

УДК 691.175.3

Старовойтова И.А. – кандидат технических наук

E-mail: irina-starovoitova@yandex.ru

Зыкова Е.С. – аспирант

E-mail: barblzka@mail.ru

Сулейманов А.М. – доктор технических наук

E-mail: sulejmanov@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Семенов А.Н. – директор

E-mail: director@recon-rec.ru

ООО «Научно-производственная фирма «Рекон»

Адрес организации: 420033, Россия, г. Казань, ул. Восстания, 100, Технополис «Химград», зд. 7

Мишурова М.В. – директор по качеству

E-mail: mishurova@basfiber.com

ООО «Каменный век»

Адрес организации: 141980, Россия, г. Дубна, ул. Тверская, д. 28

Изучение физико-механических характеристик наномодифицированного базальтового ровинга и композиционного материала на его основе¹

Аннотация

В статье приведены результаты исследований по тестированию наномодифицированных замасливателей при изготовлении базальтового ровинга в ООО «Каменный век». Подтверждена возможность и техническая эффективность применения наночастиц в составах замасливателей: установлено повышение прочности жгута базальтового ровинга и адгезии в системе «базальтовое волокно-эпоксидное связующее». При введении многослойных углеродных нанотрубок в состав замасливателя наблюдается рост физико-механических показателей базальтопластиковой арматуры, изготовленной на основе наномодифицированного волокна.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, замасливатель, водные эмульсии эпоксидных смол, наномодификация, базальтовый ровинг, физико-механические свойства.

Введение

Ряд современных научных решений и технических достижений во многих отраслях промышленности базируется на совместной работе в одном изделии веществ и материалов, различающихся по природе и свойствам. Ярким примером в строительстве, авиационной промышленности, автомобиле- и судостроении, спортивной технике является использование полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе высокопрочных неорганических волокон (стеклянных, базальтовых). Уникальный комплекс эксплуатационно-технических характеристик таких материалов (малый вес, высокая прочность, химическая стойкость, низкая теплопроводность и др.) обеспечивает использование в них высокопрочных, зачастую – ориентированных, волокон, связанных в монолитный материал органическими связующими на основе эпоксидных, полиэфирных, винилэфирных и других смол.

При переработке исходных компонентов в композиционный материал по экструзионной, пултрузионной технологиям, методами намотки, литья под давлением, контактным формованием и т.д. важной задачей является сохранение целостности неорганических волокон и обеспечение хорошей смачивающей способности и адгезии

¹ Работа выполнена в рамках выполнения работ по договору № 200ГР/19271 (код 0019271) с Фондом содействия инновациям и реализации государственного задания в сфере научной деятельности № 7.1955.2014/К.

органических связующих к волокну. Соблюдение этих условий позволяет получать стабильные по показателями ПКМ с высоким уровнем свойств. Ключевая роль в решении данной задачи принадлежит замасливателям.

Замасливатели представляют собой многокомпонентные водоразбавляемые композиции, и, как правило, включают органосиланы, поверхностно-активные вещества, пластификаторы, регуляторы pH (кислоты), плёнкообразователи. Функциональное назначение замасливателя заключается в формировании на поверхности волокон тонкой пленки, обеспечивающей [1-3]:

- соединение элементарных волокон в первичную нить и предотвращение их слипания;
- защиту волокон от истирания и разрушения в процессе изготовления волокон и производства материалов из нитей;
- антистатический эффект;
- адгезионное взаимодействие между армирующим наполнителем и полимерной матрицей за счет наличия различных функциональных групп (аминных, гидроксильных, эпоксидных и др.).

Авторами ряда патентов [4-6] отмечается целесообразность введения наночастиц различной природы в состав замасливающих композиций. Так, введение наномодификаторов на основе бoемита, глины и кремнезема в [4] приводит к повышению стойкости к истиранию стеклянных нитей, а также увеличению сопротивления старению во влажной среде. Техническим результатом при модификации замасливателей для стеклянных и базальтовых волокон металл/углеродными нанокomпозитами на основе наночастиц меди, никеля или железа [5] является повышение адгезионной прочности и электропроводности. Для придания электропроводности стеклянному волокну в патенте [6] применяют однослойные и многослойные углеродные нанотрубки в количестве от 1 до 15 % от массы полимерного плёнкообразователя.

