

Т.А. Манько, А.В. Рыбалко

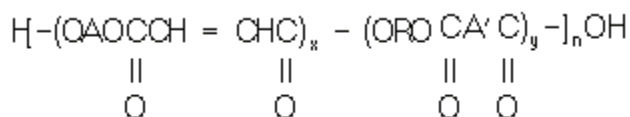
## ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ДЛЯ ВЕТРОЭНЕРГЕТИКИ

*Аннотация.* На основании экспериментальных исследований с помощью ИК нагрева были получены образцы из ПКМ на основании полиэфирного связующего, которые обладают высокой механической прочностью и компактной структурой в сравнении с композицией, которая отверждена традиционным методом. Данный вывод подтверждается структурным и механическим анализом.

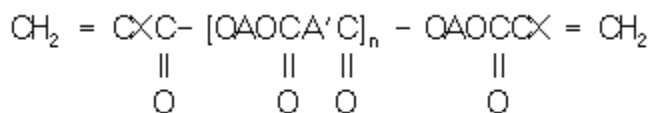
*Ключевые слова:* полиэфирные связующие, полимер, ИК-облучение, отверждение композиции, структурный анализ, механический анализ, подтверждение.

**Постановка задачи.** В настоящее время наиболее широко используются в ветроэнергетике стеклопластики на основе полиэфирных смол. Физико – механические свойства и химическая стойкость их несколько ниже, чем скажем у эпоксидных полимеров, но применительно к ветроэнергетике эти факторы допустимы. Полимеры подтверждают при повышенных температурах, для чего требуется специальное оборудование (автоклав). Композиции на основе полиэфирных связующих отличаются сравнительной дешевизной, быстро отверждаются при комнатной температуре, просты в изготовлении и легки в обращении.

Полиэфирные смолы - это ненасыщенные олигомеры (олигоэфирсы) поликонденсационного типа, например полималеинаты и олигоэфиракрилаты. Олигоэфирсы получают поликонденсацией в расплаве или инертном растворителе полималеинаты



из малеиновой кислоты  $\text{HOOCCH} = \text{CHCOOH}$  или её ангидрида (иногда в смеси с дикарбоновой кислотой или ангидридом) и гликоля - олигоэфиракрилаты



из ненасыщенной монокарбоновой кислоты [обычно акриловой  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$  или метакриловой  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ], гликоля и дикарбоновой кислоты. В приведенных выше формулах А и А' — двухвалентные остатки, входящие в состав молекул гликоля и дикарбоновой кислоты соответственно; X=—H, —CH<sub>3</sub> или —Cl; x = 1-5; y = 0-5; n = 1—20.

Полиэфирные смолы относятся к веществам, для которых воздух является ингибитором. Это означает, что поверхность смолы, контактирующая с воздухом, не отверждается (по крайней мере полностью). Даже когда смола перейдет в твердое состояние, ее полное отверждение не достигается. Для окончательного отверждения ее поверхность необходимо изолировать от воздуха, что возможно вводя в композицию раствор парафина в стироле.

На всем протяжении процесса пропитки стекломатериалов, за исключением наружных слоёв, должна использоваться конструкционная смола (воздух препятствует отверждению, не содержат воска). Причина этого заключается в том, что стеклопластик представляет собой композицию состоящую из набора слоев стекловолокна, каждый из которых пропитан смолой и находится в контакте с соседним. Поверхности слоев ламината, пропитанных конструкционной смолой, сохраняют липкость в процессе набора толщины и обеспечивают прочную связь с последующими слоями. Эти связи называют промежуточными. Если бы для целей ламинирования использовалась отделочная смола (воздух не препятствует отверждению, содержат воск), для обеспечения адгезии слоев всплывающий к поверхности воск необходимо было удалять перед каждым последующим слоем шлифованием. При ламинировании будет затруднительно, если каждый новый слой необходимо будет подвергать такой обработке перед укладкой последующего. Поэтому необходимо использовать конструкционную смолу, чтобы процесс ламинирования можно было вести непрерывно. При этом будет обеспечена надежная промежуточная связь слоев, которая в случае применения отделочной смолы всегда была бы под вопросом. К воцеленной поверхности смола просто не клеится.

