

ИЗДАЕТСЯ С ИЮЛЯ 2004 Г.
ISSN 1995-0280

БРУШЕНЬ, ГЕРМЕТИКИ, И ТЕХНОЛОГИИ

9 2017

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ
И УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ
ЖУРНАЛ

Орган Института химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

Рекомендован ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук

Журнал вошел в Russian Science Citation Index (RSCI) на базе Web of Science

Редакционная коллегия:

Главный редактор

академик РАН А.А. Берлин

Заместители главного редактора:

А.П. Петрова, д-р техн. наук, проф.,
Г.В. Мальшева, д-р техн. наук, проф.

Члены редколлегии:

Аниховская Л.И., канд. техн. наук	Новаков И.А., академик РАН
Аронович Д.А., канд. хим. наук	Осипчик В.С., д-р техн. наук
Бабаевский П.Г., д-р техн. наук, проф.	Резинченко С.В., д-р техн. наук, проф.
Войтович В.А., канд. техн. наук	Симонов-Емельянов И.Д., д-р техн. наук, проф.
Гладков С.А.	Стоянов О.В., д-р техн. наук, проф.
Горбаткина Ю.А., д-р физ.-мат. наук	Строганов В.Ф., д-р хим. наук, проф.
Ковалевский М.А., канд. экон. наук	Угрюмов С.А., д-р техн. наук, проф.
Кульков А.А., д-р техн. наук, проф.	Хайруллин И.К., канд. техн. наук
Луконин В.П., д-р техн. наук, проф.	Чалых А.Е., д-р хим. наук, проф.
Масленков С.Б., д-р техн. наук, проф.	Ширшин К.В., д-р хим. наук, проф.
Минаков В.Т., д-р техн. наук, проф.	
Морозов Ю.Л., д-р техн. наук, проф.	

Научный редактор

Еселеева Л.И.

Адрес редакции:

105215, Москва, 9-я Парковая ул., д. 60

Тел. редакции: 8 (495) 988-98-67; 8(495) 988-98-65

E-mail: admin@nait.ru; korhimk@nait.ru

<http://www.nait.ru>

За достоверность информации и рекламы ответственность несут авторы и рекламодатели.

При использовании материалов журнала в любой форме ссылка на журнал обязательна.

© ООО «Наука и Технологии», 2017

С 2007 г. журнал переводится на английский язык и выпускается издательством "Pleiades Publishing, Ltd" как приложение к журналу "Polymer Science, Series D", распространение которого осуществляется издательством "Springer".

Переводная версия журнала входит в международные реферативные базы данных систем цитирования (индексирования): Academic OneFile, Chemical Abstracts Service (CAS), Ei Compendex, Expanded Academic, Google Scholar, INSPEC, OCLC, PASCAL, SCImago, SCOPUS, Summon by Serial Solutions.

СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Пучков А.Ф., Третьякова Н.А., Мамин Э.А., Спиридонова М.П. Конформационные превращения ε-капролактама как его прерогатива при получении молекулярных комплексов, используемых в клеевой технологии	2
Нелюб В.А., Бородулин А.С. Свойства эпоксидных материалов, применяемых для изготовления стеклопластиков методом намотки	7
Заикин А.Е., Старостина И.А., Стоянов О.В. Синергическое действие смеси олигомера 2,2,4-триметил-1,2-дигидроинолина и нефтеполимерной смолы на адгезию хлорбутилкаучука к стали	13
Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Чухланова Н.В. Герметик на основе полидиметилсилоксана, модифицированного оксидом галлия	19

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИСПЫТАНИЙ

Старцев В.О., Куцевич К.Е., Хрулёв К.А., Молоков М.В. Прогнозирование температуры поверхности образцов композиционных материалов на основе клеевых препрегов при экспонировании в климатических условиях	24
--	----

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Тюменева Т.Ю., Когтёнков А.С., Шарова И.А., Лукина Н.Ф. Клей для крепления износостойкого материала ВТП-1В к алюминиевым сплавам и стеклопластику	32
Угрюмов С.А. Модификация карбамидоформальдегидных смол олеиновой кислотой для производства плитных материалов конструкционного назначения на основе костры льна	35