В данной работе проведено опытное тестирование наномодифицированных плёнкообразователей производства компании ООО «НПФ «Рекон» (г. Казань) при производстве базальтового волокна в ООО «Каменный век» (г. Дубна), проведены исследования физико-механических характеристик полученного базальтового ровинга и композиционного материала на его основе.

Экспериментальная часть

Наномодифицированные эмульсии были изготовлены в ООО «НПФ «Рекон» с использованием эпоксидных смол торговых марок NPEL 128S (производитель – «NanYa Plastics Corporation», Тайвань) и D.E.R. 331 (производитель – «Olin Corporation», Германия). Характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1

Маркировка составов и основные характеристики эпоксидных эмульсий, модифицированных МУНТ, для тестирования при изготовлении базальтовых волокон в ООО «Каменный век»

№ п/п	Состав	Сухой остаток, масс. %	Вязкость по Брукфильду при (25±0,5) °С (20 об/мин), мПа×с	Показатель pH при 20 °С, ед. pH	Средний размер частиц, нм
1	ВЭП-74N(без УНТ)	71,37	10 000	6,5	580-600
2	ВЭП-74N0,0003	72,11	22 200	7,0	440
3	ВЭП-74N0,001	71,19	21 800	6,9	377
4	ВЭП-74N0,003	72,05	20 000	6,8	381
5	ВЭП-74D	70,98	11 800	6,9	540-550
6	ВЭП-74D0,0003	71,06	20 400	7,0	440
7	ВЭП-74D0,001	71,13	20 600	6,9	370
8	ВЭП-74D0,003	71,02	20 000	6,9	378
9	ВЭП-74D0,01	72,13	17 400	6,9	436
10	ВЭП-74D0,05	71,84	11 100	7,0	537

В качестве наномодифицирующих добавок использованы:

- многослойные УНТ – в виде твердых концентратов (мастербатчей) под торговой маркой Graphistrength C S1-25 с содержанием УНТ 25 масс. %, диспергированных в среде мономера DGEBA и бисфенола А (производитель – компания «Arkema», Франция).

Для тестирования у производителя базальтового волокна на производственном оборудовании были выпущены опытные партии эмульсий, модифицированных многослойными УНТ (табл. 1) в количестве от 0,0003 до 0,05 % от массы смолы (количество наночастиц в маркировке состава указано после типа смолы – N(NPEL 128S) или D (DER 331)).

Замасливатели готовились непосредственно на предприятии по производству непрерывных базальтовых волокон – ООО «Каменный век» согласно существующей технологии.

С использованием наномодифицированных замасливателей была осуществлена вытяжка комплексных базальтовых нитей, а затем произведён трощёный ровинг НРБ 17-1200-КВ-42.

В дальнейшем принята маркировка:

- НРБ 17-1200-КВ-42/ВЭП-74N – непрерывный базальтовый ровинг с замасливателем, содержащим в качестве плёнкообразователя эпоксидную смолу марки NPEL-128S;

- НРБ 17-1200-КВ-42/ВЭП-74D – непрерывный базальтовый ровинг с замасливателем, содержащим в качестве плёнкообразователя эпоксидную смолу марки D.E.R. 331.

Брака по вытяжке волокна на всех типах замасливателей с наномодифицированным пленкообразующим не отмечено. Обрывности нитей не наблюдалось. Технологичность замасливателей на уровне серийной на основе замасливателя с данным пленкообразователем.

Испытания на прочность сухого жгута ровинга проводили согласно ГОСТ 6943.10-2015 «Материалы текстильные стеклянные. Метод определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве» [7]. Данные, приведенные на рис. 1, показывают, что введение в состав замасливающей композиции углеродных нанотрубок в количестве до 0,003 % от пленкообразователя приводит к увеличению прочности жгута ровинга на 3,4-11 %. При этом наибольшее значение прочности жгута базальтового ровинга наблюдается при использовании в качестве плёнкообразователя наномодифицированной эпоксидной смолы D.E.R. 331.