Существует три типа полиэфирных смол "ортофталевая", "изофталевая", "винилэфирная" и "модифицированная DCPD". Ос-

новные различия, по крайней мере с точки зрения химии, заключаются в том, что при однотипности техпроцесса они различаются молекулярной массой и строением. Причины этих различий заключаются в характеристиках готового стеклопластика и условиях его эксплуатации.

С точки зрения молекулярного строения изофталевые смолы устроены более сложно чем ортофталевые, а винилэфирные сложнее тех и других. Однако все три - это полиэфирные смолы. Известно, что самый распространенный тип смол - это изофталевые. Изофталевая смола обладает улучшенными физико-механическими свойствами и обеспечивает стеклопластику более высокие характеристики, у неё высокая коррозионная стойкость и стойкость к растворителям (по сравнению с ортофталевой), она более прочная и лучше держит удары. У изофталевой смолы также лучше адгезионные свойства.

Для приготовления смолы технологический процесс предусматривает разбавление её стиролом, который составляет значительную часть полиэфирной смолы – 20...40 %. После разбавления смолы стиролом она готова к эксплуатации, необходимо только ввести добавки, т.е. различные наполнители, активаторы и прочие модификаторы, что приводит к появлению множества самых разных полиэфирных смол.

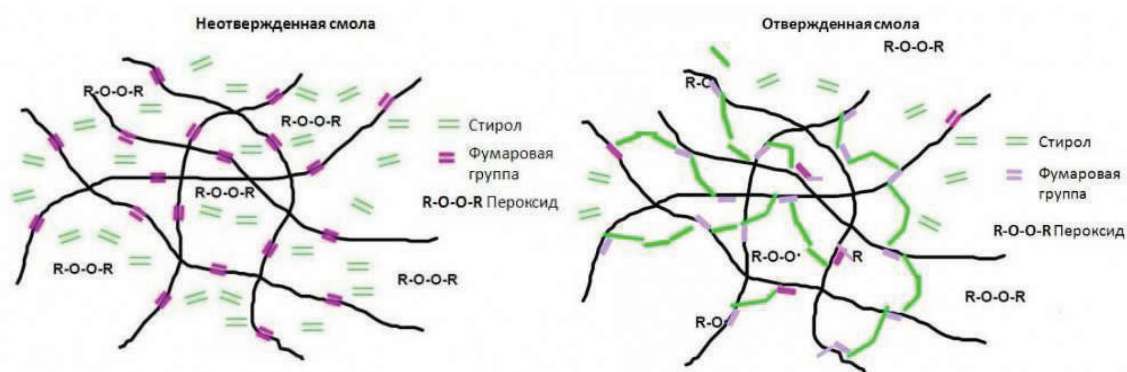
Чтобы представленный процесс приготовления полиэфирной смолы был реализован и в результате мы получили бы отвержденную массу, требуются еще два дополнительных фактора. Первый называется акселератор (или активатор, что одно и то же) или катализатор (иногда его называют "отвердителем"). Второй фактор – постотверждение полученной композиции.

Технологический процесс отверждения:

- Отверждение – сшивание полиэфирных молекул стиролом
- Реакция начинается с наличием радикалов



Выше сказанные компоненты находятся в паре и способствуют ускоренному отверждению смолы. Фактически катализатор выступает тем источником внутреннего теплообразования, за счет которого и происходит отверждение, а акселератор делает этот процесс возможным при естественной температуре без применения внешних источников тепла. В результате процесса синтеза не образуется никаких побочных продуктов. Именно соотношение этих двух ингредиентов определяет ход отверждения (чаще говорят про время желатинизации) и время, необходимое для превращения смолы в твердое состояние.



