

Изучение влияния смачивающих агентов на пропитываемость базальтового волокна

Н.М. ДЕМИНА, А.Л. ТРОФИМОВА, О.Н. АНОХИНА

Открытое Акционерное Общество "НПО Стеклопластик", п. Андреевка, Россия
nat-demina@mail.ru

Изучена возможность повышения пропитываемости эпоксидангидридным связующим базальтового волокна за счет введения смачивателей различных мировых производителей в состав серийного замасливателя № 4с. Путем усовершенствования замасливателя удалось существенно повысить пропитываемость базальтового волокна.

Ключевые слова: базальтовое волокно, смачиватель, замасливатель, пропитываемость, связующее.

The possibility of increasing the impregnability of basalt fibers with epoxy-anhydride binder by way of introduction of penetrating agents from various world manufacturers in the composition of sizer No. 4с, has been investigated. Updating of the sizer has resulted in a considerable improvement of impregnability of the basalt fibers.

Keywords: basalt fibers, penetrating agent, sizer, impregnability, binder.

Базальт - это основная горная порода земной коры. Материалы, сделанные на основе базальта, экологически безвредны. Базальтовое непрерывное волокно получают из базальтовых горных пород методом одностадийной вытяжки из расплава. После вытяжки волокна сразу подвергаются обработке специальными замасливателями.

Замасливание представляет собой процесс нанесения специальных веществ на поверхность волокон, что способствует их объединению в комплексную нить (склеиванию) и снижает трение между волокнами, препятствуя тем самым образованию поверхностных микротрещин, снижающих прочность волокна. Другой задачей замасливателя является обеспечение адгезионных свойств связующего к волокнам.

При производстве базальтопластика базальтовое волокно пропитывают связующим. Первым этапом пропитки является смачивание. Хорошее смачивание обеспечивает целостность и равномерность распределения связующего по поверхности обработанного замасливателем базальтового волокна. В связи с этим, введение смачивателей в состав замасливателя потенциально способно повысить прочностные свойства базальтопластика.

Целью данной работы являлось изучение эффективности различных марок смачивающих агентов для повышения пропитываемости базальтового волокна.

В работе изучены смачиватели ведущих мировых производителей (табл.1), специально рекомендованные разработчиками для пропитываемости волокнистых материалов.

Базальтовую нить БН 13-80, выработанную на воде, обрабатывали 1%-ми водными растворами смачивателей. Методом определения пропитываемости стекловолоконистых материалов полимерными композициями по высоте капиллярного поднятия [1] оценивали эффективность смачивателей. Для тестирования смачивателей использовали эпоксидангидридное связующее, состав которого представлен в таблице 2.

Замеры высоты подъема пропиточного состава по обработанной базальтовой нити производили через определенные интервалы времени (часы): 0,5, 1,5, 3,5, 7,0 и т.д. до полного насыщения системы. Результаты испытаний, отражающие влияние на высоту капиллярного поднятия смачивателей, которыми обработано базальтовое волокно, представлены в таблице 3. Установлено, что предел пропитываемости базальтовой нити со всеми смачивателями достигается за 25–30 часов от начала эксперимента.

