

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ОТВЕРДИТЕЛЯ ЭТАЛ-45М

А.Н. Блазнов, М.Е. Журковский, В.В. Фирсов, В.В. Самойленко, Н.В. Бычин,
Е.В. Атясова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск

В работе исследовано эпоксидное связующее на основе смолы ЭД-20 и отвердителя аминного типа Этал-45М. Цель работы – исследование физико-механических и термомеханических свойств образцов связующего, отвержденных при различных режимах. Отверждение проводили при 5-ти различных режимах с варьированием температуры и времени выдержки. Температуру стеклования определяли методом ТМА по ГОСТ 32618.2-2014, степень полимеризации и температуру стеклования – методом ДСК по ГОСТ Р 57687-2017 и ГОСТ Р 55135-2012 соответственно, прочность при растяжении – по ГОСТ 11262-2017, при изгибе – по ГОСТ Р 56810-2015. Показано, что с увеличением температуры от комнатной до 120 °С и времени отверждения возрастает степень полимеризации (до 99 %) и температура стеклования (от 47 °С до 86-93 °С). Прочность образцов вначале возрастает, достигает максимума при отверждении в режимах 60 °С / 4 ч и 80 °С / 2 ч – 52,1 МПа при растяжении и 94,3 МПа при изгибе, а затем снижается с повышением температуры и времени выдержки. Эти режимы рекомендованы для отверждения исследованного связующего на основе эпоксидной смолы и аминного отвердителя Этал-45М.

Ключевые слова: эпоксидные связующие, аминный отвердитель Этал-45М, ТМА, ДСК, прочность, растяжение, трехточечный изгиб, температура стеклования, отверждение, степень полимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

В качестве связующих для создания армированных полимеров широкое применение находят эпоксидные смолы, которые обладают оптимальным комплексом технологических свойств, а после отверждения имеют хорошую химическую стойкость, высокую механическую прочность, теплостойкость и долговечность.

Отверждающими агентами эпоксидных смол выступают: алифатические и ароматические амины; ангидриды кислот; кислоты Льюиса; смолы (фенолформальдегидные резольные, аминокформальдегидные и др.) [1].

Применение отвердителя аминного типа Этал-45М имеет ряд преимуществ, таких как высокая жизнеспособность, низкая вязкость связующего при обеспечении достаточно высоких физико-механических характеристик готовых композитов, и другие свойства, обеспечивающие его широкое распространение в промышленности [1-6].

Режим отверждения при изготовлении композиционных материалов играет важнейшую роль. Недоотвержденный материал будет обладать не полным ресурсом эксплуатационных характеристик. Отверждение при более высокой температуре или при более длительном времени ведет к перерасходу дорогостоящей электроэнергии, использованию более дорогого оборудования или к деструкции самого материала. При резком подъёме температуры отверждения изделие может получить температурный «удар», из-за которого снизятся эксплуатационные характеристики.

Для определения оптимального режима отверждения используют ряд физико-механических и теплофизических характеристик связующих, изготовленных при разных температурно-временных условиях отверждения.

Важной характеристикой материала является его деформационная теплостойкость, определяемая температурой стеклования и уровнем деформаций, возникающих при воздействии повышенной температуры и механического напряжения. Температурную зависимость деформации при воздействии статической механической нагрузки устанавливают с помощью термомеханического анализа (ТМА) при нагреве образца с постоянной скоростью [7-10].

Теплостойкость материала определяется температурными характеристиками процесса перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, а также величиной деформации образца.

При нагревании и охлаждении происходят изменения свойств ПКМ, обусловленные двумя различными процессами. Первый сопровождается изменением деформации от действия напряжений, т.е. размягчением материала по мере повышения температуры. Второй процесс представляет собой необратимое термическое разложение полимера.

Характеристикой теплостойкости материала служит температура размягчения (стеклования), которую определяют методом ТМА по ГОСТ 32618.2-2014 [8] в точке пересечения касательных, проведенных к кривой температурной зависимости, полученной в эксперименте.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) позволяет фиксировать тепловой поток, кото-

рый характеризует происходящие в веществе изменения в результате нагрева или охлаждения. [11].

При первичном нагреве неотвержденное связующее переходит из жидкого состояния в твердое, при этом на кривой ДСК этот переход проявляется экзотермическим эффектом.

При использовании для исследований неотвержденного материала, найденные значения температур начала и конца экзотермической реакции позволяют определить режимы отверждения [12, 13]. Если же для исследования используется отвержденный полимер, то с помощью ДСК определяется значение температуры стеклования [14].

По площадям экзотермических пиков можно установить степень отверждения связующего X [15-17].

Одними из классических методов определения физико-механических свойств отвержденных связующих являются испытания на растяжение и трехточечный изгиб.

Для определения прочности при растяжении по ГОСТ 11262-2017 [18] используют образцы в форме лопаток. Растягивают на разрывной машине при постоянной скорости перемещения подвижного зажима. Максимальную силу и удлинение регистрируют в момент разрыва.

