолы ЭХД в зависимости от содержания УП 606/2



Рисунок 3 – Время желатинизации композиции на основе смолы ЭД-20 в зависимости от содержания УП 606/2

Из представленных данных на рисунке 1 видно, что оптимальное содержание отвердите-

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ БАЛЛОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

ля ИМТГФА находится в пределах 130–140 масс. ч., что соответствует времени желатинизации около 6 минут. Для композиций ЭДИ и ЭХДИ время желатинизации в большей степени зависит от содержания ускорителя, а не отвердителя, поэтому исследовали именно этот параметр. Кривые желатинизации этих композиций показывают, что содержание в них ускорителя УП 606/2 должно находиться в пределах 1-1,5 масс. ч. (рисунки 2-3).

Следующим этапом разработки связующих композиций было определение их физико-механических характеристик. Для этого в специальные фторопластовые формы, в виде лопаток и брусков постоянного прямоугольного сечения заливали исследуемую композицию и отверждали по заранее отработанному режиму. Испытания проводили на разрывной машине Р–0,5 с заданной постоянной скоростью перемещения зажимов.

Испытания на разрыв проводили по ГОСТ 32656-2014 [13]. Сущность метода заключается в следующем: к образцу прикладывают растягивающую нагрузку, вектор которой совпадает с его основной осью, с постоянной скоростью до тех пор, пока не произойдет разрушения или пока напряжение (нагрузка) или деформация (растяжение) не достигнут заданного значения. Во время проведения испытания измеряют нагрузку и удлинение образца.

Испытания на трехточечный изгиб проводили по ГОСТ Р 56810-2015 [14]. Сущность метода заключается в изгибе плоского образца постоянного прямоугольного сечения, свободно лежащего на двух опорах, с постоянной скоростью нагружения до момента разрушения образца или до того момента, когда деформация растяжения на внешней поверхности образца достигнет предварительно заданного значения. Полученные экспериментальные данные представлены на рисунках 4–6.

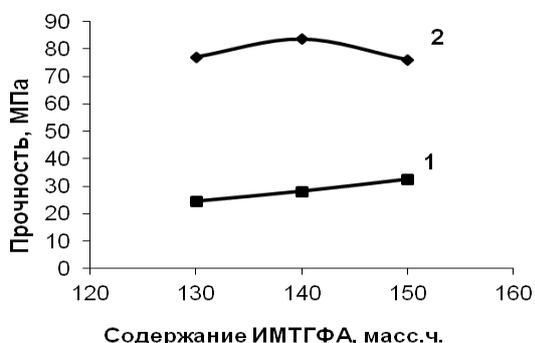


Рисунок 4 – Влияние содержания ИМТГФА на физико-механические характеристики композиций на основе азотсодержащей эпоксидной смолы УП-610: 1 – прочность на разрыв; 2 – прочность на трехточечный изгиб

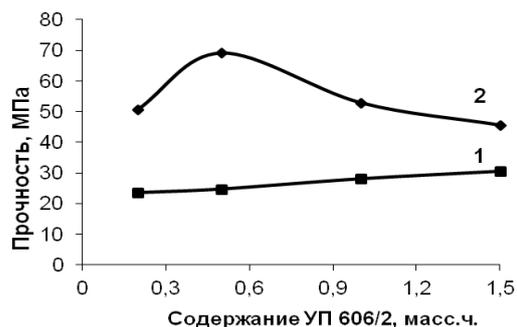


Рисунок 5 – Влияние содержания УП 606/2 на физико-механические характеристики композиций на основе эпоксидной смолы ЭХД: 1 – прочность на разрыв; 2 – прочность на трехточечный изгиб

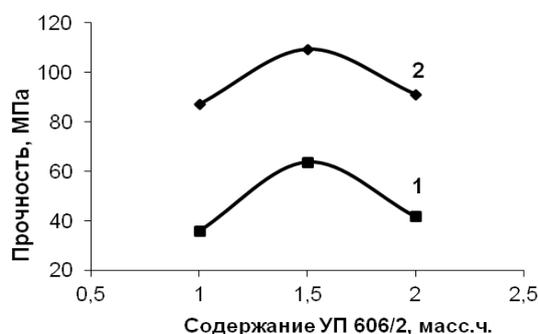


Рисунок 6 – Влияние содержания УП 606/2 на физико-механические характеристики композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20: 1 – прочность на разрыв; 2 – прочность на трехточечный изгиб

Из экспериментальных данных, представленных на рисунке 4, видно, что во всем исследуемом диапазоне содержания ИМТГФА прочность на разрыв находится примерно на одном уровне, хотя и имеет тенденцию к ее возрастанию с увеличением содержания отвердителя. При испытаниях на трехточечный изгиб наблюдается совершенно другая экстремальная зависимость с максимумом, соответствующим содержанию ИМТГФА 140 масс. ч.

Исследования по разработке композиций на основе эпоксидной смолы ЭХД, показанные на рисунке 5, в зависимости от содержания ускорителя также показали разнонаправленность физико-механических характеристик. Если прочность на разрыв имеет тенденцию к возрастанию с увеличением содержания УП 606/2, то при испытаниях на трехточечный изгиб, достигнув максимума при 0,4 масс. ч., дальнейшее увеличение содержания ускорителя приводит к снижению

прочностных характеристик во всем исследуемом диапазоне.

Влияние содержания УП 606/2 на физико-механические характеристики композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20, представленные на рисунке 6, имеют однозначный характер, а максимальные значения прочности достигаются при содержании ускорителя на уровне 1,5 масс. ч.