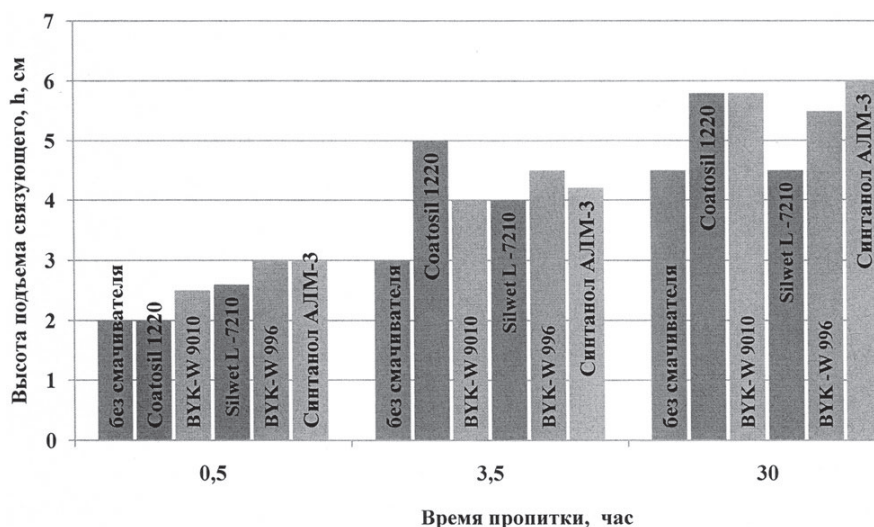


Рис. 1. Пропитываемость эпоксидангидридным связующим базальтовой нити, обработанной 1 %-ми растворами смачивателей при $T = 18^{\circ}\text{C}$.

Таблица 1. Смачиватели для волокнистых материалов.

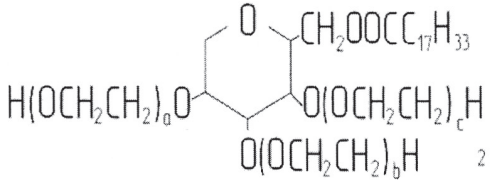
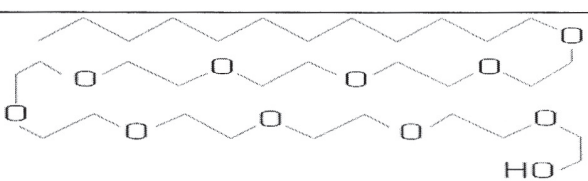
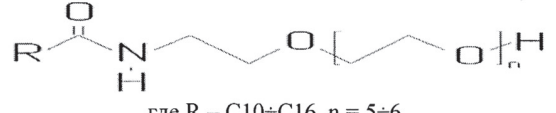
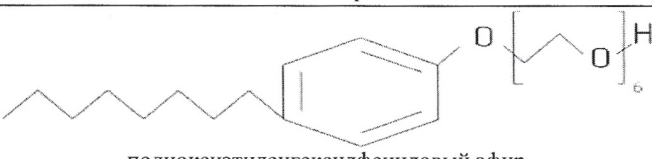
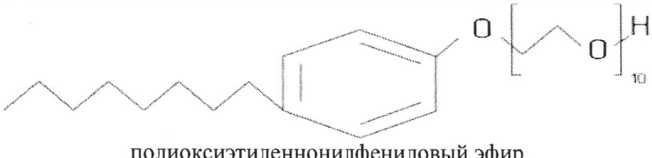
№ п/п	Торговая марка	Химическая природа	ТУ, Data Sheet, производитель
1	<u>Q2-5211</u>	Неионогенный силиконовый полиэфирный суперсмачивающий агент	Data Sheet: AEM730 Dow Corning
2	<u>Silwet L-77</u>	Полиалкиленоксид модифицированный гептаметилтрисилоксаном	Data Sheet: HCD-14261 Momentive
3	<u>Silwet L-7210</u>	Силоксановый полиалкиленоксида сополимер	Data Sheet: HCD-22526 Momentive
4	<u>LE-743 NPF</u>	60 %-ная активная силановая силиконовая эмульсия	Data Sheet: HCD-14559 Momentive
5	<u>Coatosil 1220</u>	Нефторированный органодецилированный силиконовый поверхностный агент	Data Sheet: 113-083-00E-GL Momentive
6	<u>Sandoclean PCI</u>	Синергетическая смесь алкилэтоксилированных и жирных спиртов	Data Sheet: 112-34-5 Clariant
7	<u>Tween 81</u>	 <p>Сорбитан моно-9-октадеканата поли(окси-1,2-этандиол) производное</p>	Data Sheet: P-2815 Americas, Ins. Atlas Point
8	<u>ВУК-W 996</u>	Раствор сополимера ненасыщенного полиэфира с полистиролом с кислотными группами	Data Sheet: W510 BYK Chemie
9	<u>ВУК-W 9010</u>	Сополимер с кислотными группами	Data Sheet: W510 BYK Chemie
10	<u>Ниоксол НС-СМ</u>	Смесь неионогенных ПАВ	ТУ 2484-021-95965960-03 НПО «ПАВтек»
11	<u>Синтанол АЛМ-3</u>	 <p>Оксиэтилированный спирт, представляющий собой смесь полиэтиленгликолевых эфиров.</p>	ТУ 2483-005-71150986-2006 ОАО «Дзержинский химический завод»
12	<u>Синтаמיד-5</u>	 <p>где R – C10+C16, n = 5+6. Смесь полиоксиэтилированных эфиров моноэтаноламидов синтетических жирных кислот</p>	ТУ 6-02-640-91 ОАО «Дзержинский химический завод»
13	<u>Неонол АФ9-6</u>	 <p>полиоксиэтиленгексилфениловый эфир</p>	ТУ 2483-077-0576 6801-98 ОАО «Дзержинский химический завод»
14	<u>Неонол АФ9-10</u>	 <p>полиоксиэтиленнонилфениловый эфир</p>	ТУ 2483-077-0576-6801-98 ОАО «Дзержинский химический завод»