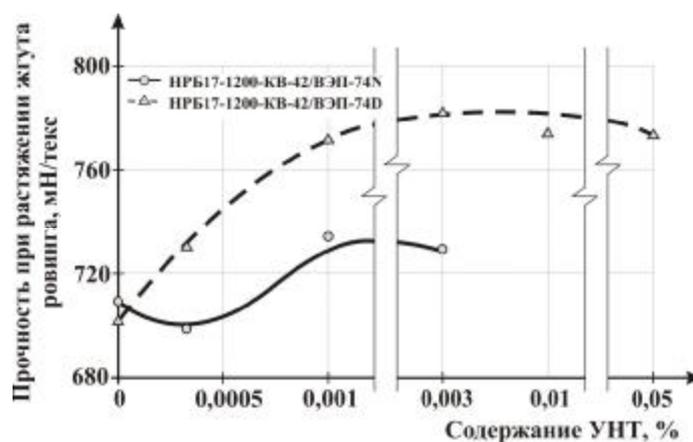


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении базальтового ровинга от содержания УНТ в плёнкообразователе

Для определения адгезионной прочности соединения «волокно-матрица» был использован классический метод pull-out [8]. При использовании метода фиксировалось усилие, необходимое для сдвига волокна относительно слоя отвержденного эпоксидного связующего.

После формирования адгезионного соединения, отверждение эпоксидного связующего протекает в течение 5-7 сут при (20 ± 2) °С. Испытания проводили не менее, чем, через 7 суток отверждения связующего.

Диаметр субстрата составлял ~ 150 мкм (так как испытывалось не моноволокно, а пучок базальтовых нитей), длина адгезионного соединения варьировалась от 0,85 до 1,0 мм, площадь адгезионного контакта находилась в диапазоне 0,40-0,45 мм.

Испытания проводили на разрывной машине со скоростью нагружения около 20 мм/мин. Результаты испытаний приведены на рис. 2. Из представленных данных следует, что наномодифицирование поверхности базальтового волокна УНТ через замасливатель приводит к существенному повышению адгезии волокна к эпоксидному связующему холодного отверждения: так, увеличение адгезии составляет до 17,3 % – в случае использования в качестве пленкообразователя в составе замасливателя эмульсии эпоксидной смолы NPEL128S (с 0,003 масс.ч. УНТ) и до 25,2 % – в случае использования в качестве пленкообразователя в составе замасливателя эмульсии эпоксидной смолы DER 331 (с 0,003 масс.ч. УНТ).

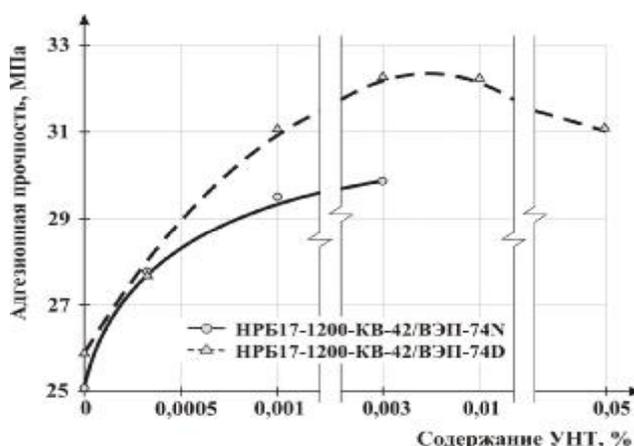


Рис. 2. Зависимость адгезии в системе «базальтовое волокно-эпоксидное связующее» от содержания УНТ в пленкообразователе

С учётом полученных результатов по прочности наномодифицированного базальтового ровинга и адгезии к эпоксидным связующим для дальнейших испытаний – по изготовлению композиционного материала и проведению физико-механических испытаний – был выбран базальтовый ровинг НРБ17-1200-КВ-42/ ВЭП-74D0,003.

Для оценки эффективности применения наномодифицированного волокна в составе полимерных композиционных материалов нами были изготовлены и испытаны образцы базальтопластиковой арматуры (БПА) (рис. 3) на основе базальтового волокна, выпущенного ООО «Каменный Век».