Исходя из полученных реологических и физико-механических характеристик полимерных композиций, можно предложить следующие рецептуры связующих для изделий, изготовленных по технологии «мокрой» намотки, в частности баллонов высокого давления.

Композиция на основе азотсодержащей эпоксидной смолы УП-610 имеет высокую реакционную способность, поэтому ускоритель отверждения не требуется. Низкая вязкость связующего позволяет перерабатывать его в изделия при более низких температурах, чем ЭДИ и ЭХДИ, с широким варьированием содержания ИМТГФА. Однако исследования времени желатинизации при 120 °С показали, что при увеличении содержания отвердителя более 140 масс. ч., время желатинизации резко возрастает, а это может привести к стеканию связующего с изделия, образованию пустот и нарушению герметичности. Прочностные испытания на разрыв и изгиб отвержденного связующего также показали наилучшие результаты при содержании отвердителя 140 масс. ч. Таким образом, исходя из полученных экспериментальных данных по разработке ПКМ на основе азотсодержащей эпоксидной смолы УП-610, условно названное ТС (теплостойкое связующее), выбрана рецептура, содержащая УП-610 и ИМТГФА в соотношении 100/140 масс. ч.

Исследования связующего ЭХДИ и ЭДИ показали, что вязкость, обеспечивающая их переработку в изделия, находится в интервале концентраций УП 606/2 0,5–2,0 масс. ч. при содержании смола/отвердитель 100/140 и 100/85 масс. ч. соответственно. При изучении времени желатинизации в зависимости от содержания ускорителя, связующие ЭХДИ и ЭДИ установлено, что по этому показателю содержание УП 606/2 находится в интервале 1,0–1,5 масс. ч. Прочностные испытания на разрыв и изгиб отвержденного связующего ЭДИ показали, что максимальные прочностные характеристики, достигаются при содержании ускорителя 1,5 масс. ч. Наилучшую механическую прочность при испытаниях на изгиб связующее ЭХДИ показало при содержании ускорителя 0,5 масс. ч., но такая кон-

центрация не удовлетворяет требованиям по времени желатинизации. Следовательно, наилучшей рецептурой, удовлетворяющей требованиям по реологическим и физико-механическим характеристикам для изделий, полученных методом «мокрой» намотки, является соотношение ЭХДИ/ИМТГФА/УП 606/2 равное 100/140/1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы полимерные композиции на основе эпоксидных смол ЭД-20, ЭХД и УП-610. Экспериментально получены зависимости реологических и физико-механических характеристик от содержания отвердителя и ускорителя. Выбраны наиболее подходящие рецептуры связующих, удовлетворяющие технологическим требованиям, при изготовлении баллонов высокого давления методом «мокрой» намотки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Алтайского края в рамках научного проекта «Физико-химические основы создания и исследований полимерных композиционных материалов и разработка технологии изготовления композитных баллонов на их основе» № 18-48-220008-р_а.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев, В. В. Композиционные материалы: справочник / Под ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – С. 54, 58–59.
2. Walker, D., Mullins O. Surface tension of natural silicate melts from 1200 – 1500 °С and implications for melt structure // D. Walker, O. Mullins Contr. Mineral, Petrol. – 1981. – V. 76. – 455 p.
3. Воробей, В. В. Основы проектирования и технология сверхлегких композитных баллонов высокого давления: монография / В. В. Воробей, В. Б. Маркин. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2014. – 227 с.
4. Зимин, Д. Е. Наномодификация эпоксидного связующего для создания базальтопластика с улучшенными эксплуатационными свойствами / Д. Е. Зимин, О. С. Татаринцева, А. К. Кычкин // Ползуновский вестник. – 2013. – №3. – С. 282-285.
5. Энциклопедия полимеров. В 3-х т. Т. 3 / под ред. В. А. Кабанова. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – С. 576.
6. Черняк, К. Н. Эпоксидные компаунды и их применение / К. Н. Черняк. – Л.: Судпромгиз, 1963. – 231 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
КОМПОЗИТНЫХ БАЛЛОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

7. Чернин, И. З. Эпоксидные полимеры и композиции / И. З. Чернин, Ф. М. Смехов, Ю. В. Жердев. – М.: Химия, 1982. – 232 с.

8. Соболевский, М. В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М. В. Соболевский. – М.: Химия, 1975. – С. 93–112.

9. Шитиков, В. К., Фенолокремнийорганические связующие и композиционные материалы на их основе / В. К. Шитиков, Г. Н. Колоскова, В. А. Сергеев // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве. – Ташкент, 1983. – С. 167–168.

10. Бюллер, К. У. Тепло- и термостойкие полимеры / К. У. Бюллер. – М.: Химия, 1984. – 155 с.

11. Адрова, Н. А. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров / Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков. – Л.: Наука, 1968. – 211 с.

12. ГОСТ 8420-74 Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости (с Изменениями N 1, 2). – М.: Издательство стандартов, 1989. – 10 с.

13. ГОСТ 32656-2014 Композиты полимерные. Методы испытаний. Испытания на растяжение. – М.: Стандартинформ, 2014. – 35 с.

14. ГОСТ Р 56810-2015 Композиты полимерные. Метод испытания на изгиб плоских образцов. – М.: Стандартинформ, 2015. – 20 с.

Зимин Дмитрий Евгеньевич, к.т.н., научный сотрудник лаборатории Материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), 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), (3854) 30-58-82, e-mail: blaznov74@mail.ru.