Рисунок

Катализаторы и акселераторы являются веществами, которые работают только в определенных комбинациях, и несколько таких комбинаций применяются с полиэфирными смолами, являются пероксиды (перекиси), а именно перекись метилэтилкетона (ПМЭК) и перекись дибензоила (БПО), а также смеси перекисей:

1. Перекись метилэтилкетона (ПМЭК):

- Butanox M-50 средняя реактивность, (АО - 8,9%);
- Butanox M-60 средняя реактивность, (АО - 9,9%);
- Butanox HVO-50 высокая реактивность, (АО - 9,9%);
- Butanox LA низкая реактивность, (АО - 8,7%);
- Butanox LPT очень низкая реактивность, (АО - 8,5%).

2. Перекись метилэтилкетона (ААП):

- Triginox 44В быстрое отверждение, (АО - 4,1%).

3. Перекись дибензоила (БПО):

- Perkadox CH-50X сыпучий, общего назначения, (АО - 3,3%);
- Perkadox CH-50L сыпучий, для прозрачных пластиков, (АО - 3,3%);

- Perkadox 40E жидкий, (АО - 2,6%);

- Perkadox BT-50 паста, (АО - 3,3%).

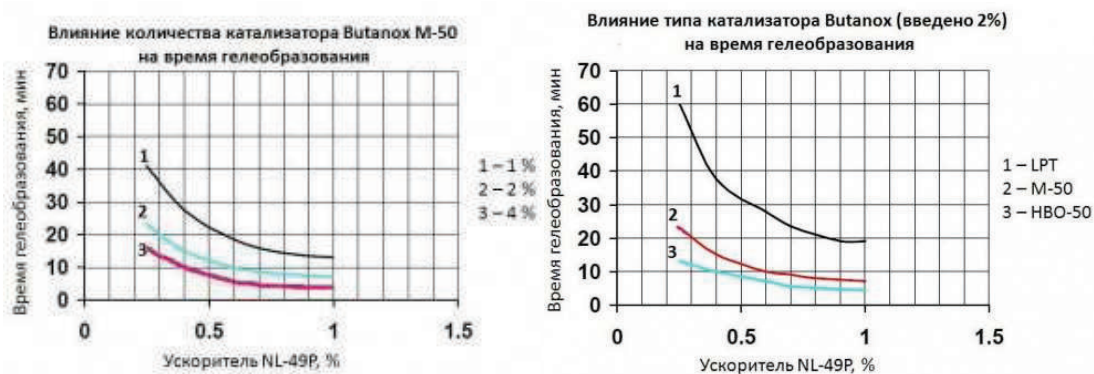
4. Смеси перекисей:

- Trigonoх 61 быстрое отверждение, смесь ПМЭК/ААП, (АО - 7,8%);

- Trigonoх 63 быстрое отверждение, смесь ПМЭК/ААП, (АО - 6,6%);

- Trigonoх 51 низкий экзотермический пик, смесь ААП, (АО - 5,8%);

- Trigonoх 82 низко реактивный ПМЭК с низким экзотермическим пиком (АО - 8,5%).



Рисунок

Для большинства изделий в ветроэнергетике стандартным катализатором для полиэфирной смолы CRISTIC 701 PA (изофталевая полиэфирная смола низкой вязкости) и контролируемые экзотермическими свойствами обычно является пероксид BUTANOX M50.

Тепло, производимое этим веществом, когда он смешивается в смоле, является результатом быстрого окисления, его скорость зависит от количества и пропорций этого компонента, окружающей температуры на рабочем месте.