Сущность метода испытаний на трехточечный изгиб по ГОСТ Р 56810-2015 заключается в изгибе плоского образца постоянного прямоугольного сечения, свободно лежащего на двух опорах, с постоянной скоростью нагружения до момента разрушения образца или до того момента, когда деформация растяжения на внешней поверхности образца достигнет предварительно заданного значения [19].

С целью обоснованного выбора оптимальных температурно-временных условий полимеризации эпоксидного связующего на основе отвердителя Этал-45М, были проведены экспериментальные исследования физико-механических и термомеханических свойств образцов связующего, изготовленных при разных режимах отверждения.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Связующее для испытания было приготовлено в две стадии смешения. Вначале смешивали смоляную часть в соотношении 95 % смолы ЭД -20 + 5,0 % Этал-1 (ДЭГ-1), к полученной массе смеси добавляли в пропорции 2:1 отвердитель Этал-45М. Смешение производилось на каждом этапе лопастной мешалкой при 500 об/мин в течение 10 минут в керамическом стакане.

В предварительно очищенные фторопластовые формы заливали подготовленное связующее, которое отверждали затем по заданному режиму. Из одной порции связующего одновременно изготавливали образцы для выбранных методов испытания: лопатки –

для испытаний на растяжение, пластины – для испытаний на трехточечный изгиб, кубики со стороной 10 мм – для ТМА.

Для исследования физико-механических и теплофизических свойств связующего было выбрано три режима отверждения (на основе рекомендаций производителей Этал-45М):

- 1) 24 ч при температуре 23 ± 2 °С;
- 2) 2 ч при 23 °С → нагрев 30 мин до 60 °С → выдержка 4 ч при 60 °С → охлаждение в форме до комнатной температуры;
- 3) 2 ч при 23 °С → нагрев 30 мин до 80 °С → выдержка 2 ч при 80 °С → охлаждение в форме до комнатной температуры.

Для определения температуры стеклования методом ТМА использовали образцы связующего в виде кубиков размерами 10x10x10 мм. Испытания проводили по ГОСТ 32618.2-2014 на приборе ТМА-60.

При испытаниях использовался индентор диаметром 3 мм и площадью 7,065 мм². Нагрев образцов осуществляли при скорости 2 °С/мин до 150 °С, в потоке воздуха 40 мл/мин.

На рисунке 1 приведены типичные ТМА-кривые для образцов связующего, отвержденных при различных температурах.

Степень полимеризации была определена методом ДСК по ГОСТ Р 57687-2017 на приборе NETZSCH DSC 204 F1. Скорость нагрева образцов 10 °С/мин до 200-250 °С в инертной среде азота пропускаемого через измерительную ячейку со скоростью 30 мл/мин °С. Типичные ДСК-диаграммы для некоторых режимов приведены на рисунке 1.

Из ДСК-диаграмм следует, что связующее при выбранных режимах (60 °С и 80 °С отверждается не полностью – об это свидетельствует экзотермический пик на диаграмме. У жидкого связующего [17] и образца, отвержденного при комнатной температуре 24 ч, экзотермический пик соответствует температуре 114-125 °С [17]. При этой температуре реакция протекает с максимальной скоростью, ее рекомендуют принимать за оптимальную температуру отверждения [9, 11]. Исходя из рекомендаций, а также для исследований возможности полной полимеризации связующего, были дополнительно исследованы еще два режима отверждения (условно обозначенные 4 и 5):

- 4) 2 ч при 23 °С → нагрев 30 мин до 80 °С → выдержка 4 ч при 80 °С → охлаждение в форме до комнатной температуры;
- 5) 2 ч при 23 °С → нагрев 40 мин до 120 °С → выдержка 2 ч при 120 °С → охлаждение в форме до комнатной температуры.

Результаты анализа образцов связующего методами ТМА и ДСК также приведены на рисунке 1.

