

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

Проведены экспериментальные исследования влияния рецептуры эпоксидного связующего на теплостойкость отвержденных образцов. Установлено, что наибольшее влияние оказывает содержание отвердителя. Оптимальный состав, обеспечивающий наибольшее значение теплостойкости (до 111 °С), содержит 85 масс.ч. отвердителя и 1,5 масс.ч. ускорителя на 100 масс.ч. эпоксидной смолы. Теплостойкость оценивали методом Мартенса на образцах стеклопластика и базальтопластика с разным сечением для создания напряжений в диапазоне от 5 МПа до 75 МПа. Показано, что с увеличением напряжения в образце термомеханическая кривая имеет более заметный перегиб при нагревании, что характеризует переход матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние. При этом теплостойкость армированного пластика на 30 °С превышает теплостойкость связующего.

Ключевые слова: теплостойкость по Мартенсу, эпоксидное связующее, стеклопластик, базальтопластик, термомеханическая кривая.

ВВЕДЕНИЕ

Применение полимерных композиционных материалов в конструкциях, работающих при повышенных температурах, невозможно без исследования их теплофизических свойств.

Известно, что для полимеров характерно наличие трех физических состояний: стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего и довольно протяженных (10–30 °С) переходных областей. Для отвержденных эпоксидных композиций, представляющих собой сетчатые полимеры, ни при каких условиях не возможен переход в вязкотекучее состояние, поскольку способность к течению у таких полимеров проявляется только при разрушении сшивок или связей в цепи при температуре выше температуры деструкции [1–3].

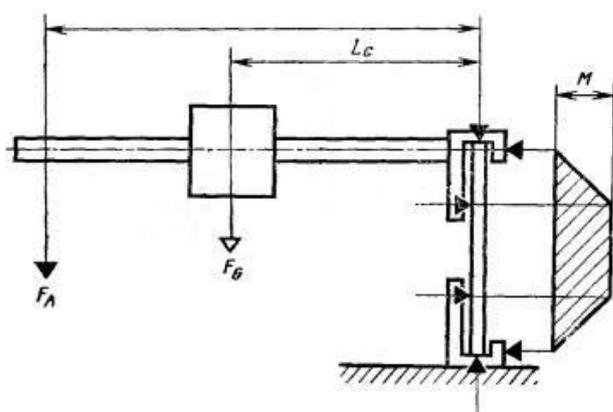
Таким образом, для эпоксидных полимеров характерны свои термомеханические кривые, по которым возможно оценить температурный интервал их эксплуатации. При комнатной температуре эпоксидный полимер находится в стеклообразном состоянии, для которого характерна высокая плотность упаковки макромолекул и наилучшие эксплуатационные свойства. В полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии, наблюдается высокая подвижность всех составляющих частей макромолекул, которые под влиянием внешних воздействий легко изменяют свою конформацию. Особенности высокоэластического состояния полимеров отражаются на их механических свойствах. Для полимеров в этом состоянии характерны, в

частности, высокая податливость, низкий модуль упругости, деформативность.

Температура стеклования эпоксидных полимеров определяется, по существу, структурой пространственной сетки, которая формируется в результате химических реакций, происходящих при отверждении. В свою очередь на протекание любого химического превращения влияние оказывают как условия реакции (температура, время, давление), так и взаимодействующие между собой вещества (их химическая природа, соотношения и концентрации, наличие пластификаторов, «инертных наполнителей» и пр.).

В настоящей работе для исследования теплофизических свойств отвержденных эпоксидных композиций использовался достаточно известный метод измерения теплостойкости по Мартенсу (ГОСТ 21341-75). Суть метода заключается в определении температуры, при которой испытываемый образец, нагруженный определенным статическим напряжением, деформируется таким образом, что конец рычага с грузом, укрепленным на образце, опускается на 6 ± 1 мм [4].

Прибор для определения теплостойкости по Мартенсу состоит из зажимно-нагрузочного устройства, указателя деформации, термощафа с системой измерения и регулирования температуры. На рисунке 1а приведена схема прибора, поясняющая принцип действия и показывающая статическую изгибающую нагрузку на образец, а на рисунке 1б – фотография прибора.