Отверждение смолы в значительной степени зависит от температуры, в среднем оно занимает 1-3 часа. Следует заметить, что время синтеза вовсе не означает полного отверждения смолы, этот процесс занимает более значительное время - возможно, несколько дней. В течение всего этого периода стеклопластиковая конструкция сохраняет некоторую степень гибкости и если проектная форма конечного изделия имеет значение, необходимо принять соответствующие меры для избежания деформации до приобретения им необходимой жесткости. Либо обеспечить эту жесткость установкой соответствующих

конструктивных элементов до извлечения из матрицы или снятия с оправки. Стеклопластиковое изделие будет и далее отверждаться и набирать прочность достаточно длительное время после своего изготовления. Указать точные сроки этого процесса невозможно, однако неделя и более представляется обычным делом.

Поскольку процесс постотверждения конструкций из стеклопластика при конвективном нагреве является длительным и не всегда представляется возможным гарантировать стабильность физико-механических характеристик материала, с целью его интенсификации и получения качественных изделий, постотверждение производят облучением, таким как ультрафиолетовое, радиационное, в частности инфракрасное (ИК).

Известно, что для композитов на связующих поликонденсационного типа при конвективном нагреве затруднено удаление летучих компонентов. Все эти недостатки приводят к нарушению адгезионной прочности на границе наполнитель - матрица.[1]

Применение установок ИК облучения позволяет решить проблему удаления летучих, что приводит к повышению физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов при существенной интенсификации технологического процесса. Установлено, что при ИК излучении между излучателями и полимером происходит резонансное взаимодействие, благодаря чему процессы нагрева и постотверждения совмещаются, а следовательно и резко сокращается время формообразования изделий.

На основании вышеизложенного можно сказать, что ИК нагрев интенсифицирует процесс постотверждения благодаря воздействию квантов энергии  $h\nu$  на развитие химических реакций между макромолекулами, то есть способствует возникновению фотохимических процессов взаимодействия между ними.

С целью эффективного использования ИК излучения в работе создана нагревательная установка. При расчёте нагревательной установки на передний план было выдвинуто: выбор типа источников ИК излучения, определение мощности генераторов ИК излучения, их качества, размеров и рационального расположения в установке. Основными требованиями при определении энергетических характеристик установок является обеспечение равномерности облучения поверхности материала в процессе нагрева до заданной температуры. Расчёт

ИК установок проводили на основе дифференциального уравнения теплового баланса, в котором энергия поглощаемая облучаемым материалом за время  $dx$  затрачивается на нагрев ( $dQ_H$ ), отдачу тепла конвекцией ( $dQ_K$ ), излучение ( $dQ_{изл}$ ) и на испарение растворителей ( $dQ_{исп}$ ) [2]:

$$dQ = dQ_H + dQ_K + dQ_{изл} + dQ_{исп}$$

При проектировании установок ИК нагрева одной из главных задач является определение оптимального типа излучателей. С целью выбора наиболее эффективного нагревателя, для передачи максимальной удельной мощности к поверхностному слою исследованных композиций, были подобраны ИК излучатели, которые имеют одинаковые или похожие спектральные свойства с данными композициями. Такими излучателями в данной работе являются галогенные лампы накаливания (ГЛН) типа КГТ-220-1000-1. Их применение позволило значительно ускорить процесс синтеза полимеров, за счёт того что оптические свойства полимера и спектральные характеристики излучателя совпадают в диапазоне длин волн  $(2,7 - 4) \cdot 10^{-6}$  м.

Расположение ГЛН оптимизировали в результате анализа энергетических характеристик и полей облученности, создаваемых как одиночными лампами, так и их группой.

Расчёт плотности облучения ГЛН, проведенный при допущении о равномерном распределении температуры по толщине материала, показал, что одиночная лампа создаёт неравномерное поле излучения как по длине, так и в направлении, перпендикулярном оси. Достижение близкой к равномерной облученности на значительной площади обеспечивается соединением нескольких ламп в группу.