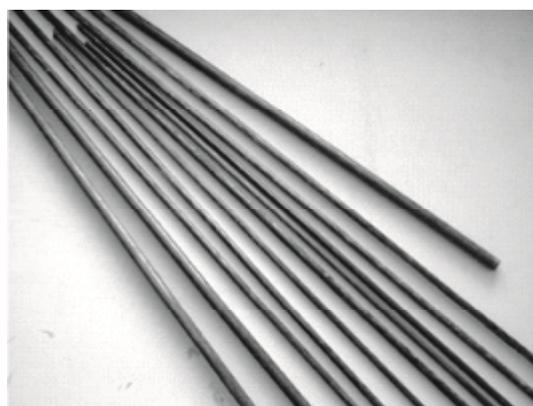


Рис. 3. Образцы БПА, изготовленные в лабораторных условиях

Соотношение волокна и связующего в лабораторных образцах ~ 75:25÷70:30 об. %.

В качестве армирующих наполнителей был использован непрерывный базальтовый ровинг НРБ17-1200-КВ-42, изготовленный, как на стандартной рецептуре замасливателя (НРБ17-1200-КВ-42/ВЭП-74), так и на основе наномодифицированной 0,003 % УНТ (НРБ17-1200-КВ-42/ВЭП-74Д0,003) водной эмульсии эпоксидной смолы.

В качестве связующего была взята следующая рецептура горячего отверждения:

Состав 1 (использован в составах БПА № 1 и 2 из табл. 2):

- Эпоксидная смола – D.E.R.330 – 100 м.ч.;
- Изометилтетрагидрофталевый ангидрид – 100 м.ч.;
- Ускоритель УП-606/2 – 2 м.ч.;
- Активный разбавитель УП-624 – 10 м.ч.

Состав 2, наномодифицированный (использован в составе БПА № 3 из табл. 2):

- Эпоксидная смола D.E.R. 330, допированная 0,01 масс.% УНТ – 100 м.ч.;
- Изометилтетрагидрофталевый ангидрид – 100 м.ч.;
- Ускоритель УП-606/2 – 2 м.ч.;
- Активный разбавитель УП-624 – 10 м.ч.

Образцы БПА были испытаны на трехточечный изгиб и в соответствии с ГОСТ 31938-2012 [9] с определением следующих характеристик: прочности при поперечном срезе, осевом растяжении и сжатии.

Из приведённых результатов физико-механических испытаний БПА (табл. 2) видно, что при введении УНТ в состав замасливателя (состав 2) наблюдается рост физико-механических показателей арматуры:

- прочность при растяжении возрастает с 833 МПа до 917 МПа (на 10,1 %);
- прочность при поперечном срезе – с 260 МПа до 298 МПа (на 14,6 %);
- прочность при сжатии – с 410 МПа до 445 МПа (на 8,5 %);
- прочность при трехточечном изгибе – с 1050 МПа до 1160 МПа (на 10,5 %).

Однако максимальный эффект от введения УНТ наблюдается при совместной наномодификации, как замасливателя на поверхности базальтового волокна, так и эпоксидного связующего (состав 3).

Прочность при осевом растяжении увеличилась на 21,5 %, при поперечном срезе – 24,6 %, при сжатии – 17,1 %, а при трехточечном изгибе на 19,5 %.

Таблица 2

Физико-механические характеристики БПА

№ п/п	Составы БПА	Прочность (МПа) при:			
		осевом растяжении	поперечном срезе	сжатии	трехточечном изгибе
1	Ровинг НРБ17-1200-КВ-42 (на ВЭП-74) + эпоксидное связующее (состав 1)	833	260	410	1050
2	Ровинг НРБ17-1200 (на модифицированной водной эмульсии эпоксидной смолы, допированной 0,003 % УНТ) + эпоксидное связующее (состав 1)	917	298	445	1160
3	Ровинг НРБ17-1200 (на модифицированной водной эмульсии эпоксидной смолы, допированной 0,003 % УНТ) + эпоксидное связующее с 0,01 % УНТ (состав 2)	1012	324	480	1255

Заключение

Проведенная в ООО «Каменный век» работа подтверждает возможность использования наномодифицированных пленкообразователей в составах замасливающих композиций для базальтовых непрерывных волокон.