ИНФОРМАЦИЯ

Доклад президента Ассоциации производителей kleev и герметиков И.К. Хайруллина на отчетно-перевыборной конференции 2017 года	39
Новости литературы	43

УДК 642.17:678

СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ МЕТОДОМ НАМОТКИ*

В.А. Нелюб, канд. техн. наук, А.С. Бородулин**

МГТУ им. Н.Э. Баумана (105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5; **e-mail: asb@emtc.ru)

Статья поступила 04.05.2017

Представлены результаты исследований физико-механических свойств импортных (D.E.R. 330) и отечественных (ХТ-711) эпоксидных матриц, в том числе модифицированных полисульфоном или полиэфиримидом. Показано, что температура стеклования эпоксидных композиций на основе смолы ХТ-711, отверженной изо-МТГФА, может достигать 190 °C и превышает температуру стеклования импортных связующих на 15–30 °C. Модуль упругости композиций на основе смолы ХТ-711 выше модуля упругости матриц на основе смолы D.E.R. 330 на 40–60%. Все исследованные эпоксидные матрицы проявили высокую стойкость по внешнему виду к кислотам, щелочам, нефтепродуктам и воде, а композиции ХТ-711 + изо-МТГФА + теплостойкий термопласт продемонстрировали меньшую в 5–6 раз потерю массы по сравнению с импортными матрицами.

Ключевые слова: эпоксидные матрицы, физико-механические свойства, модификация

Введение

При освоении трудноизвлекаемых запасов нефти, добыче в арктических условиях и на осложненном фонде скважин нефтедобывающие компании сталкиваются с проблемой коррозионного износа стальных труб. В результате возникает необходимость регулярной замены трубопроводов и эксплуатационных колонн, частота которой определяется коррозионной активностью транспортируемых сред и почвы. Более привлекательными по сравнению со стальными трубами выглядят трубы из стеклопластика. При этом прочность и пределы эксплуатации таких изделий в значительной степени зависят от полимерной матрицы. Как правило, для изготовления стеклопластиков используют эпоксидные связующие, которые способны обеспечить готовому изделию не только необходимую прочность, но и устойчивость к эксплуатационным факторам (температу-

ре, агрессивным средам, трещиностойкости и т.п.) [1, 2]. Часто отечественные предприятия используют для производства стеклопластиков импортные связующие. В связи с этим особый интерес представляет подбор отечественных связующих, которые по своим свойствам не только не уступают, но и превосходят импортные материалы. В настоящее время для увеличения эксплуатационных характеристик используют многокомпонентные полимерные системы, в состав которых кроме основной смолы и отвердителя входят модифицирующие добавки, придающие специфические свойства [3–5]. Один из перспективных способов модификации матрицы – добавление в нее теплостойких термопластов. В ряде работ показано, что введение жесткоцепных термопластов в эпоксидные матрицы заметно увеличивает их трещиностойкость, устойчивость к агрессивным средам, в некоторых случаях и теплостойкость [6, 7]. В настоящей работе проведено исследование эпоксидных матриц, в том числе модифицированных термопластичными полимерами, с целью замены аналогичных импортных полиэпоксидов, применяемых для изготовления изделий из стеклопластиков.

* Работа выполнена в рамках государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений, государственных научных учреждений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства, осуществляющей в соответствии с постановлением Правительства РФ от 09.04.2010 г. № 218 (Договор № 02. G25.31.0186 от 27.04.2016 г.).

Объекты и методы исследования

Для проведения исследований использовали связующие на основе эпоксидной смолы ХТ-711 (фирма «Химекс Лимитед», Россия) и отвердителя — изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида (изо-МТГФА). Для сравнения свойств предложенных и импортных композиций использовали эпоксидную смолу D.E.R. 330 (Dow Chemical Company), в качестве отвердителей — ароматический амин D.E.H. 650 (Dow Chemical Company) и циклоалифатический диамин Polypoxy IPD (Dow Chemical Company). Соотношение эпоксидной смолы и отвердителя D.E.H. 650 составляло 100:26 мас. ч., D.E.R. 330 и Polypoxy IPD — 100:24 мас. ч. В качестве модификаторов композиции ХТ-711 + изо-МТГФА использовали полисульфон ПСК-1 (НИИ ПМ, Россия) или полиэфиримид Ultem-1010 (GE Plastics). Теплостойкие полимеры ПСК-1 и Ultem-1010 растворяли в эпоксидной смоле ХТ-711 при 100—120 °C в течение 2—5 ч при непрерывном перемешивании. Содержание ПСК-1 и Ultem-1010 составляло 10% от общей массы композиции. Далее связующее охлаждали до 60—80 °C и добавляли отвердитель изо-МТГФА. Соотношение смолы и отвердителя составляло 100:100 мас. ч.