а

б

Рисунок 1 – Прибор для определения теплостойкости по Мартенсу

Согласно требованиям ГОСТ 21341-75, образец для испытаний должен иметь форму прямоугольной балки размерами 10x15x120 мм, скорость повышения температуры 50 ± 5 °С, фиксированное изгибающее напряжение $5 \pm 0,5$ МПа. Теплостойкость по Мартенсу в °С определяют в момент, когда деформация достигнет 6 ± 1 мм. Однако значительно более полную характеристику свойств материала в зависимости от температуры можно получить при снятии кривых деформация – температура (термомеханических кривых).

Нами были исследованы образцы эпоксидного связующего ЭДИ, где в качестве варьируемых параметров рецептуры были выбраны содержание отвердителя изоМТГФА и ускорителя УП-606/2. Типичные кривые, полученные при определении теплостойкости по Мартенсу на образцах эпоксидных композиций, показаны на рисунке 2.

В зависимости от рецептуры, теплостойкость исследованных компаундов изменяется в пределах 90–113 °С.

Таблица 1 – Теплостойкость (°С) образцов по Мартенсу, выдержанных 2 ч при 150 °С (рецептура в расчете на содержание смолы ЭД-20: 100 масс.ч.)

| Содержание УП-606/2, масс. ч. | Теплостойкость °С, при содержании изоМТГФА, масс.ч. | | |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------|-----|-----|
| | 75 | 85 | 95 |
| 1,0 | 99 | 110 | 102 |
| 1,5 | 99 | 111 | 107 |
| 2,0 | 101 | 108 | 111 |

Для большинства исследованных рецептур наиболее оптимальным является содержание отвердителя – 85 масс.ч. на 100 масс.ч. смолы. Из сравнения данных таблиц 1 и 2

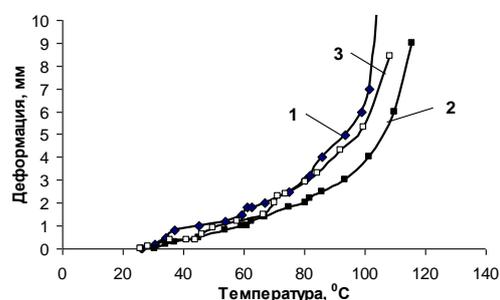


Рисунок 2 – Зависимость деформации от температуры для составов с соотношением масс. ч.:
1 – 100/75/1; 2 – 100/85/1; 3 – 100/95/1

В таблице 1 представлены результаты определения теплостойкости по Мартенсу связующего ЭДИ с различным содержанием изоМТГФА и УП-606/2, отвержденные по режиму 2 ч – 150 °С. В таблице 2 приведены результаты по теплостойкости тех же рецептур связующего, дополнительно отвержденных в течение 8 ч (суммарное время отверждения их при температуре 150 °С составило 10 ч).

Таблица 2 – Теплостойкость (°С) образцов по Мартенсу, выдержанных 10 ч при 150 °С (рецептура в расчете на содержание смолы ЭД-20: 100 масс.ч.)

| Содержание УП-606/2, масс. ч. | Теплостойкость °С, при содержании изоМТГФА, масс.ч. | | |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------|-----|-----|
| | 75 | 85 | 95 |
| 1,0 | 102 | 111 | 113 |
| 1,5 | 103 | 111 | 108 |
| 2,0 | 92 | 106 | 100 |

можно заключить, что термостатирование влияет на теплостойкость связующего в зависимости от содержания ускорителя, следующим образом:

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ МАТРИЦ

– 1,0 масс.ч.: теплостойкость возрастает с увеличением времени отверждения;

– 1,5 масс.ч.: теплостойкость стабильна, практически не изменяется при времени отверждения от 2 ч до 10 ч;

– 2,0 масс.ч.: теплостойкость заметно снижается с увеличением времени отверждения.

Для проверки достоверности явления снижения теплостойкости были проведены дополнительные эксперименты по термостабильности в течение 4 ч при 150 °С образцов с содержанием ускорителя 2,0 масс.ч. Теплостойкость связующего стабильно снижается, начиная с четырех часов отверждения. Наряду с уменьшением теплостойкости, отмечено

изменение цвета образцов, что также свидетельствует о химических превращениях полимера (вероятно, деструкции).