Таблица 2. Состав эпоксиангидридного связующего для оценки пропитываемости тестируемого базальтового волокна.

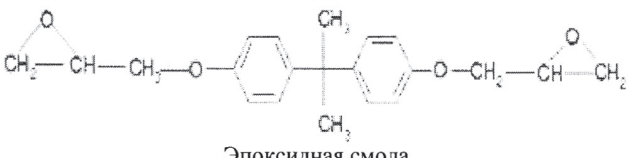
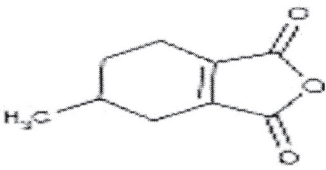
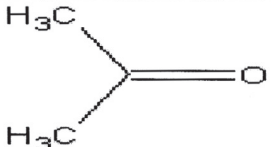
№ п/п	Компонент	Химическая формула	Содержание компонента, масс. доля
1	Эпоксидная смола ЭД-20 ГОСТ 10587-84	 Эпоксидная смола	100,0
2	ИЗО ИМТГФА ТУ 38.103149-85	 Изометилтетрагидрофталевый ангидрид	70,0
3	Ацетон ГОСТ 2603-79	 Пропанон	60,0

Таблица 3. Пропитываемость эпоксиангидридным связующим базальтовой нити, обработанной 1%-ными растворами смачивателей при $T = 18^\circ$.

№ п/п	Время, ч	Торговая марка	Высота поднятия h , см								
			0	0,5	1,5	3,5	7	23	30	52	75
1		Q2-5211	0	2,5	3,0	3,0	3,2	3,5	4,0	4,0	4,0
2		Silwet L-77	0	3,0	3,8	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
3		Silwet L-7210	0	2,6	3,5	4,0	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
4		LE-743 NPF	0	3,5	3,8	4,5	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
5		Coatosil 1220	0	2,0	4,5	5,0	5,2	5,8	5,8	5,8	5,8
6		Sandoclean PCJ	0	1,5	2,8	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
7		Tween 81	0	1,5	2,0	3,0	3,5	4,5	4,5	4,5	4,5
8		ВУК-W 996	0	3,0	3,5	4,5	5,0	5,5	5,5	5,5	5,5
9		ВУК-W 9010	0	2,5	2,8	4,0	5,0	5,5	5,8	6,0	6,0
10		Ниоксол НС-СМ	0	4,2	4,2	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
11		Синтанол АЛМ-3	0	3,0	3,3	4,2	5,5	6,0	6,0	6,0	6,0
12		Сингамид-5	0	1,5	2,0	2,2	2,2	3,0	3,0	3,0	3,0
13		Неонол АФ9-6	0	4,0	4,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
14		Неонол АФ9-10	0	1,0	2,0	3,0	4,5	5,3	5,3	5,3	5,3
15		Без смачивателя	0	2,0	3,0	3,0	4,0	4,0	4,5	4,5	4,5

Наивысшую пропитываемость до полного насыщения системы базальтовой нити обеспечивают оксиэтилированный спирт торговой марки Синтанол АЛМ-3, органомодифицированные силосановые поверхностные агенты торговых марок: ВУК-W 9010, Coatosil 1220, ВУК-W 996, LE-743 NPF (рис. 1).