Образцы на основе эпоксидных связующих изготавливали свободным литьем в силиконовые формы. Непосредственно перед заливкой образцов связующее вакуумировали несколько раз в течение 5—15 мин при 50 °C для удаления пузырьков воздуха, образовавшихся при смешивании. После заливки связующие на основе ХТ-711 отверждали по ступенчатому режиму: 80 °C — 2 ч, 110 °C — 2 ч, 130 °C — 5 ч. Режим отверждения для связующих на основе D.E.R. 330: 80 °C — 30 мин, 120 °C — 30 мин, 180 °C — 60 мин. После извлечения образцов из форм проводили механообработку на шлифовальном станке. В результате получили два вида образцов для физико-механических испытаний. Для испытаний на динамическом механическом анализаторе использовали образцы прямоугольной формы 30×5×2 мм, при испытании на растяжение — образцы в виде лопаток с сечением рабочей части 2×5 мм и длиной рабочей части 35 мм.

Испытания прямоугольных образцов проводили при трехточечном изгибе на динамическом механическом анализаторе Netzsch Artemis DMA 242E. Диапазон изменения температур составил от 30 до 300 °C, частота приложения внешней нагрузки — 1 Гц. В процессе испытания записывали изменение модуля упругости E и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$. Для каждой эпоксидной композиции испытывали не менее трех образцов.

Растяжение образцов в виде лопаток проводили на испытательной машине Zwick Z-100 при постоянной температуре (25 °C) и скорости нагружения 1 мм/мин. Деформацию определяли с помощью экстензометра. Из полученных диаграмм нагружения устанавливали прочность при растяжении σ_p , модуль упругости E и деформацию при разрушении ϵ_p . Для каждой эпоксидной композиции испытывали шесть образцов.

Дополнительно исследовали стойкость эпоксидных матриц к агрессивным средам: воде дистиллированной, гидроксиду натрия (чда), кислоте соляной (конц., хч) и керосину (ТС-1). В качестве образцов использовали захватные части лопаток, испытанных на растяжение. Масса каждого из образцов составляла около 1 г. Для измерения химической стойкости образцы эпоксидных матриц помещали в банку с герметично завинчивающейся крышкой объемом 20 мл, заполненную агрессивной химической средой. Выдержку проводили при (23±2)°C в течение 3 сут. Затем образцы вынимали, промывали водой (образцы, обработанные раствором гидроксида натрия, соляной кислотой) или гексаном (образцы, обработанные керосином) до полного смываивания химического реагента с поверхности, высушивали в сушильном шкафу при 70 °C в течение 4 ч.

Химическую стойкость определяли по формуле:

$$\Delta m = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

где Δm — количественная мера химической стойкости, выраженная в процентах; m —

масса образца после воздействия агрессивной химической среды; m_0 — исходная масса образца.

Образец связующего считали химически стойким по отношению к агрессивной среде, если $|\Delta m| < 1\%$. Оценивали также и внешний вид образцов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 показаны зависимости изменения модуля упругости E и $\text{tg } \delta$ в зависимости от температуры. Для всех эпоксидных композиций характерно плавное снижение модуля упругости с ростом температуры. При достижении температуры фазового перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое происходит резкое падение модуля упругости. Пик тангенса угла механических потерь, представленный на рис. 2, показывает точную температуру фазового перехода. Следует отметить, что для двухфазных систем XT-711 + ПСК-1 или XT-711 + Ultem-1010 на зависимости присутствует только один пик тангенса. Этот факт можно объяснить тем, что температуры стеклования обеих фаз очень близки и метод не позволяет увидеть фазовый переход для каждого компонента отдельно.