С целью исследования возможности применения метода определения теплостойкости по Мартенсу, для армированных полимерных композиционных материалов, были изготовлены образцы однонаправленного стеклопластика из промышленно изготовленного стержня для электрических изоляторов.

Термомеханическая кривая, полученная на приборе для стандартизованных ГОСТ°21341-75 условий испытаний (поперечное сечение образца 10x15 мм и изгибающее напряжение 5 МПа) изображена на рисунке 3, кривая 5.

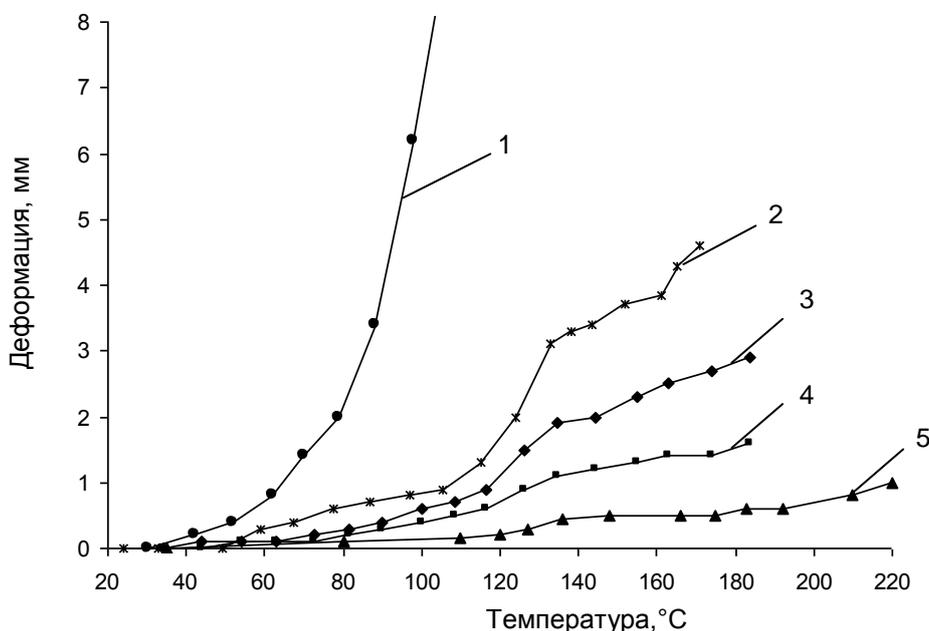


Рисунок 3 – Термомеханические кривые однонаправленного стеклопластика:
1 – образец связующего; 2 – стеклопластик, нагруженный напряжением 75 МПа;
3 – стеклопластик, нагруженный напряжением 50 МПа; 4 – стеклопластик, нагруженный напряжением 25 МПа; 5 – стеклопластик, нагруженный стандартным напряжением 5 МПа

Как видно из рисунка 3, при нагреве образца до ~ 180 °С деформация не превысила 0,5 мм и достигает лишь ~1 мм при 220 °С. Таким образом, метод Мартенса в стандартизованном виде практически не дает информации по теплостойкости армированных пластиков в связи с их высоким модулем упругости. Однако, если изменить условия испытания, увеличив изгибающее напряжение за счет уменьшения поперечного сечения образца, можно получить термомеханические кривые, характеризующие поведение материала при повышенной температуре.

Из анализа кривых 2–5 можно заключить, что деформация сильно зависит от изгибаю-

щего напряжения, приложенного к образцу армированного пластика. На стандартном образце перегиб в интервале температур 120–140 °С малозаметен, но чем выше напряжение, тем он ярче выражен. Следовательно, по перегибу кривой можно определить температуру перехода связующего из стеклообразного в высокоэластичное состояние.

В лабораторных условиях были изготовлены образцы однонаправленного базальтопластика на связующем ЭДИ, которые также были испытаны на теплостойкость. Термомеханические кривые базальтопластика и связующего приведены на рисунке 4.