Оксиэтилированные алкилфенолы общей формулы $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$, где R-алкил C_7 и выше, $n > 1$, относятся к неогенным ПАВ. Растворимость в воде зависит от соотношения молекулярной массы гидрофобного радикала R и гидрофильных оксиэтильных групп. Промышленные оксиэтилированные алкилфенолы представляют собой смесь полиэтиленгликолевых эфиров фенолов с различным количеством оксиэтильных групп [2]. Наибольшее применение в текстильной промышленности находят в качестве смачивателей, эмульгаторов и антистатиков. Учитывая тот факт, что оксиэтилированные алкилфенолы с разветвленными алкильными радикалами биологически слаборазлагаемы, а с неразветвлен-

ными разлагаются полностью, в работе изучены производные алкилфенолов торговой марки Неонол (алкилфенолы, где $R = C_9H_{19}$ и $n = 6, 10$).

Установлено, что полиоксиэтиленалкилфеноловые эфиры торговых марок Неонол АФ9-6 и Неонол АФ9-10 по-разному модифицируют поверхность базальтового волокна и обеспечивают различную пропитываемость эпоксиангидридным связующим. Наивысшую смачивающую способность обеспечивает Неонол АФ9-6. Следует особо отметить высокую первичную степень пропитываемости – 4,0 см за первые полчаса – практически самый высокий результат среди четырнадцати тестируемых торговых марок смачивателей. Неонол АФ9-10 первые часы вообще препятствует пропитываемости и улучшает пропитывающую способность после четырех часов от начала эксперимента (рис. 2).

Очень близкие результаты получены для Ниоксол НС-СМ и Неонол АФ9-6. Смесь неогенных ПАВ торговой марки

Ниоксол НС-СМ также как и Неонол АФ9-6 обеспечивает высокую начальную скорость пропитки. За первые полчаса эксперимента высота поднятия эпоксиангидридного связующего составляет 4,2 см. Важно также, что за 3,5 часа система достигает полного насыщения, однако полная высота поднятия связующего несколько уступает в сравнении со смачивателем Неонол АФ9-6.

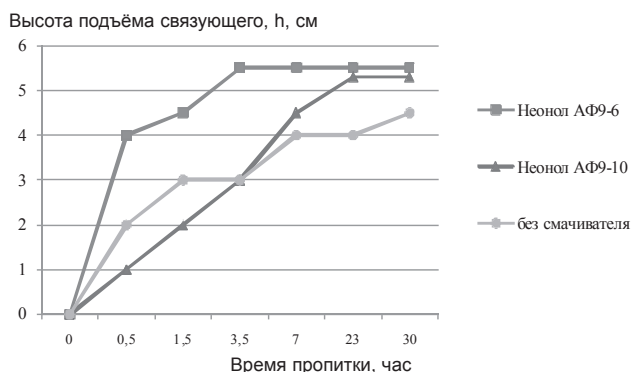


Рис. 2. Пропитываемость эпоксиангидридным связующим базальтовой нити, обработанной 1 %-ми растворами смачивателей при T = 18 °С.

Другие торговые марки тестируемых смачивателей не способствуют повышению пропитываемости базальтового волокна эпоксиангидридным связующим.

