

УДК 678.6

Е. И. Кордикова, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**А. В. Спиглазов**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);**И. Н. Дубовик**, студент (БГТУ); **А. С. Черенкевич**, студент (БГТУ)

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ ОТХОДОВ И ТЕРМОРЕАКТИВНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Исследована возможность использования измельченных отходов стеклопластиков в качестве наполнителя и термореактивных смол в качестве связующего для изготовления изделий бытового и конструкционного назначения. Определены показатели механических свойств материалов с различным фракционным составом, изучено влияние механического воздействия на размеры частиц. Проведена опытная проверка возможности совмещения компонентов, исследовано качество материалов. Даны рекомендации по использованию существующих технологических решений при производстве изделий. Результаты могут быть использованы при разработке конструкции изделий, определении области и условий эффективного применения указанных материалов и выборе технологии их переработки.

Possibility of utilisation of a ground waste of fibreglasses in the capacity of filler and thermosetting resin in the capacity of connecting for manufacture of articles of domestic and structural function is examined. Parametres of strength properties of materials with a various fractional composition are defined, agency of mechanical affecting on sizes of corpuscles is studied. Experimental check of possibility of combination of components is carried out, quality of materials is examined. Recommendations about utilisation of existing technological solutions by production of articles are made. Results can be used by exploitation of a construction of articles, determination of area and conditions of effective application of the specified materials and sampling of production engineering of their rehash.

Введение. Возрастающие требования к экономической эффективности, энергоемкости и трудоемкости изделий массового производства, к утилизации материалов и изделий, выработавших ресурс, заставляют постоянно искать новые решения в области композиционных материалов (КМ) и технологии формообразования изделий из них [1].

При производстве стеклопластиковых изделий характерны технологические отходы, образующиеся при их механической обработке, а также отходы в виде отслуживших свой срок изделий. Сюда же можно отнести те изделия, которые вышли из строя, не подлежат дальнейшей эксплуатации и нуждаются в переработке.

Целью проведенных исследований является оценка возможности использования отходов измельченных стеклопластиков в качестве наполнителя в известных технологических процессах.

Исследование структуры отходов стеклопластика. В качестве исходного материала для исследований использовали обрезки от изделий, полученных контактным формованием на ОАО «Осиповичский завод автомобильных агрегатов» (рис. 1).

При производстве изделий контактным формованием используются различные типы стекловолоконистых наполнителей – ткани, холсты, ровинги. В качестве связующего компонента применяют термореактивные полимеры.

После операций дробления и измельчения [1, 2] материал представляет собой смесь во-

локнистой (преимущественно стекловолоконно) и дисперсной (смола) массы.

С точки зрения увеличения эксплуатационных показателей композиции, в том числе жесткости и прочности, интерес представляет волокнистая стекляннная масса с длиной волокон более 2 мм.

Для разделения волокнистой и дисперсной фракций произведена классификация исходной смеси волоконистых отходов на барабанном грохоте с размером ячейки 2 мм, вид измельченных отходов до и после классификация показан на рис. 2.



а



б

Рис. 1. Исходный материал:
а – обрезки; б – резаные куски



Рис. 2. Вид волокнистых отходов до и после классификации

Состав получаемых после классификации материалов более однороден. Зависимость степени разделения исходной смеси и ее составляющих от размера частиц представлена на рис. 3. В данном случае графики получены путем суммирования процентного содержания для каждой фракции. После классификации волокнистая фракция со средним размером волокон 8–12 мм достигает 55 мас. % от исходной смеси, при этом содержание стекловолокна в полученном материале составляет 75–80 мас. %. Остаток содержит преимущественно дисперсную составляющую измельченного связующего и распущенные мелкие волокна со средним значением размеров 0,5–1,0 мм и содержанием стекла менее 25 мас. %. Содержание полимерной составляющей определяли методом выжигания.

