

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Комсомольский-на-Амуре государственный университет»

На правах рукописи

Малышева Дарья Павловна

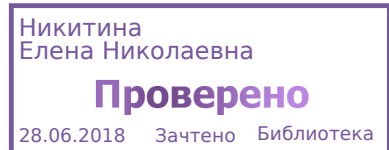
Исследование влияния модифицирующих добавок на физико-механические свойства стеклопластиковых композитов

Направление 22.04.01 – «Материаловедение и технология материалов»

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ

на соискание академической степени магистра

2018



Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре
государственный университет»

Научный руководитель

кандидат технических наук,
Белова Инна Валерьевна

Рецензент

кандидат технических наук,
Матвиенко Дмитрий Викторович

Защита состоится « 27 » июня 2018 года в 9 часов 00 мин на заседании государственной экзаменационной комиссии по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» в Комсомольском-на-Амуре государственном университете по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, ауд. 202

Автореферат разослан 26 июня 2018 г.

Секретарь ГЭК

Белова Инна Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), армированные волокнами, благодаря уникальному сочетанию таких свойств, как высокая прочность, малая плотность, высокие электро- и теплоизоляционные свойства, стойкость в химически агрессивных средах, находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Полимерный композит – это монолитный материал, который представляет собой высокопрочные волокна, связанные полимерной матрицей. Волокна определяют прочность и жесткость материала, матрица обеспечивает полноту реализации их механических свойств, а также температурное поведение, стойкость к воздействию факторов внешней среды.

Одним из наиболее распространенных компонентов в производстве пластиков являются эпоксивинилэфирные связующие, обладающие необходимыми для переработки технологическими характеристиками и высокими эксплуатационными свойствами в отвержденном состоянии.

Цель исследования

Целью данной работы являлось исследование влияния физических и химических воздействий на технологические свойства полимерных композиционных материалов.

Задачи исследования:

1. Изучение изменения физико-химических свойств полимерных композитов в результате термообработки;
2. Исследование влияния термообработки на структуру композитов;
3. Исследование влияния модифицирующих добавок на время гелеобразования и физико-механических характеристик.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Исследовано влияние температурной обработки полимерных композиционных материалов на их физико-механические свойства, и выявлены значения оптимальных параметров этого процесса;

2. Исследована кинетика набухания контрольных и термообработанных образцов. Показано, что процесс термообработки приводит к появлению дополнительных сшивок в структуре связующего;

3. Исследовано влияние солей меди и марганца на время гелеобразование и твердость полученных образцов. Показано, что использование этих добавок позволяет изменять время гелеобразования в широких пределах при сохранении их физико-механических характеристик.

Достоверность и обоснованность результатов исследования

Экспериментальные исследования проведены с использованием современного оборудования. Подготовка и испытания образцов проведены в соответствии с действующими государственными стандартами. Определение уровня свойств полученных материалов проводилось с применением статистических методов оценки погрешности измерений.

Личный вклад автора в работу состоит в проведении экспериментов, испытаний, расчетов, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, написании публикаций.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы и отдельные ее положения докладывались на Всероссийской конференции по проблемам науки и технологии (г. Миасс, 2017 г.), Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты» (г. Москва, 2018 г.).

Публикации в изданиях Scopus, Web of Science

Protsenko A.E., Malysheva D.P, Petrov V.V. Investigation of the Influence of Heat Treatment on the Strength of Sandwich Structures // Materials Science Forum (2018, в печати);

Protsenko A.E., Malysheva D.P, Petrov V.V. Investigation of the Influence of Heat Treatment on the Strength of FGRP Used in Sandwich Constructions // Key engineering materials (2018, в печати).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи исследования, изложена научная новизна.

В первом разделе представлен аналитический обзор, в котором: 1) дана общая характеристика стеклопластиков, назначение и области применения; 2) рассмотрены методы получения изделий из стеклопластика; 3) рассмотрены способы отверждения винилэфирной смолы.