При совместном действии группы излучателей в результате суммирования кривых распределения энергии одиночных ГЛН, создаётся равномерное поле облучения, при этом облученность увеличивается в несколько раз. Изменение значений величины облученности достигается также регулировкой питающего напряжения.

Применение отражателей обеспечивает создание необходимой степени равномерности поля облучения и увеличение значений облученности материала.

В результате анализа всех факторов, были выбраны основные параметры установки для проведения экспериментальных работ по

отверждению образцов полиэфирной композиции инфракрасными источниками нагрева. Данная установка представлена на рис. 1.

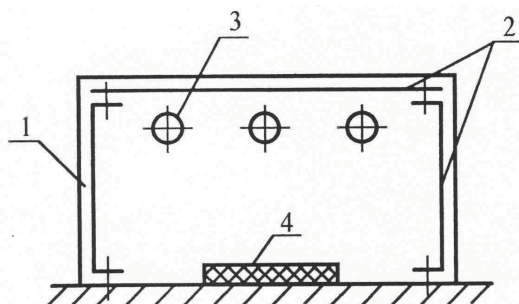


Рисунок 1 - Схема установки для ИК нагрева  
1 – корпус; 2 – отражатели; 3 – ГЛН; 4 – образец

Установка состоит из корпуса 1, к верхней и боковым поверхностям которого прикреплены отражатели 2. Под верхним отражателем крепятся три галогенные лампы накаливания 3, типа КГТ-220-1000-1. Нагреваемый образец 4 устанавливается в нижней части корпуса. В качестве материала отражателя был выбран медный лист, поверхность которого отполирована до шероховатости  $Rz=20$ . Известно, что отражательная способность поверхности зависит от материала и его шероховатости. В ИК области с увеличением электропроводности металлов их отражательная способность увеличивается.

Инфракрасный нагрев неразрывно связан с конвективным, так как всякий источник определенную часть тепла передает с помощью инфракрасных лучей, который называется радиационной теплопередачей (РТ), а часть - путем конвекции (рис. 2).

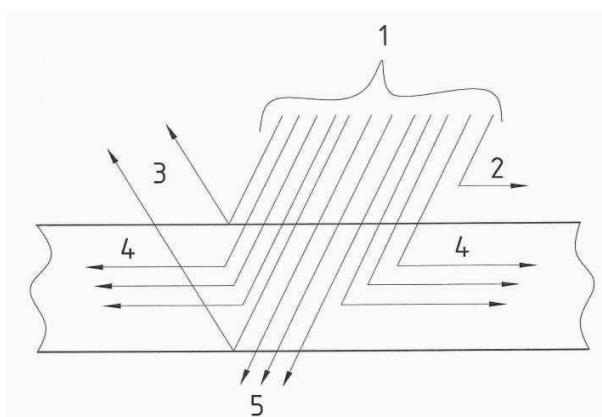


Рисунок 2 - Схема действия лучей

- 1 - излучаемый поток; 2 - энергия поглощения средой (конвекция);  
3 - отраженный поток (конвекция); 4 - поглощенная энергия;  
5 - поток излучения, прошедший сквозь тело



Такой механизм теплопередачи при инфракрасном облучении в корне отличается от механизма конвективного теплопереноса, в котором нагрев материала направлен снаружи внутрь, т. е. температурный градиент направлен навстречу градиенту влажности и движению частицы растворителя и пластификатора, замедляя их испарение [2].

Проанализировав выше сказанное, в работе были проведены эксперименты по постотверждению образцов, а по результатам экспериментов - исследованы их физико-механические характеристики. Целью экспериментов было достижение стабильных и высоких показателей механических характеристик, при значительной интенсификации процесса.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** В качестве объекта исследования использовали следующие материалы: связующее - полиэфирная смола CRISTIC 701 PA и композит из стеклоткани пропитанный полиэфирной смолой.

Данный эксперимент проводили следующим образом.