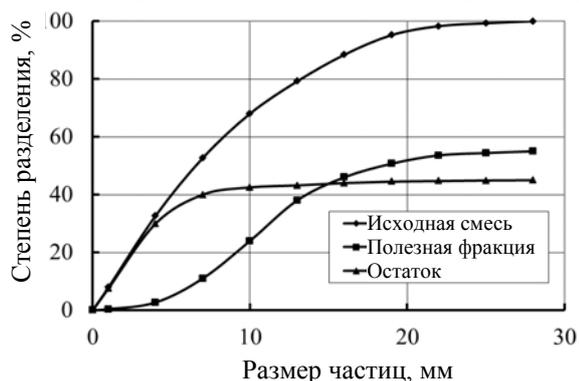


Рис. 3. Дисперсный состав исходной смеси и ее составляющих

При совмещении компонентов неизбежно силовое воздействие на частицы наполнителя, а следовательно, и изменения их размеров в процессе переработки.

Степень влияния механического воздействия на измельченный материал моделировали путем создания давления сжатия, а именно – деформировали навеску материала в закрытой

форме с диаметром 50 мм под действием сжимающих нагрузок с построением зависимости плотности от приложенного давления (рис. 4).

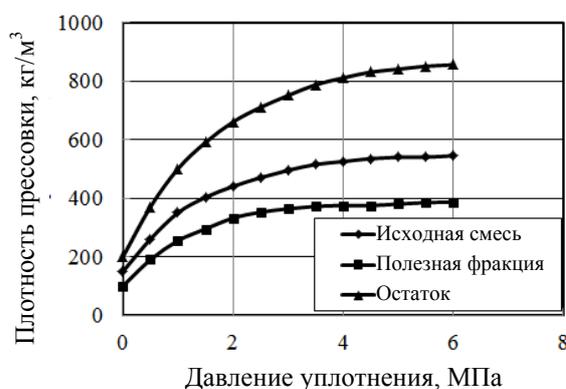


Рис. 4. Зависимость плотности прессовки от приложенного давления

Для стекловолокнистых отходов степень уплотнения зависит от содержания полимерной фракции и размеров волокон. С увеличением количества полимера и уменьшением размеров волокна, что характерно для отходов, получаемых отсевом, плотность упаковки частиц возрастает вследствие меньшей жесткости данного типа частиц.

Классифицированные отходы (волокнистая фракция) характеризуются более низким содержанием полимера (в 2–3 раза) и большей длиной волокна по отношению к исходной смеси и, следовательно, большей жесткостью внутренней структуры. Плотность упаковки такой структуры значительно ниже (рис. 4).

Параметры процесса уплотнения находили из уравнения регрессии в виде

$$\rho = \rho_{\max} - (\rho_{\max} - \rho_0) \cdot \exp(-p/B_{\Pi}),$$

где ρ – плотность при давлении p ; ρ_{\max} – предельная плотность, соответствующая экспериментальному максимальному давлению уплотнения; ρ_0 – исходная (насыпная) плотность;

B_p – параметр, характеризующий сопротивление уплотнению.

Показатели закона уплотнения занесены в табл. 1.

Таблица 1
**Параметры процесса уплотнения
стекловолоконистого наполнителя**

Материал	Параметры уравнения регрессии		
	B_p , МПа	ρ_0 , кг/м ³	ρ_{max} , кг/м ³
Исходная смесь	1,58	120	545
Полезная фракция	1,77	85	390
Остаток	1,59	185	860

Путем обработки представленного уравнения методом наименьших квадратов в полулогарифмических координатах, находили давление, необходимое для достижения требуемой плотности. Давление p_{max} , при котором плотность композиции достигает экспериментальных предельных значений, принимается в качестве минимального давления прессования.

В результате изучения структуры до и после механического воздействия установлена степень повреждения волокон из-за воздействия приложенных сжимающих усилий. В качестве численного критерия поврежденности целесообразно использовать соотношение значений средних размеров волокон до и после уплотнения – степень измельчения или разрушения. Наибольшая степень разрушения наблюдается при уплотнении волокнистой фракции – 2,5–3,5, где каркас состоит их хрупких волокон. Степень измельчения в исходной смеси и в остатке после классификации практически одинакова и составляет 2,0 и 1,6 соответственно. При этом уменьшение длины волокон сказывается на снижении физико-механических свойств получаемого материала и изделий на его основе.