В табл. 1 представлены результаты термомеханического анализа исследованных эпоксидных матриц. Модуль упругости при комнатной температуре для эпоксидной смолы D.E.R. 330, отверженной D.E.H. 650 или Polypox IPD, составляет 2,5 и 2,8 ГПа соответственно и находится на уровне для большинства эпоксидных материалов. Эпоксидная смола XT-711, отверженная изо-МТГФА, имеет модуль упругости на уровне

4 ГПа, что на 30—40% выше, чем у эпоксидных матриц на основе D.E.R. 330. Введение в XT-711 теплостойких термопластов приводит к незначительному (на 3—7%) снижению модуля упругости. Однако значения модуля упругости для модифицированных композиций выше импортных на 30%. Значения температуры стеклования для эпоксидных матриц D.E.R. 330 + D.E.H. 650 и D.E.R. 330 + Polypox IPD составляют 176 и 160 °C соответственно. Следует отметить, что такие температуры стеклования для эпоксидных композиций являются достаточно высокими. Например, для эпоксидных смол типа ЭД-20 удается достичь температуру стеклования не более 150 °C. Эпоксидная смола XT-711 демонстрирует еще большую температуру стеклования, которая составляет 190 °C. Применение в качестве модификатора системы XT-711 + изо-МТГФА полисульфона ПСК-1 практически не меняет температуру стеклования. Кажется неожиданным результат модификации XT-711 полиэ-

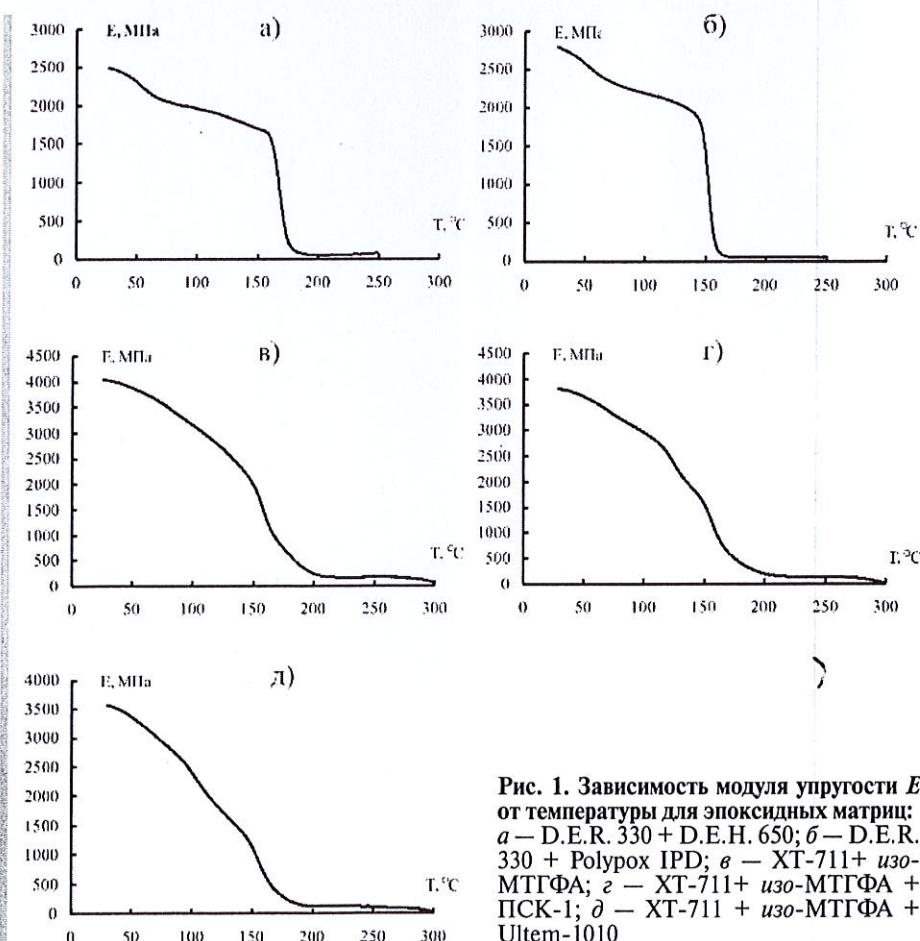


Рис. 1. Зависимость модуля упругости E от температуры для эпоксидных матриц: *а* — D.E.R. 330 + D.E.H. 650; *б* — D.E.R. 330 + Polypox IPD; *в* — XT-711+ изо-МТГФА; *г* — XT-711+ изо-МТГФА + ПСК-1; *д* — XT-711 + изо-МТГФА + Ultem-1010