Были приготовлены два вида образцов:

а – размером 10x10x10 мм состоящий из полиэфирной смолы CRISTIK 701 PA и 1,5% Butanox M50 (15 образцов);

б – размером 4x10x25 мм состоящий из стеклоткани S14EU910-00950-01300-499000 и S32EX010-00811-01270-264000 пропитанной полиэфирной смолой CRISTIK 701 PA и 1,5% Butanox M50 (15 образцов).

Подготовленные образцы помещали в установку для традиционного конвективного и разработанного ИК нагрева. Проводили процесс постотверждения по следующим режимам:

1. Процесс постотверждения в печи конвективного нагрева 5-и образцов вида «а» и 5-и образцов вида «б»:

- подъём до  $t^{\circ}=40^{\circ}\text{C}$  в течении 8 часов;
- выдержка при  $t^{\circ}=40^{\circ}\text{C}$  – 24 часов;

Общее время составило – 32 часа или 1920 минут.

2. Процесс постотверждения в установке ИК нагрева 5-и образцов вида «а» и 5-и образцов вида «б»:

- подъём до  $t^{\circ}=60^{\circ}\text{C}$  в течении 15 мин.;
- выдержка при  $t^{\circ}=60^{\circ}\text{C}$  - 30 мин.;
- подъём до  $t^{\circ}=80^{\circ}\text{C}$  в течении 15 мин.;
- выдержка при  $t^{\circ}=80^{\circ}\text{C}$  - 30 мин.;

Общее время составило – 90 минут.

3. Процесс постотверждения в установке ИК нагрева 5-и образцов вида «а» и 5-и образцов вида «б»:

- подъём до  $t^{\circ}=45^{\circ}\text{C}$  в течении 10 мин.;
- выдержка при  $t^{\circ}=45^{\circ}\text{C}$  - 30 мин.;
- подъём до  $t^{\circ}=55^{\circ}\text{C}$  в течении 10 мин.;
- выдержка при  $t^{\circ}=55^{\circ}\text{C}$  - 30 мин.;

Общее время составило – 80 минут.

Образцы постотвержденные по различным режимам подвергались механическим испытаниям. Проводили 10 измерений микротвёрдости для каждого образца на установке ПМТ-3 при нагрузке 10 г и выдержке в течении 15 сек и определяли два параметра:

1. Микротвёрдость по Виккерсу:

$$H_{\mu} = \frac{1854 \cdot 10}{(\Delta \cdot 0,307)^2} \left( \frac{\text{кгс}}{\text{мм}^2} \right), \text{ где } \Delta - \text{разница длины диагоналей пирамиды.}$$

2. Погрешность измерений:

$$S = \sqrt{D}, \text{ где } D - \text{дисперсия.}$$

Результаты измерений показали, что для образцов отвержденных конвективным нагревом микротвёрдость составляет – образец «а» 31,61 кгс/мм<sup>2</sup> и образец «б» 25,73 кгс/мм<sup>2</sup>, для образцов отвержденных при ИК нагреве по 1-ому режиму – образец «а» 31,18 кгс/мм<sup>2</sup> и образец «б» 25,17 кгс/мм<sup>2</sup>, по 2-ому режиму – образец «а» 34,11 кгс/мм<sup>2</sup> и образец «б» 27,69 кгс/мм<sup>2</sup>. Полученные результаты представлены на рис. 3.

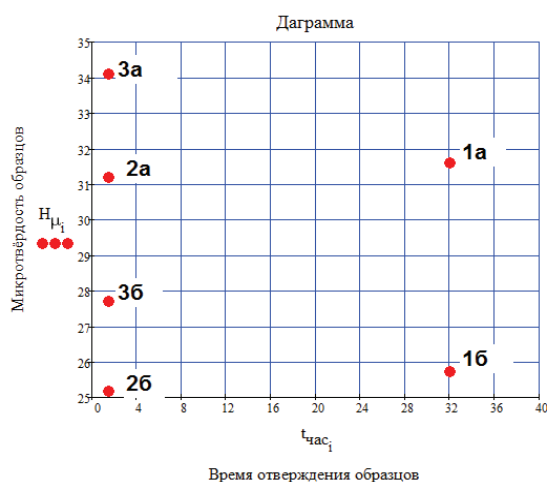


Рисунок 3 - Зависимость микротвёрдости образцов от времени и типа постотверждения: 1. Конвективный нагрев; 2. Инфракрасный нагрев по 1-ому режиму; 3. Инфракрасный нагрев по 2-ому режиму