Наномодифицирование поверхности базальтового волокна УНТ через замасливатель оказывает положительное влияние на характеристики базальтового ровинга, а именно на:

- физико-механические свойства базальтовых ровингов: механическая прочность жгута сухого ровинга увеличивается с 704 до 781 мН/текс (на 11 %) (при использовании в составе замасливателя эмульсии на основе смолы европейского производства – D.E.R. 331);

- адгезию волокна к эпоксидному связующему холодного отверждения: так, увеличение адгезии составляет до 17,3 % – в случае использования в качестве пленкообразователя в составе замасливателя эмульсии эпоксидной смолы NPEL128S (с 0,003 масс.ч. УНТ) и до 25,2 % – в случае использования в качестве пленкообразователя в составе замасливателя эмульсии эпоксидной смолы DER 331 (с 0,003 масс.ч. УНТ).

При введении УНТ в состав замасливателя наблюдается рост физико-механических показателей базальтопластиковой арматуры, изготовленной на основе наномодифицированного волокна. При этом максимальный эффект от введения УНТ наблюдается при совместной наномодификации, как замасливателя на поверхности базальтового волокна, так и эпоксидного связующего.

Список библиографических ссылок

1. Старовойтова И.А. [и др.] Водные эмульсии эпоксидных смол, модифицированные концентратами многослойных углеродных нанотрубок и кремнезолями. Прочность и технология // Известия КГАСУ, 2015, № 3 (33). – С. 140-146.
2. Старовойтова И.А. [и др.] Коллоидно-химическая устойчивость водных дисперсий эпоксидных смол // Строительные материалы, 2014, № 10. – С. 74-77.
3. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
4. Пат. 2432330 Российской Федерации, МПК C03C25/10, B82B3/00. Стекланные нити, покрытые замасливателем, содержащим наночастицы / МУАРО Патрик; патентообладатель СЭН-ГОБЭН ТЕХНИКЛ ФЭБРИКС ЮРОП (FR); № 2008130382/03; заявл. 18.12.2006; опубл. 27.01.2010. Бюл. № 30. – 18 с.
5. Пат. 2565301 Российской Федерации, МПК C03C 25/44. Замасливатель для стеклнного и базальтового волокна / Шевнин А.А., Кардополов О.А., Саттаров И.Р., Ахметов И.Д.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «КомАР». № 2014143599/03; заявл. 28.10.2014; опубл. 20.10.2015, Бюл. № 29. – 9 с.
6. Пат. 9242897 США Aqueous dispersions and methods of making same. [text] // МПК 2 C 08 K 3/04. Owens-Corning Fiberglas Corp. N 1282278; Заявл. 18.05.2010; Опубл. 26.01.2016.
7. ГОСТ 6943.10-2015. Материалы текстильные стеклнные. Метод определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве. Введ. 2015-07-21. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 11 с.
8. Горбаткина, Ю.А. Адгезионная способность саженаполненных эпоксидов / Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева // Клеи. Герметики. Технологии, 2008, № 11. – С. 2-5.
9. ГОСТ 31938-2012. Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций. Общие технические условия. Введ. 2014-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 2014. – 35 с.

Starovoitova I.A. – candidate of technical sciences

E-mail: irina-starovoitova@yandex.ru

Zykova E.S. – post-graduate student

E-mail: barblzka@mail.ru

Syleimanov A.M. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: sulejmanov@kgasu.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Semenov A.N. – director

E-mail: director@recon-rec.ru

LLC «Scientific Production Firm (SPF) «RECON»

The organization address: 420033, Russia, Kazan, Vosstaniya st., 100, Technopolis «Himgrad», b. 7

Mishurova M.V. – quality assurance director

E-mail: mishurova@basfiber.com

LLC «Kamenny vek»

The organization address: 141980, Russia, Dybna, Tverskaya st., 28

The study of the physical and mechanical properties of nanomodified basalt roving and composite material based on it

Resume

In this study, experimental testing of nanomodified film forming of the LLC «Scientific Production Firm (SPF) «RECON» (Kazan) company production in the production of basalt fiber of LLC «Kamenny vek» (Dubna) was conducted, physical and mechanical characteristics of obtained basalt rovings and composite material on its basis were studied.