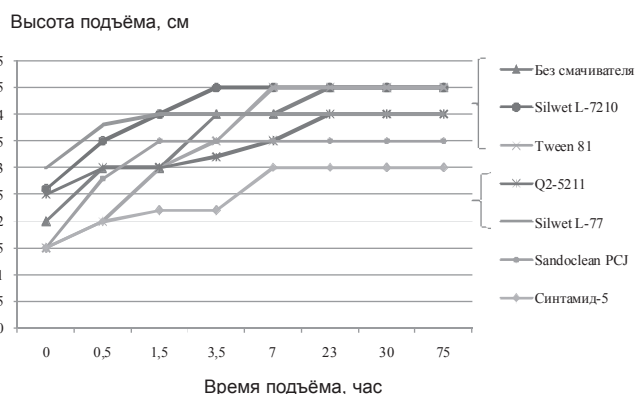


Рис. 3. Пропитываемость эпоксиангидридным связующим базальтовой нити, обработанной 1 %-ми растворами смачивателей при T=18°С.

Промышленные базальтовые волокна в момент выработки покрывают замасливающими композициями. На сегодняшний день наивысший уровень прочностных свойств эпоксидных базальтопластиков достигается при использовании замасливателя № 4с.

Замасливатель № 4с (табл. 4) разработан ОАО "НПО Стеклопластик" и применяется на производстве при выработке стекловолокон на основе алюмоборосиликатного, высокомолекулярного стекла и базальта для производства намоточных

Таблица 4. Исходное сырье для замасливателя 4с.

№ п/п	Наименование компонентов	Химическая формула	ТУ, ГОСТ, Data Sheet
1	Дисперсия ЭДСВ-95	<p>Эмульсия эпоксидной смолы в воде с добавлением системы неионогенных эмульгаторов.</p>	ТУ 8-48-131-95
2	Замидин А	<p>Соль на основе алкилимидазолинов, алкиламидаминов и органических кислот.</p>	ТУ 38.507-63-0276-92
3	Закрепитель ДЦУ-ТСТ	<p>Продукт конденсации дицианамидов с формальдегидом</p>	ТУ 2484-376-005800142-2012
4	Силан А-1100	<p>γ-аминопропилтриэтоксисилан</p>	Data Sheet 110-004-60E-GL Momentive
5	Уксусная кислота	CH ₃ COOH	ГОСТ 61-75 или ГОСТ 19814-74
6	Вода дистиллированная	H ₂ O	ГОСТ 6709-72

ровингов и комплексных крученых стеклонитей под эпоксидные и полиамидные связующие [3].

В работе оценена эффективность введения смачивателей в качестве добавок к составу замазливателя №4с в концентрациях, обеспечивающих стабильность опытных вариантов замазливателей при хранении в течение трех суток (технология использования силановых замазливателей для стекловолокна допускает применение свежеприготовленного состава в течение трех суток). Составы усовершенствованных замазливательных композиций на основе №4с представлены в таблице 5.

Таблица 5. Составы усовершенствованных замазливательных композиций на основе №4с

№ п/п	Состав замазливательных композиций	Обозначение в тексте
1	4с + 0,2 % Синтанол АЛМ-3	А
2	4с + 0,6 % ВУК-W 9010	Б
3	4с + 0,1 % Coatosil 1220	В
4	4с + 0,2 % Неонол АФ9-6	Г
5	4с + 1,0 % ВУК-W 996	Д
6	4с + 0,2 % Неонол АФ9-10	Е
7	4с + 0,3 % Ниоксол НС-СМ	Ж
8	4с + 0,1 % LE-743NPF	З
9	4с + 0,1 % Silwet L-7210	И
10	4с + 0,2 % Tween-81	К
11	4с + 0,1 % Q2-5211	Л
12	4с + 0,1 % Silwet L-77	М
13	4с + 0,2 % Sandoclean PCJ	Н
14	4с + 0,2 % Синтаמיד-5	О
15	4с	

Результаты пропитываемости эпоксиангидридным связующим базальтовой нити, обработанной опытными композициями замазливателей и стандартным замазливателем №4с, в качестве сравнительного образца, представлены в таблице 6.

Установлено, что введение смачивателей в серийный замазливатель № 4с (кроме использования ВУК-W 9010) существенно увеличивает первичную скорость пропитки (рис. 4). Этот показатель очень важен при формировании базальтопластиков методом пултрузии.