Из графика видно, что образец постотвержденный ИК нагревом за 80 минут имеет более высокую микротвёрдость. Это говорит о высокой степени постотверждения и получения компактной структуры полимера.

Полученные выводы подтверждаются результатами металлографических исследований, выполненных на микроскопе МИМ – 8 при увеличении 150 крат (рис. 4).

Установлено, что при постотверждении композита с помощью ИК нагрева (рис. 4а), наблюдается компактная микроструктура материала, что может быть связано с качественным удалением летучих в процессе поликонденсации и равномерного нагрева поверхности образца.

При конвективном же нагреве микроструктура иная, в ней наблюдается определённое количество пор. Это можно объяснить несовершенным удалением летучих компонентов.

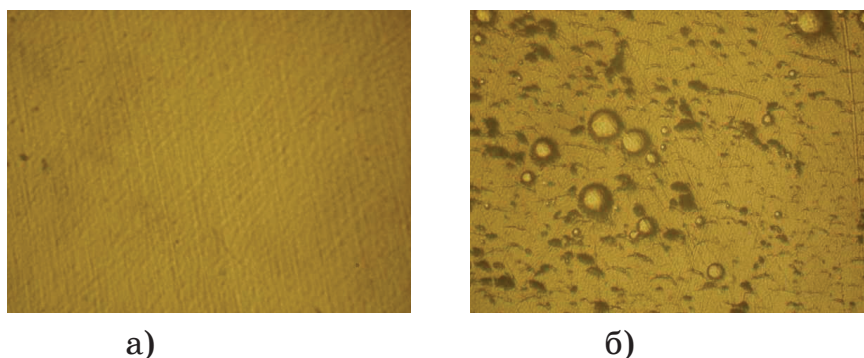


Рисунок 4 - Микроструктура образца: а) при инфракрасном нагреве; б) при конвективном нагреве

**Выводы.** На основании проведенных исследований установлено, что ИК нагрев является экономно-сберегающим технологическим приёмом при получении изделий из композиционных материалов. При отверждении композиционных материалов с помощью ГЛН увеличивается механическая прочность материала до 12 % в сравнении с традиционным конвективным нагревом при значительной интенсификации процесса (1920 минут и 80 минут соответственно). Это же подтверждается получением компактной структуры образцов.

Данные исследования показали, что для сокращения процесса постотверждения стеклопластика на основе полиэфирной смолы, рекомендуется применить ИК нагрев, который гарантирует равномерность распределения температуры по всей обрабатываемой поверхно-

сти, сохранении стабильных повышенных физико – механических характеристик.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Манько Т.А. Прикладное материаловедение и технология конструкционных материалов. – Днепропетровск: ДНУ, 2005. – 150 с.
2. Полімерні композиційні матеріали в ракетно – космічній техніці: Підручник/ Є.О.Джур, Л.Д.Кучма, Т.А.Манько та ін. – К.:Вища освіта, 2003. – 399 с.
3. Практикум по полимерному материаловедению/ Под ред. П.Г.Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 256 с.
4. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982.
5. Розен Б. Механика упрочнения композиций. Волокнистые композиционные материалы. – М.: Мир, 1967. – с.54.
6. Карпинос Д.М. Новые композиционные материалы: Уч. пос. – К.: Вища школа, 1977. – 312 с.