Исходя из требований по обеспечению эффективной длины волокон в композиции (не менее 2 мм) для классификации волокнистых отходов использовали сито с размерами больше 3 мм.

Исследования свойств материала на основе отходов стеклопластиков и терморезактивного связующего. Для оценки степени влияния размеров частиц отходов стеклопластиков на физико-механические характеристики исследовали упругие и прочностные свойства для композиций различного состава.

Основной материал, применяемый для изготовления образцов для исследований – полиэфирное связующее. Состав связующего – смола холодного отверждения марки NORPOL M888, отвердитель «Бутанокс»; наполнитель (содержание 30–50 мас. %) – дробленые отходы стеклопластика.

Совмещение компонентов производили с помощью ручной загрузки всех компонентов исходного материала в необходимом количестве в смеситель. Последовательность загрузки компонентов: в смолу вводили 50% от всей массы наполнителя, тщательно перемешивали 3 мин, затем вводили еще 30% наполнителя, перемешивали 3 мин, вводили отвердитель и оставшееся количество наполнителя – перемешивали до образования однородной массы. Следили за тем, чтобы не было пузырей и нагрева композиции. Общая продолжительность смешивания не более 10 мин.

Заливку в форму осуществляли вручную таким образом, чтобы неотвержденная масса полностью заполняла рабочую полость формы, но не выступала за ее края. Изделие отверждали в течение суток при комнатной температуре (полное отверждение). Для повышения прочности и снятия внутренних напряжений проводили термообработку изделий при температуре 120°C в течение 1 ч.

Вязкость композиции определяли на вискозиметре Хепплера, при введении 50 мас. % наполнителя вязкость композиции изменяется в 3,5–10,0 раз по отношению к исходной смеси в зависимости от вида фракции. С увеличением содержания дисперсной полимерной массы увеличивается вязкость смеси, что можно объяснить развитой поверхностью частиц смолы и, как следствие, их высокой адсорбирующей способностью. Изменение времени желатинизации при введении наполнителя оказалось незначительным (примерно 10% в сторону уменьшения).

На данном этапе получены образцы материала с заданной степенью наполнения при определенном предварительном давлении сжатия. Основные свойства полученных материалов представлены в табл. 2. Внешний вид образцов материала с применением различного вида наполнителей приведен на рис. 5.

Таблица 2
**Физико-механические характеристики
композиции, полученной по методу прессования**

Показатели	Содержание наполнителя, мас. %			
	30	40	50	20 (аналог)
Плотность, г/см ³	1,25	1,27	1,29	1,4–2,4
Предел прочности:				
при растяжении, МПа	25	18	15	20–60
при изгибе, МПа	79	65	60	70–140
Модуль упругости:				
при растяжении, ГПа	2,8	3,1	3,2	–
при изгибе, ГПа	6,0	7,5	7,6	8–15
Пористость, %	6	11	20	–

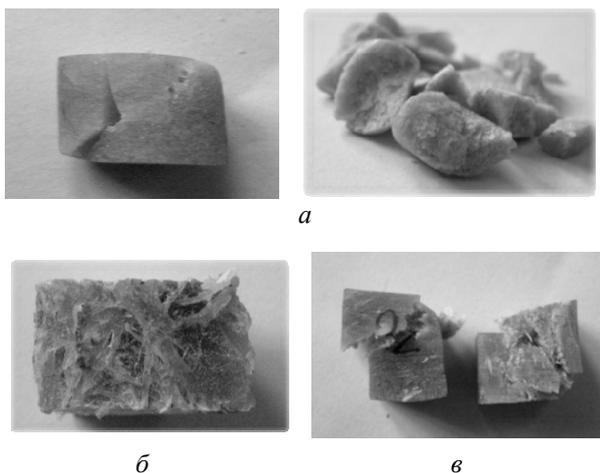


Рис. 5. Внешний вид образцов материала:
a – отход; *б* – полезная фракция;
в – исходная смесь

Результаты предварительных исследований показывают необходимость классификации отходов для получения композиций с высокими требованиями к прочности и жесткости. Однако в этом случае использованию подлежит не более 50% от всей массы отходов, что нецелесообразно по экономическим соображениям.