Таблица 6. Пропитываемость эпоксиангидридным связующим базальтовой нити с различными композициями замазливателей при T = 18°C.

№ п/п	Время, ч	Горговая марка	Высота поднятия h, см														
			0	0,5	1,5	3,5	6	14,5	17,5	20	24	39	42	46,5	62		
1	А		0	3,5	5,0	5,5	6,0	6,0	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
2	Б		0	2,0	3,0	5,5	5,5	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
3	В		0	3,5	4,0	4,0	4,5	5,0	6,0	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
4	Г		0	5,5	6,0	6,0	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
5	Д		0	6,0	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
6	Е		0	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
7	Ж		0	3,5	4,5	5,0	5,0	6,0	7,0	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
8	З		0	3,0	3,0	3,5	4,5	5,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
9	И		0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	6,0	6,0	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
10	К		0	4,0	4,0	4,5	5,5	6,5	7,3	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
11	Л		0	3,5	4,0	5,0	5,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
12	М		0	4,5	6,5	7,0	7,5	7,5	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
13	Н		0	3,5	3,5	4,0	4,5	6,0	6,5	7,0	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
14	О		0	4,0	5,0	6,0	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
15	4с		0	2,5	3,0	5,0	6,0	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5

Высота подъема связующего, h, см

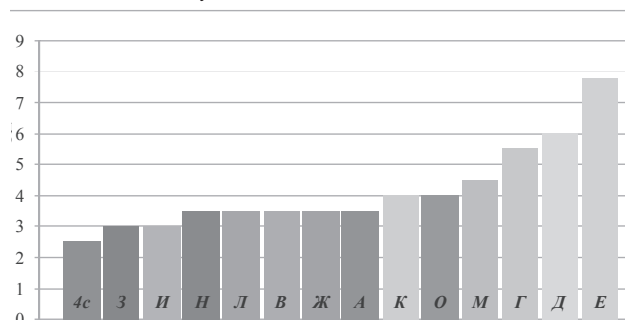


Рис. 4. Пропитываемость эпоксиангидридным связующим базальтовой нити, обработанной замазливателем №4с со смачивателями при T = 18°C. Время пропитки 0,5 часа.

Другие методы формирования стекло- и базальтопластиков выделяют больше времени пропитки до полного отверждения связующего. За первые три с половиной часа эксперимента по пропитываемости базальтовой нити существенно способствуют смачиванию силоксановые сополимеры торговых марок Silwet L-77 и ВУК-W 996.

Высота подъема связующего, см

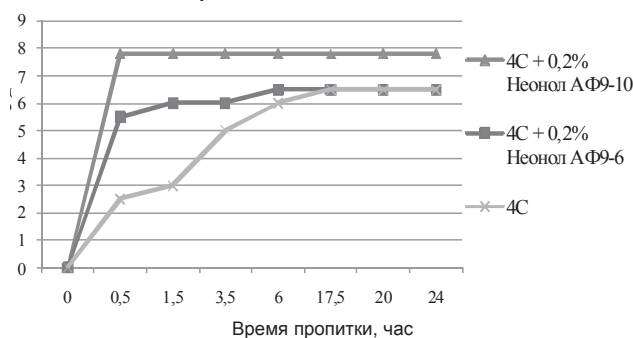


Рис. 5. Пропитываемость эпоксиангидридным связующим базальтовой нити с различными композициями замазливателей при T=18°C.

При проведении нашего эксперимента установлено, что предел пропитываемости усовершенствованного смачивателями состава №4с достигнут во всех случаях за одни сутки.

Интересен тот факт, что оксиэтилированные алкилфенолы в комбинации с собственной системой ПАВ замасливателя № 4с ведут себя по-иному в сравнении с обработкой чистого базальтового волокна. Так, самым эффективным смачивателем для усовершенствования замасливателя №4с является торговая марка Неонол АФ9-10 (рис. 5).