Во втором разделе представлено обоснование выбора основного материала исследования, методики и аппаратуры для исследований, описание экспериментальной установки.

Исследование проводилось на образцах полученных методом вакуумной инфузии. В качестве материала для изготовления экспериментальных образцов было использовано эпоксивинилэфирное не предускоренное связующее Dion 9300 FR и стеклоткань Ст-62004. Отверждение стеклопластика проводилось в вакууме (0,01 МПа) при комнатной температуре, в течение 6 часов. Полная полимеризация образцов была достигнута при комнатной температуре в течение десяти дней. Затем образцы подвергались термообработке при 60 °С (в течение 5, 10, 15 часов) и при 80 °С (в течение 4,8,12 часов).

Все полученные стеклопластики подвергались разрушающему контролю с целью определения пределов прочности при изгибе (ГОСТ 4648-71), растяжении (ГОСТ 11262-80) и твердости (ГОСТ 4670-91).

Механические испытания проводились на испытательной машине INSTRON 3382, твердость исследовалась по методу Бринелля на приборе TIME Group Inc. ТН600.

Структуру эпоксивинилэфирных связующих исследовали методом набухания.

Степень набухания (α) для каждого образца рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} 100\% \quad (1)$$

где m - масса набухшего образца, г;

m_0 - начальная масса, г.

В третьем разделе диссертационной работы представлены результаты исследования физико-механических свойств стеклопластиков.

Согласно полученным экспериментальным данным, термообработка приводит к повышению несущей способности сэндвич-конструкций (рисунок 1).

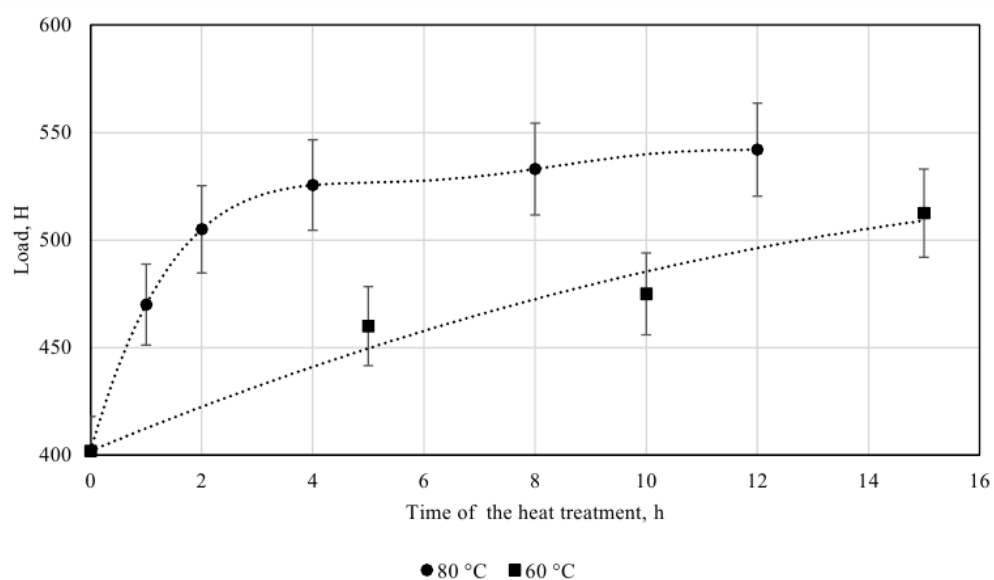


Рисунок 1 – Зависимость предельной нагрузки от времени и температуры выдержки

Полученные образцы подвергались испытанию на трехточечный изгиб (рисунок 2).