Наряду с невысокими эксплуатационными показателями в композиции остаток классификации существенно влияет на технологические характеристики материала в сторону их ухудшения, что в значительной мере сужает круг применяемых технологий.

Способы переработки. Из существующих технологических процессов для производства изделий из данного типа компонентов всех фракций можно выделить три основных (рис. 6).

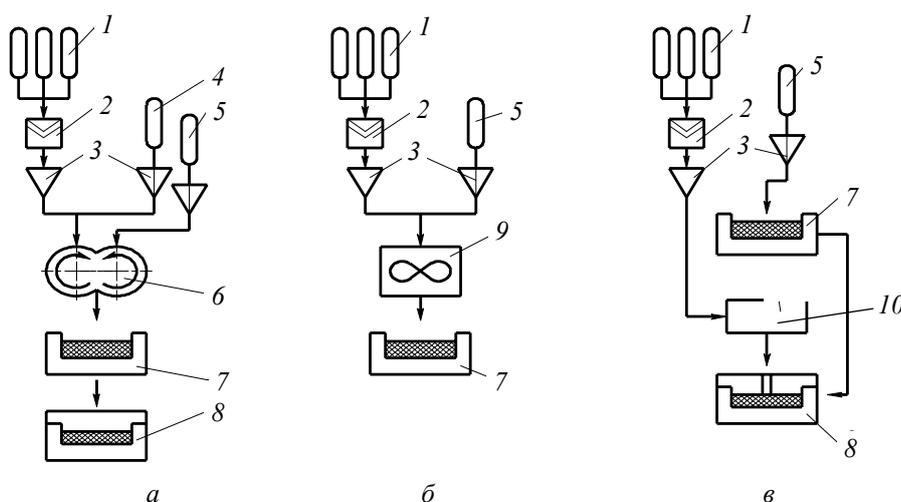


Рис. 6. Технологическая схема изготовления изделий:
a – прямое прессование; *б* – свободная заливка; *в* – инжекционное формование;
 1 – компоненты связующего; 2 – смеситель; 3 – дозатор; 4 – минеральный наполнитель (при необходимости); 5 – измельченные отходы; 6 – червячный смеситель;
 7 – формующая полость; 8 – прессование; 9 – лопастной смеситель; 10 – инжектор

Прямое прессование. Суть процесса заключается в прессовании предварительно подготовленной вязкой смеси или препрега, находящегося в текучей форме, в замкнутой оснастке (рис. 6, *a*).

В качестве связующего компонента может быть использован любой тип термореактивного полимера, в том числе содержащий загустители или доведенный до определенной степени желатинизации. В данном случае возможно предварительное производство полуфабрикатов (премиксов).

Исходя из требований к эксплуатационным показателям материала в изделиях возможно применение всех групп измельченных отходов. При этом необходимо учесть, что промежуточная стадия совмещения компонентов подразумевает интенсивное механическое воздействие на частицы наполнителя в смесителе, и, следовательно, приводит к существенному изменению длины волоконистой фракции и снижению физико-механических характеристик материала (табл. 2).

Ввиду низких показателей текучести усилие прессования определяется не по критерию заполнения формообразующей полости, а из требований качества материала и поверхности изделий. При выборе оптимальной величины усилия прессования можно использовать значение минимального давления исходя из максимально достижимой плотности материала в изделии (см. данные в табл. 1).

Материал в изделиях характеризуется высокой степенью однородности, минимальной пористостью. Поверхность изделия гладкая со всех сторон, высокая точность размеров.

Для реализации технологии необходимо наличие смесителя лопастного или шнекового типа, гидравлического пресса и пресс-формы.