In the manufacture of nano-modified emulsions as additives were used:

- Multilayer CNT – in the form of solid concentrates (masterbatches) under the brand name Graphistrength C S1-25 (containing CNT – 25 wt. %, dispersed in a medium of DGEBA monomer and bisphenol A (producer – «Arkema» company, France).

The work carried out in LLC «Kamenny vek» confirms the possibility of using nanomodified film formers in formulations of the sizing composition for basalt continuous fibers. Nanomodifying of basalt fiber CNTs surface through a sizer has a positive effect on the characteristics of basalt roving, namely:

- physico-mechanical properties of basalt roving: the mechanical strength of harness dry roving is increased from 781 to 704 mN / tex (11 %) (using emulsion based epoxy resin, manufactured in Europe – D.E.R. 331 as a part of sizer);

- fiber adhesion to the cold curing epoxy binder: thus, the adhesion increase of 17,3 % – in the case of the use as a film-forming agent as a part of the epoxy resin emulsion sizer NPEL128S (with 0,003 pbw CNT), and to 25,2 % – in the case of the use as a film-forming agent as a part of the epoxy resin emulsion sizer DER 331 (with 0,003 pbw CNT).

With the introduction of CNTs in the sizing the growth of physical and mechanical properties of basalt rebar produced by nanomodified fiber is observed. The maximum effect of the introduction of CNT observed at joint nanomodification of sizing on the surface of basalt fiber and epoxy binder as well.

Keywords: polymer composite materials, sizer, water emulsion of epoxy resins, nanomodification, basalt roving, physical and mechanical properties.

Reference list

1. Starovoitova I.A. [and other]. Water emulsions of epoxy resins, modified by concentrates of multilayer carbon nanotubes and silica sol // *Izvestiya KSUAE*, 2015, № 3 (33). – P. 140-146.
2. Starovoitova I.A. [and other]. Colloidal stability of aqueous dispersions of epoxy resins // *Stroitel'nye materialy*, 2014, № 10. – P. 74-77.

3. Bazhenov S.L., Berlin A.A., Kul'kov A.A., Oshmyan V.G. Polymer composite materials. Strength and technology. – Dolgoprudnyi: Izdatel'skii Dom «Intelekt», 2010. – 352 p.
4. Pat. 2432330 RF, MPK C03C25/10, B82B3/00. Steklyannye niti, pokrytye zamaslivatelem, soderzhashchim nanochastitsy / MUARO Patrik; patentoobladatel' SEN-GOBEN TEKNIKL FEBRIKS YuROP (FR); № 2008130382/03; declared. 18.12.2006; published. 27.01.2010. Bulletin № 30. – 18 p. (In Russian)
5. Pat. 2565301 RF, MPK C03C 25/44. Zamaslivatel' dlya steklyannogo i bazal'tovogo volokna / Shevnin A.A., Kardopolov O.A., Sattarov I.R., Akhmetov I.D.; patentoobladatel': OOO «KomAR», № 2014143599/03; declared. 28.10.2014; published. 20.10.2015, Bulletin № 29. – 9 p. (In Russian)
6. Pat. 9242897 USA, Aqueous dispersions and methods of making same. // MPK 2 C 08 K 3/04. Owens-Corning Fiberglas Corp. № 1282278; declared. 18.05.2010; published. 26.01.2016.
7. GOST 6943.10-2015. Materialy tekstil'nye steklyannye. Metod opredeleniya razryvnoi nagruzki i udlineniya pri razryve. – entered. 2015-07-21. – M.: Izd-vo standartov, 2001. – 11 p.
8. Gorbatkina Yu.A., Ivanova-Mumzhieva V.G. Adhesive ability epoxy filled carbon black // Klei. Germetiki. Tekhnologii, № 11, 2008. – P. 2-5.
9. GOST 31938-2012. Armatura kompozitnaya polimernaya dlya armirovaniya betonnykh konstruksii. Obshchie tekhnicheskie usloviya. entered. 2014-01-01. – M.: Izd-vo standartov, 2014. – 35 p.