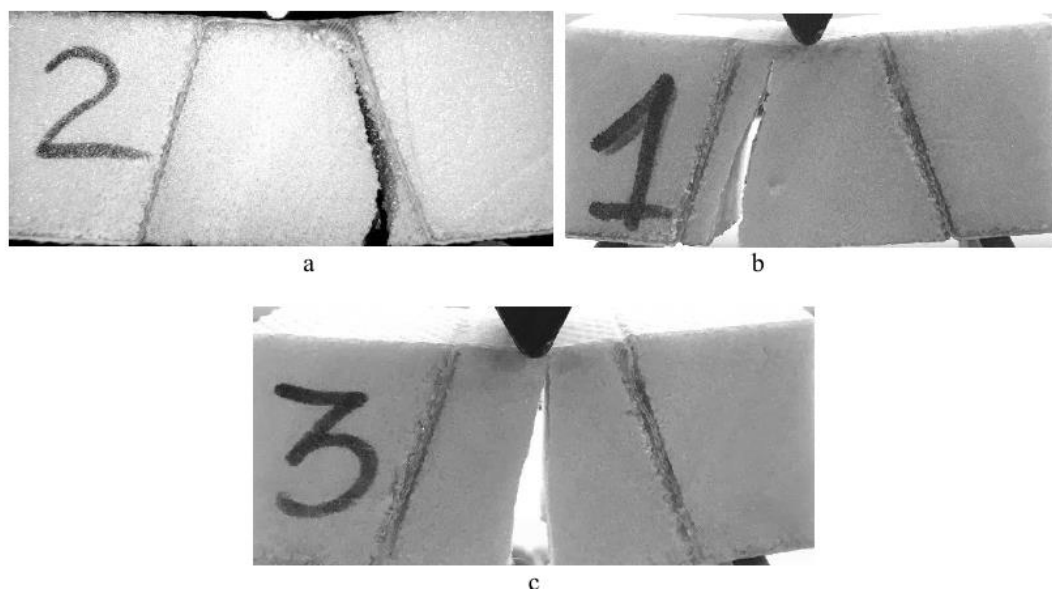


Рисунок 2 – Фотографии испытанных образцов при разном времени экспозиции при 80 °С: а – без термообработки; б – 2 ч; с – 4 ч.

По данным визуального контроля излома образцов (рисунок 2) следует, что образцы без термообработки при трехточечном изгибе разрушаются по краю адгезионного слоя пенопласт-стеклопластик, что свидетельствует о недостаточной прочности клеевого соединения на границе между пенопластовым наполнителем и стеклотканью гофрированного слоя. Разрушение термообработанных образцов происходит по пенопластовому наполнителю. Это показывает, что при термообработке происходит упрочнение клеевого слоя, за счет протекания окончательного отверждения эпоксивинилэфирного связующего при повышенных температурах.

В тоже время были проведены механические испытания для стеклопластиков (таблица 1), полученные с использованием тех же методов, по которому изготавливали пенонаполненные стеклопластики.

Таблица 1 – Данные механических испытаний.

Образец	Твердость, НВ	Изгиб, σ_n [МПа]	Растяжение, σ_p [МПа]
стеклопластик	46	484,3	479,5
стеклопластик (при 80 °С)	50,1	851,3	851,4

По данным из таблицы видно, что максимальное напряжение при изгибе термообработанного стеклопластика (80 °С, 4ч) увеличилось на 76 %. Максимальное напряжение при растяжении термообработанного стеклопластика (80 °С, 4 ч) увеличилось на 78 %. Твердость термообработанного стеклопластика (80 °С, 4 ч) увеличилась на 9 %.

Таким образом, проведенные испытания показывают, что термообработка стеклопластика приводит к значительному увеличению его механических характеристик.

Представленные данные были также подтверждены исследованием набухания термообработанных образцов (рисунок 3).