фириimidом. Температура стеклования этой композиции снижается на 13 °C, при том что температура стеклования собственно полиэфириимида составляет 210 °C. Этот вопрос требует дальнейшего исследования. Следует обратить внимание, что резкое снижение модуля упругости у всех исследованных композиций наблюдается в районе 150 °C. Однако при такой температуре максимальный модуль имеет композиция XT-711 + изо-MTGФА, который составляет 2,01 ГПа при 150 °C. Это композиция выглядит гораздо перспективнее при реализации теплостойкости по сравнению с другими исследованными матрицами. Возможно, что при оптимизации процесса отверждения уже готового изделия удастся еще больше повысить теплостойкость системы.

На рис. 3 показаны типичные диаграммы нагружения эпоксидных матриц при растягива-

1. Температура стеклования и модуль упругости эпоксидных матриц, определенные методом ДМА

Композиция	Модуль упругости при 25 °C, ГПа	T_g , °C (по tg δ)	Модуль упругости при 150 °C, ГПа	T_g , °C (по E)
D.E.R. 330 + D.E.H. 650	2,55	176	1,65	155
D.E.R. 330 + Polypox IPD	2,79	160	1,96	145
ХТ-711 + изо-MTGФА	4,04	190	2,01	150
ХТ-711 + изо-MTГФА + ПСК-1	3,82	187	1,67	148
ХТ-711 + изо-MTГФА + Ultem-1010	3,57	177	1,18	150