Пропитка под давлением. В основе технологии лежит заполнение рабочей полости сомкнутой оснастки, заполненной уплотненным до определенной степени волокнистым материалом. Степень предварительного уплотнения волокнистой смеси определяет степень наполнения для КМ в изделии.

Из-за более плотной упаковки частиц в отсеке и малой механической связи между ними использование данной фракции для производства изделий этим методом затруднено, так как неизбежно вымывание наполнителя и его локализация в уплотненных структурах. Все это отрицательно влияет на эксплуатационные характеристики материала и ухудшает внешний вид изделий (табл. 3). Для волокнистой фракции отсутствие стадии предварительного смешения позволяет сохранить длину волокон.

Таблица 3

Физико-механические характеристики композиции, полученной по методу пропитки

Показатели	Стекломат			Измельченные отходы		
	30	40	50	30	40	50
Содержание наполнителя, мас. %	30	40	50	30	40	50
Плотность, г/см ³	1,35	1,43	1,55	1,26	1,31	1,35
Предел прочности: при растяжении, МПа	76,3	82,3	88,6	15,9	19,7	34,1
при изгибе, МПа	110	165	220	49,1	54,8	58,6
Модуль упругости при растяжении, ГПа	5,8	7,0	8,2	5,8	7,8	–
при изгибе, ГПа	4,2	5,4	6,6	4,2	4,6	5,6

Изделия, производимые данным способом, отличаются высоким качеством боковых поверхностей без дополнительной механической обработки, могут иметь развитую форму, содержать закладные элементы. Для реализации технологии необходимо наличие оснастки открытого или закрытого типа и системы подачи жидкого связующего под давлением.

Свободная заливка. Формование в данном случае отличается от метода прессования отсутствием дополнительного силового воздействия на смесь компонентов. Это позволяет избежать дальнейшего измельчения волокнистой фракции.

В качестве армирующего компонента может быть использован любой тип измельченных отходов. Однако управление показателями физико-механических свойств за счет варьирования длины волокон затруднено. В первую очередь это обусловлено отличиями в жестко-

сти структуры наполнителя, а следовательно, и достижимой плотностью материала в изделии. Так, например, насыпная и достижимая плотность при минимальном давлении прессования для КМ на основе волокнистой фракции в 2,5 раза ниже плотности КМ на основе отсева, что нивелирует отличия в эксплуатационных характеристиках в изделиях.

Получаемый материал обладает достаточными прочностными свойствами и шероховатой поверхностью. По данному методу возможно получение только одной качественной поверхности без дополнительной механической обработки и то при условии предварительного нанесения на формообразующую поверхность оснастки декоративного слоя. Анализируя области применения исследованных композиций, можно остановиться на объемных изделиях из «искусственного камня» или им подобным.

Для реализации технологии необходимо наличие смесителя лопастного или шнекового типа и оснастки открытого типа простой конструкции.

Заключение. Материалы, получаемые из измельченных отходов стеклопластиков, на основе термореактивных смол удовлетворяют требованиям к конструкционным материалам. Итоговые данные о свойствах представлены в табл. 4.

Таблица 4

Основные свойства материалов на основе отходов стеклопластиков и полиэфирного связующего

Показатель	Волокнистая фракция			Исходная смесь	Остаток
	Степень наполнения, мас. %				
	30	40	50	30	30
$E_{из}$, ГПа	2,62	3,40	4,30	2,46	2,39
$\sigma_{из}$, МПа	39,5	50,7	71,4	30,9	21,3
$E_{пр}$, ГПа	3,05	3,27	3,43	2,57	1,66
σ_c , МПа	44,0	–	–	40,0	36,0

Исследованы методы производства изделий, проверена возможность использования существующих технологических процессов. Исследования носят поисковый характер

Литература

1. Двустадийная технология совмещения волокнистых отходов стеклопластика и смешанных отходов термопластов для формования изделий / В. П. Ставров [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 99–103.

2. Калиновская, В. Г. Основные направления использования отходов стеклопластиков / В. Г. Калиновская. – М.: Химия, 1982. – 130 с.

Поступила 13.03.2012