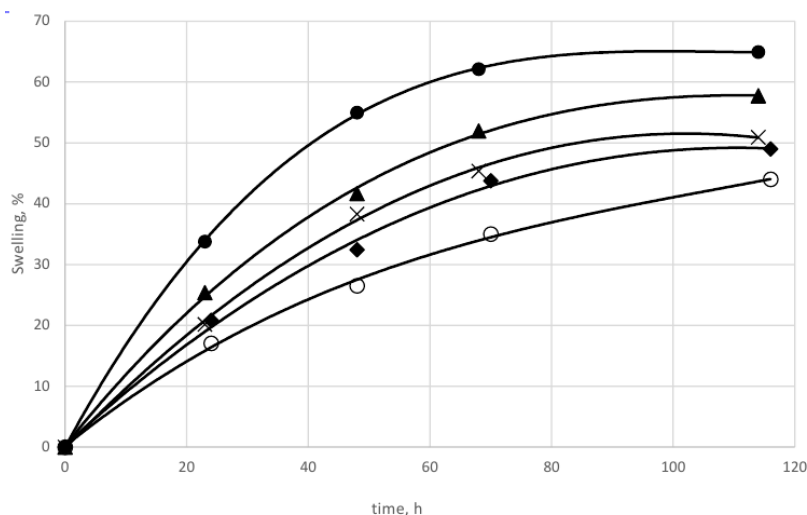


Рисунок 3.3 – Влияние термообработки на набухание

В результате термообработки степень набухания уменьшается на 7 %, а при 4 часовой выдержке этот параметр уменьшается на 14 %. Выдержка для образцов 8 и 12 часов приводит к снижению набухания на 16% и 21% соответственно. Полученные данные указывают на процесс постотверждения, протекающий при высокой температуре, и приводящий к увеличению числа поперечных связей в полимере.

Исследование структуры образцов стеклопластиков проводилось на растровом электронном микроскопе.

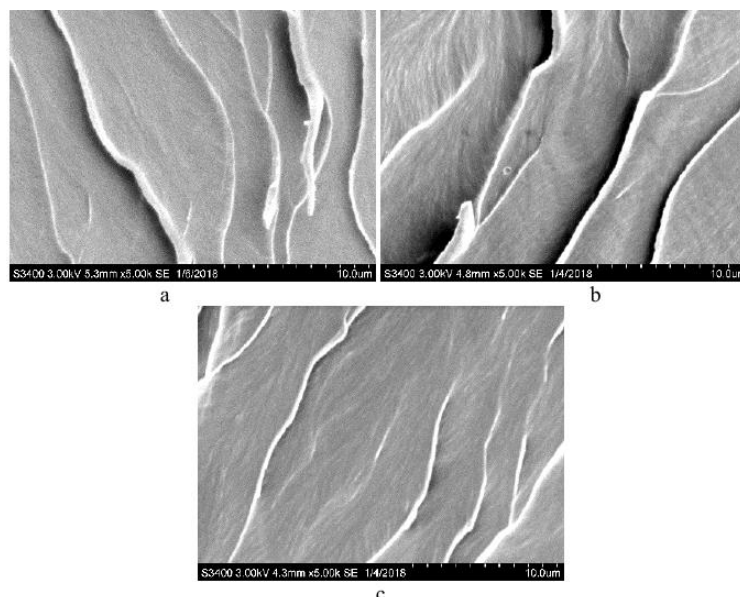


Рисунок 4 – Структура стеклопластиков (x 5k)
 а - без термообработки и термообработки при 80 ° С: b - 4 час; с - 8 часа;

Образцы исследуемых стеклопластиков получали по рецептуре, представленной в таблице 2.

Таблица 2 – Стандартная рецептура

Компоненты	количество компонентов, %	Время гелеобразования
1) Dion 9300 FR	100	120 мин
2) Accelerator NORPOL 9802 (Cobalt bis (2-ethylhexanoate))	3	
3) Inhibitor NORPOL 9854 (2,4-pentanedione)	0,1	
4) Peroxide NORPOL No. 11 (methyl ethyl ketone peroxide)	2	

В стандартных рецептурах, рекомендованных заводом – изготовителем используются взрывоопасные вещества, которые при неправильном смешении этих компонентов, могут образовывать взрывчатые смеси.