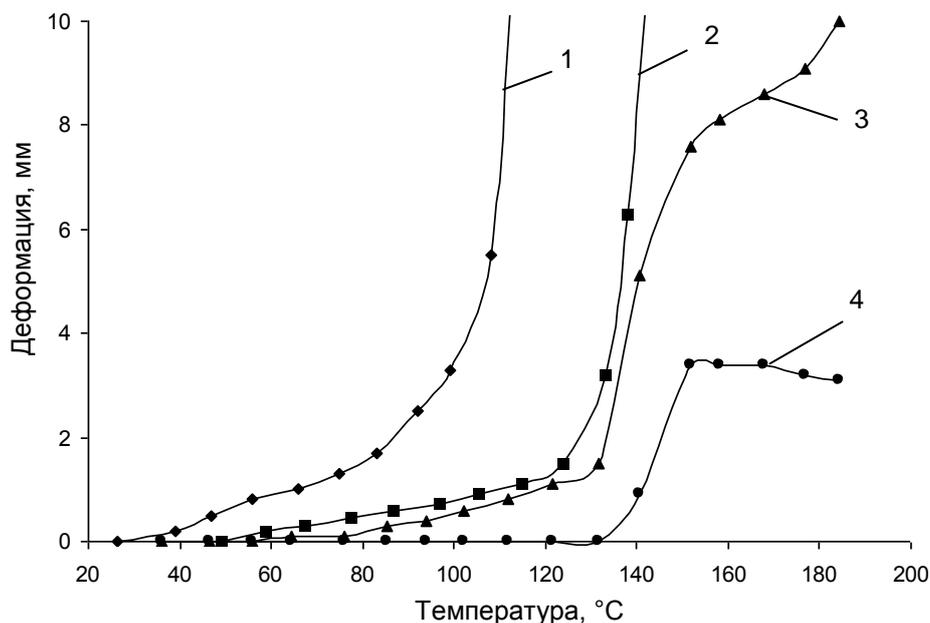


Рисунок 4 – Термомеханические кривые однонаправленного базальтопластика:
1 – образец связующего; 2 – базальтопластик, нагруженный напряжением 75 МПа;
3 – базальтопластик, нагруженный напряжением 50 МПа; 4 – базальтопластик, нагруженный стандартным напряжением 5 МПа

Как следует из представленных данных, у исследованного базальтопластика деформация под нагрузкой значительно больше, чем у стеклопластика. По всей видимости, это результат влияния содержания связующего в композите: так, в базальтопластике содержание связующего по массе 28 %, в то время как в стеклопластике – 17 %. Ярко выраженные перегибы на кривых практически в одном и том же температурном интервале (130–150 °С), позволяющие достаточно точно определить теплостойкость (переход из стеклообразного состояния в высокоэластичное).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по приведенным результатам можно сделать заключение, что метод измерения теплостойкости по Мартенсу, с незначительными изменениями условий испытания, может быть полезен для изучения поведения армированных пластиков при повышенных температурах. При этом измеренная теплостойкость композита оказывается более чем на 30 °С выше, чем теплостойкость отвержденного связующего, на котором он изготовлен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин, А. Я. Методы измерения механических свойств полимеров / А. Я. Малкин, А. А. Аскад-

ский, В. В. Коврига. – М.: Химия, 1978. – 330 с.

2. Энциклопедия полимеров. В 3-х т. Т. 3 / под ред. В. А. Кабанова. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – 576 с.

3. Гуль, В. Е. Структура и механические свойства полимеров: учеб. для хим.-технол. вузов / В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. – 4-е изд., пер. и доп. – М.: Изд-во «Лабиринт», 1994. – 367 с.

4. ГОСТ 21341-75. Пластмассы и эбонит. Метод определения теплостойкости по Мартенсу. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 9 с.

Самойленко В.В. – 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), 8-(3854) 30-59-06, labmineral@mail.ru

Атязова Е.В. – инженер 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, labmineral@mail.ru.

Блазнов А.Н. – д.т.н., доцент, заведующий лабораторией Материаловедения минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Инсти-

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ЭПОКСИДНЫХ МАТРИЦ

тут проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), (3854) 30-58-82, blaznov74@mail.ru.

Зимин Д.Е. – 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.

Татаринцева О.С. – д.т.н., доцент, ученый секретарь Акционерного общества «Федеральный научно-производственный центр «Алтай» 659322, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, olga@firpc.secna.ru.

Ходакова Н.Н. – 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), 8-(3854) 30-59-06, labmineral@mail.ru.