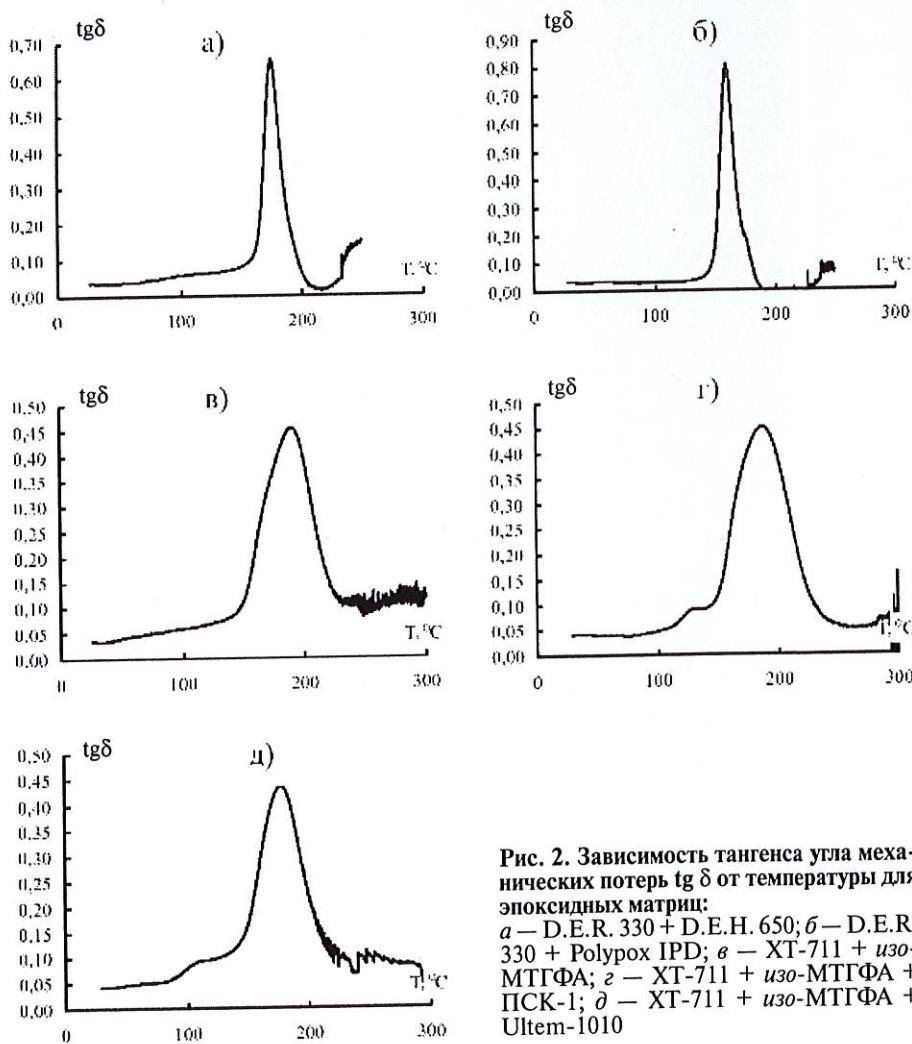


Рис. 2. Зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ от температуры для эпоксидных матриц:
а — D.E.R. 330 + D.E.H. 650; б — D.E.R. 330 + Polypox IPD; в — ХТ-711 + изо-MTGФА; г — ХТ-711 + изо-MTГФА + ПСК-1; д — ХТ-711 + изо-MTГФА + Ultem-1010

жении. Из диаграмм видно, что эпоксидные матрицы D.E.R. 330 + D.E.H. 650 и D.E.R. 330 + Polypox IPD обладают небольшим участком, соответствующим упругой деформации, и большой долей неупругой деформации, которая выражается в нелиней-

ном росте напряжения с увеличением деформации. Эпоксидные матрицы на основе смолы ХТ-711 деформируются упруго практически до момента разрушения. Модифицирование ХТ-711 теплостойкими термопластами не приводит к существенному изменению диаграмм нагружения. В табл. 2 представлены результаты испытаний эпоксидных матриц. Прочность исследованных эпоксидных матриц не зависит от типа отвердителя и модификатора и составляет около 70 МПа. Такая прочность при растяжении характерна для большинства полиэпоксидов. Так же как при динамическом механическом анализе, модуль упругости матриц D.E.R. 330 + D.E.H. 650 и D.E.R. 330 + Polypox

IPD на 40–60% ниже, чем у эпоксидных матриц на основе XT-711. Следует отметить, что импортные эпоксидные матрицы более деформативные. Предельная деформация при разрушении составляет около 8%. Эпоксидные матрицы на основе смолы XT-711 менее деформативные. Предельная деформация составляет около 5% и практически не зависит от типа модифицирующей добавки.

Результаты исследований эпоксидных матриц к действию агрессивных сред представлены на рис. 4 и в табл. 3. Из рис. 4 видно, что внешний вид под воздействием агрессивных сред не изменился, т.е. на образцах не видно следов травления или отложения химических веществ. Это подтверждается изменением массы образцов после выдержки, представленной в табл. 3. Для всех типов полимерных матриц изменение массы составило менее 1%, что свидетельствует о высокой химической стойкости исследованных эпоксидных матриц. Следует отметить, что эпоксидная матрица XT-711, модифицированная теплостойкими термопластами, остается практически неизменной под действием агрессивных сред. Так, изменения массы та-