Для того чтобы изготовить более безопасные связующие композиции, и обеспечить достаточно длительное время гелеобразования для пропитки сложных крупногабаритных изделий, была проведена работа по модификации заводской рецептуры. В качестве аналога Accelerator NORPOL

9802 (Cobalt bis (2-ethylhexanoate)) были использованы соли хлорида марганца ($MnCl_2$) и аммиаката меди ($[Cu(NH_3)_4](OH)$).

Экспериментальные данные, показывают, что использование модифицирующих добавок позволяет изменять время гелеобразования композиций в очень широких пределах от 300 до 2 880 минут.

Важной характеристикой предлагаемых модификаторов, является их влияние на прочность получаемых стеклопластиков. Результаты измерения твердости по Шору (тип D) полученных связующих, представлены в таблицах 3-4.

Таблица 3 – Твердость стандартных связующих

Компоненты	количество компонентов, %	Среднее значение, по шкале Шора HD	
		без термо	при 80 °C
1) Dion 9300 FR 2) Accelerator NORPOL 9802 (Cobalt bis (2-ethylhexanoate)) 3) Inhibitor NORPOL 9854 (2,4-pentanedione) 4) Peroxide NORPOL No. 11 (methyl ethyl ketone peroxide)	100		
	3		
	0,1	80,5	86,3
	2		
1) Dion 9300 FR 2) Accelerator NORPOL 9802 (Cobalt bis (2-ethylhexanoate)) 3) Peroxide NORPOL No. 11 (methyl ethyl ketone peroxide)	100		
	3		
	2	76,3	84

Таблица 4- Твердость модифицированных связующих

Компоненты	количество компонентов, %	Среднее значение, по шкале Шора HD	
		без термо	при 80 °C
1) Dion 9300 FR 2) MnCl₂ 3) Peroxide NORPOL No. 11 (methyl ethyl ketone peroxide)	100		
	3		
	4	81,8	82,7
	2		
1) Dion 9300 FR 2) MnCl₂ 3) Peroxide NORPOL No. 11 (methyl ethyl ketone peroxide)	100		
	3		
	2	76,5	79,4

1) Dion 9300 FR 2) MnCl ₂ 3) Peroxide NORPOL No. 11 (methyl ethyl ketone peroxide)	100 6 4	82,2	83,6
1) Dion 9300 FR 2) [Cu(NH ₃) ₄](OH) ₂ 3) Peroxide NORPOL No. 11 (methyl ethyl ketone peroxide)	100 3 4	76,2	79,2
1) Dion 9300 FR 2) [Cu(NH ₃) ₄](OH) ₂ 3) Peroxide NORPOL No. 11 (methyl ethyl ketone peroxide)	100 3 2	72	78,7
1) Dion 9300 FR 2) [Cu(NH ₃) ₄](OH) ₂ 3) Peroxide NORPOL No. 11 (methyl ethyl ketone peroxide)	100 6 4	79,7	84,4

Экспериментальные данные показывают, что физико-механические характеристики полученных образцов практически не отличаются друг от друга, и находятся в пределах требуемых ГОСТ значений. Термообработка образцов позволяет увеличить твердость, как стандартных, так и модифицированных образцов с сохранением закономерностей полученных до термообработки.

Выводы

1. Таким образом, термообработка ПКМ является обязательной технологической операцией, обеспечивающей повышение прочности за счет протекания процессов постотверждения эпоксивинилэфирного связующего. По данным экспериментальных исследований оптимальной является обработка композиционного материала при температуре 80 °С в течении 4 часов.

2. В процессе термической обработки ПКМ происходит измельчение структуры полимерной матрицы, которое приводит к закономерному уменьшению толщины ламелей, вследствие протекания процессов сшивки при выдержки полимеров при повышенной температуре.

3. Степень набухания ПКМ закономерно уменьшается пропорционально времени термообработки.

4. Исследование модифицирующих добавок позволяет варьировать время гелеобразования от 5 до 48 часов при сохранении физико-механических характеристик образцов, что расширяет технологические возможности использования связующего DION 9300 FR.