За три часа от начала эксперимента высота подъема эпоксиангидридного связующего по базальтовой нити обработанной составом №4с составляет 5,0 см, существенно опережая уровень подъема связующего в случае использования смачивателей торговых марок Coatosil 1220, Ниоксол НС-СМ, Синтанол АЛМ-3, Q2-5211, Sandoclean PSJ, LE-743NPF, Silwet L-7210.

Установлено, что используемый для производства непрерывного базальтового волокна серийный замасливатель №4с обеспечивает высокую пропитываемость эпоксиангидридным связующим. Несколько усовершенствовать рецептуру можно добавлением смачивателей торговых марок: Silwet L-77, Неонол АФ9-10, Ниоксол НС-СМ, Tween-81 и Sandoclean PCJ (рис. 6).

Высота подъема связующего, см

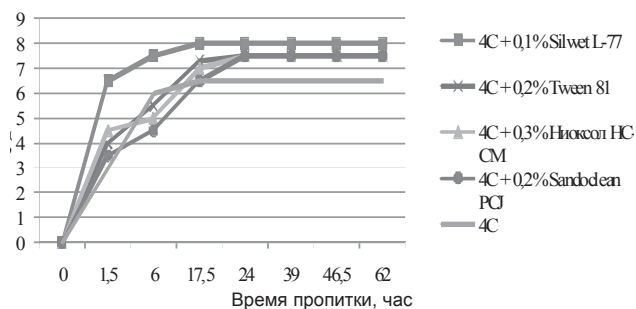


Рис. 6. Пропитываемость эпоксиангидридным связующим базальтовой нити с различными композициями замасливателей при T = 18°C.

Образцы базальтового волокна, обработанного замасливателем № 4с с введением смачивателей торговых марок Синтанол АЛМ-3, ВУК-В 996, Синтаמיד-5, Silwet L-7210, LE-743NPF и Coatosil 1220 после двадцати часов эксперимента пропитываются наравне с образцом сравнения, который замаслен составом №4с.

Высота подъема связующего, см

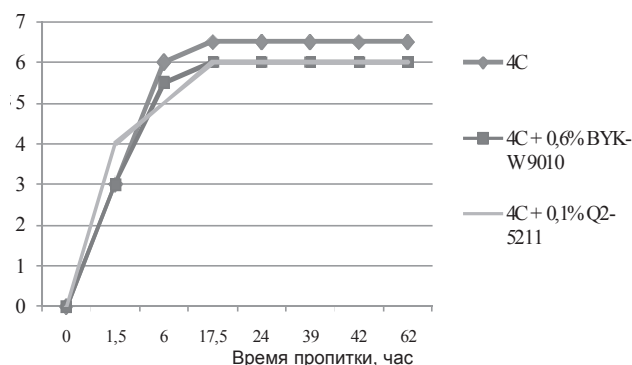


Рис. 7. Пропитываемость эпоксиангидридным связующим базальтовой нити с различными композициями замасливателей при T = 18°C.

Введение в замасливатель №4с смачивателей торговой марки ВУК-В 9010 и Q2-5211 снижает пропитываемость обработанного базальтового волокна эпоксиангидридным связующим (рис. 7).

Выполненный комплекс экспериментальных работ убедительно доказывает, что смачиватель на основе оксиэтилированного алкилфенола, со степенью оксиэтилирования 10, в комбинации с замасливателем № 4с является самым эффективным для усовершенствования серийно используемого состава. Установлено, что усовершенствовать рецептуру замасливателя №4с можно также добавлением в серийный состав смачивателей торговых марок Silwet L-77, Ниоксол НС-СМ, Tween-81 и Sandoclean PCJ в определенных концентрационных пределах.

Литература

1. Методика №16-97 "Определение пропитываемости волокнистых армирующих материалов полимерными композициями по высоте капиллярного поднятия". - Москва. ОАО "НПО Стеклопластик". 1997.
2. Лебедев Н.Н.. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза //Москва. "Химия". 1981. 608 с.
3. Демина Н.М., Артамонова С.В., Забродина И.П., Рудич М.И. Текстильный замасливатель на основе эмульсии ЭДСВ-95// Химические волокна. 1997. №6. С. 47-48.