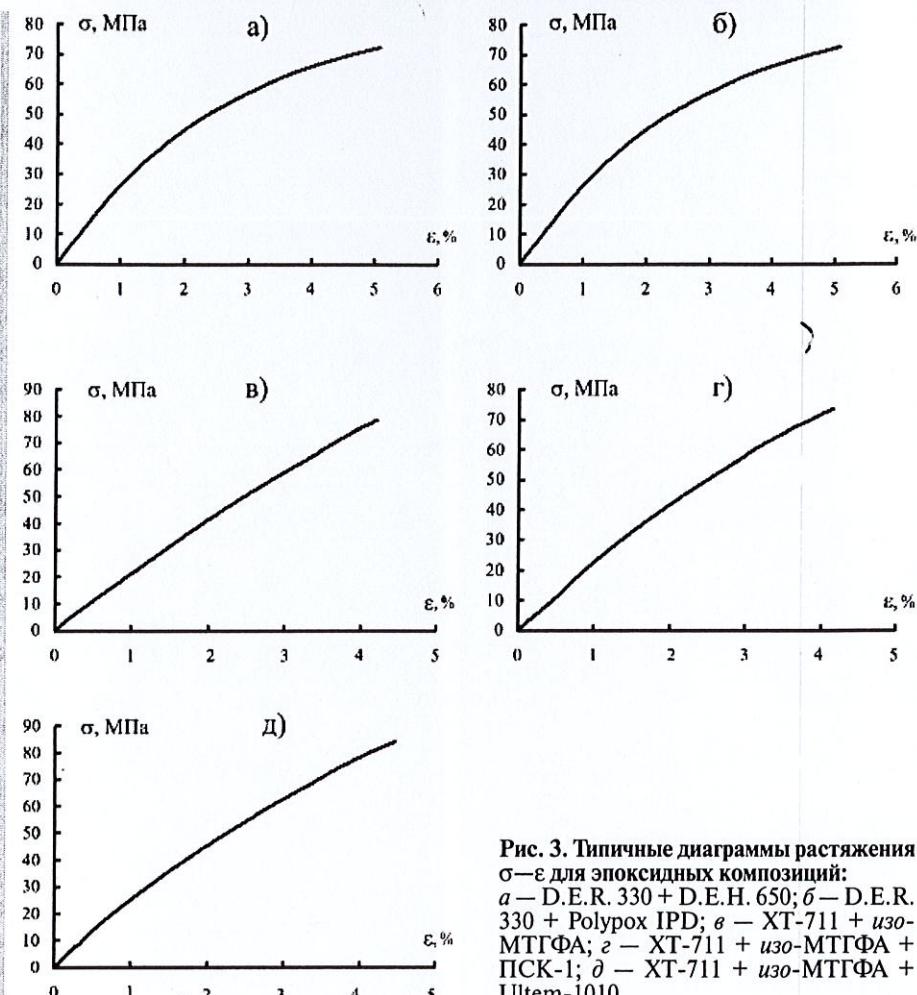


Рис. 3. Типичные диаграммы растяжения σ—ε для эпоксидных композиций:
а — D.E.R. 330 + D.E.H. 650; б — D.E.R. 330 + Полупорх IPD; в — XT-711 + изо-MTGFA; г — XT-711 + изо-MTGFA + ПСК-1; д — XT-711 + изо-MTGFA + Ultem-1010

ких образцов при выдержке в соляной кислоте, гидроксиде натрия и керосине составили 0,02–0,05%, что находится на уровне статистической ошибки. Импортные смолы имеют большее изменение массы: при выдержке в кислоте изменение массы доходит до 0,5%, в керосине — до 0,2%.

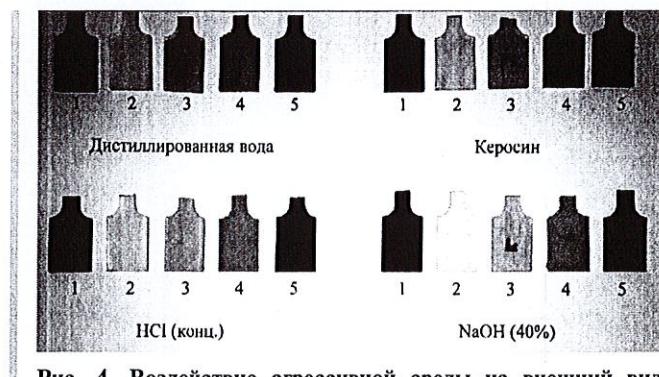


Рис. 4. Воздействие агрессивной среды на внешний вид образцов, выполненных из эпоксидных композиций:
1 — D.E.R. 330 + D.E.H. 650; 2 — D.E.R. 330 + Полупорх IPD;
3 — XT-711 + изо-MTGFA; 4 — XT-711 + изо-MTGFA +
ПСК-1; 5 — XT-711 + изо-MTGFA + Ultem-1010

2. Свойства эпоксидных матриц при растяжении

Композиция	σ_p , МПа	E , ГПа	ϵ_p , %
D.E.R. 330 + D.E.H. 650	72±2	3,0±0,1	7,7±0,8
D.E.R. 330 + Polypox IPD	68±2	2,9±0	8,0±0,7
XT-711 + изо-MTGFA	75±4	5,4±0,3	4,7±0,4
XT-711 + изо-MTGFA + ПСК-1	74±3	4,3±0,2	5,9±0,4
XT-711 + изо-MTGFA + Ultem-1010	77±7	4,9±0,4	4,8±0,6

3. Химическая стойкость эпоксидных матриц

Композиция	Агрес-сивная среда	Изменение внешнего вида	$\Delta m, \%$
D.E.R. 330 + D.E.H. 650	Вода дистиллированная	Без изменения	-0,01
D.E.R. 330 + Polypoxy IPD			0,02
ХТ-711 + изо-МТГФА			0,05
ХТ-711 + изо-МТГФА + ПСК-1			0,07
ХТ-711 + изо-МТГФА + Ultem-1010			-0,01
D.E.R. 330 + D.E.H. 650	Натрия гидроксид (чда)		-0,15
D.E.R. 330 + Polypoxy IPD			-0,28
ХТ-711 + изо-МТГФА			-0,02
ХТ-711 + изо-МТГФА + ПСК-1			-0,06
ХТ-711 + изо-МТГФА + Ultem-1010			0
D.E.R. 330 + D.E.H. 650	Кислота соляная (конц., хч)		0,58
D.E.R. 330 + Polypoxy IPD			0,45
ХТ-711 + изо-МТГФА			0,06
ХТ-711 + изо-МТГФА + ПСК-1			0,04
ХТ-711 + изо-МТГФА + Ultem-1010			0,04
D.E.R. 330 + D.E.H. 650	Керосин (TC-1)		-0,18
D.E.R. 330 + Polypoxy IPD			-0,16
ХТ-711 + изо-МТГФА			-0,02
ХТ-711 + изо-МТГФА + ПСК-1			-0,05
ХТ-711 + изо-МТГФА + Ultem-1010			-0,02

Выводы

Изучены физико-механические свойства импортных и отечественных эпоксидных матриц. Показано, что температура стеклования эпоксидных композиций на основе ХТ-711 и изо-МТГФА может достигать 190 °С и превышает температуру стеклования импортных связующих на 15–30 °С. Прочность при растяжении исследованных эпоксидных матриц составляет 75 МПа и соответствует прочностям большинства эпоксидов. При этом модуль упругости композиций на основе ХТ-711 выше модуля упругости матриц на основе D.E.R. 330 на 40–60%. Все исследованные эпоксидные матрицы проявили высокую стойкость к кислотам, щелочам, нефтепродуктам и воде. Водопоглощение всех исследованных композиций не превышает 0,07%. Следует

отметить высокую стойкость к кислотам и нефтепродуктам композиций ХТ-711 + изо-МТГФА + теплостойкий термопласт по сравнению с базовыми матрицами. Потеря массы в этом случае в 5–6 раз меньше, чем для базовых систем. Совокупность полученных физико-механических свойств матриц на основе эпоксидной смолы ХТ-711 позволяет прогнозировать высокую длительную прочность стеклопластика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Нелиуб В.А. Оценка адгезионного взаимодействия между углеродным волокном и эпоксидным связующим // Клей. Герметики. Технологии. 2014. № 7. С. 20–22.
- Nelyub V.A., Borodulin A.S., Kobets A.S., Malysheva G.V. A study of structure formation in a binder depending on the surface microrelief of carbon fiber // Polymer Science — Series D. 2016. 9 (3), pp. 286–289.
- Солдилов В.И., Корюхин Р.А., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М. Сравнение энергий разрушения эпоксиполисульфоновых матриц и односторонних намоточных композитов на их основе // Механика композитных материалов. 2015. Т. 51. № 2. С. 253–272.
- Корюхин Р.А., Солдилов В.И., Горбаткина Ю.А., Шапагин А.В. Реологические и физико-механические свойства эпокси-полиэфиримидных композиций // Механика композитных материалов. 2015. Т. 51. № 3. С. 445–456.
- Солдилов В.И., Корюхин Р.А., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М. Органопластики на основе сложных гибридных матриц, включающих в качестве модификаторов эпоксидных смол полисульфон и углеродные нанотрубки // Химическая физика. 2012. Т. 31. № 6. С. 63–71.
- Malysheva G.V., Akhmetova E.S., Marycheva A.N. Estimation of glass transition temperature of polysulfone-modified epoxy binders // Glass Physics and Chemistry. 2014. T. 40. N 5. C. 543–548.
- Baurova N.I., Zorin V.A., Prikhodko V.M. Description of scenarios of transition of material from an operable to inoperable state using an equation of fold catastrophe theory // Polymer Science — Series D. 2015. 8 (1), pp. 1–5.