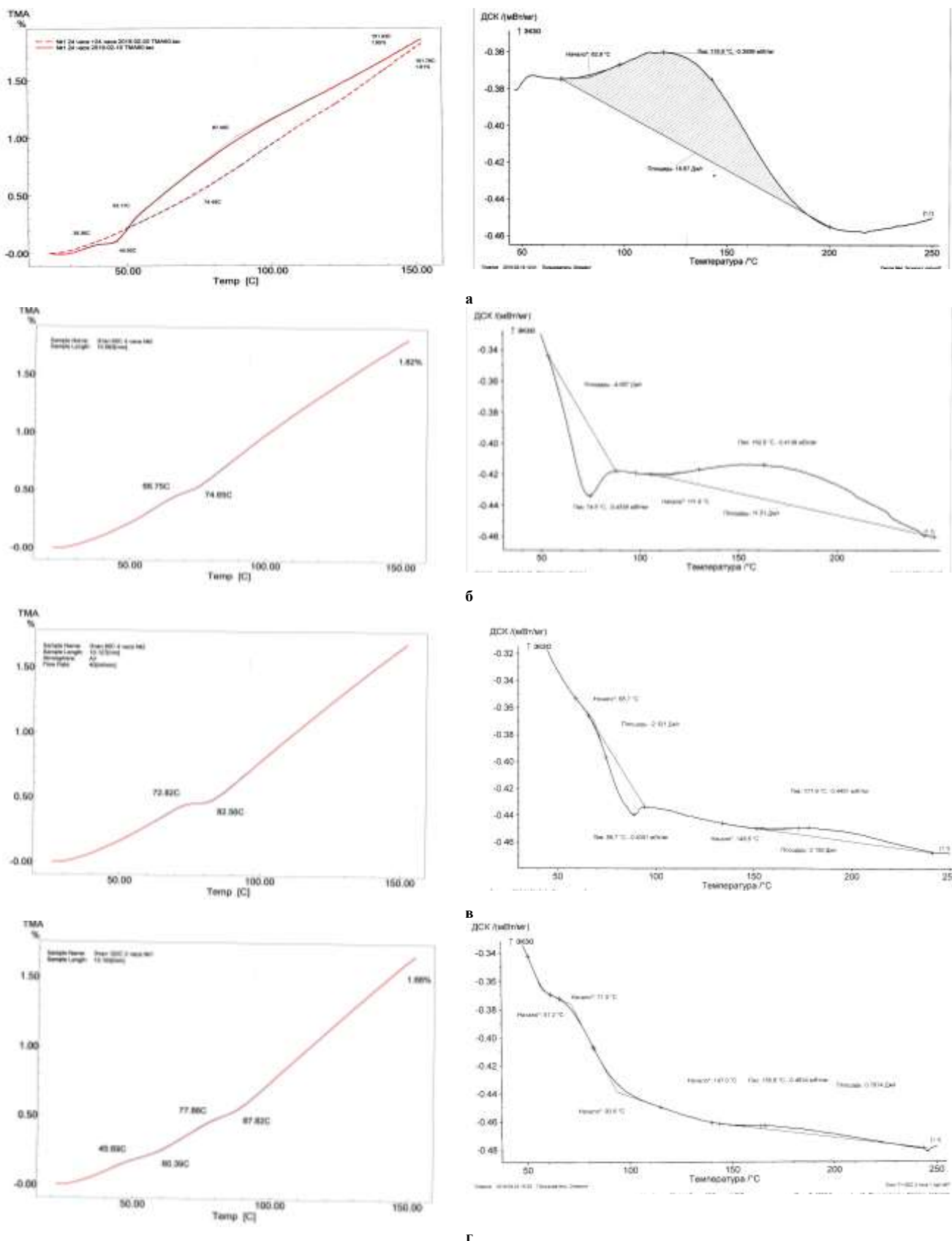


Рис. 1 ТМА-кривые и ДСК-диаграммы образцов связующего, отвержденного при режимах: 24 ч при комнатной температуре (а); 2 ч при комнатной + 4 ч при 60 °С (б); 2 ч при комнатной + 4 ч при 80 °С (в); 2 ч при комнатной + 2 ч при 120 °С (г)

Из сравнения диаграмм можно заключить, что с увеличением температуры и продолжительности отверждения уменьшается площадь пиков (удельная теплота экзотермических эффектов) – что свидетельствует об увеличении степени отверждения. Температура стеклования (по ТМА-кривым) также увеличивается. Полученные средние значения температуры стеклования и степени полимеризации для выбранных режимов отверждения приведены в таблице 1. Температуру стеклования методом ДСК определяли как S-образный перегиб кривой по ГОСТ Р 55135-2012 [12], и сравнивали со значениями температуры стеклования тех же образцов, полученные методом ТМА.

Табл. 1. Температура стеклования и степень полимеризации связующего при разных режимах

№	Режим отверждения (температура / время)	Температура стеклования T_c , °C		Экзоэфф. эффект $Q_{уд}$, Дж/г	Степень полимеризации X , %
		ТМА	ДСК		
1	23 °C / 24 ч	47±1,2	~50	18,67	92,7±0,8
2	60 °C / 4 ч	72±1,7	74,5±1	11,51	96,5±0,5
3	80 °C / 2 ч	77±1,9	82,9±1	7,96	97,6±0,1
4	80 °C / 4 ч	84±1,5	88,7±1	2,16	99,2±0,2
5	120 °C / 2 ч	86±1,0	93,8±1	0,79	99,7±0,2

Результаты термомеханического анализа таблицы 1 показывают, что с повышением температуры и времени выдержки образцов температура стеклования возрастает, что косвенно говорит о повышении степени полимеризации связующего. Отверждения в течение 24 ч при комнатной температуре явно недостаточно – среднее значение температуры стеклования 47 °C. С увеличением температуры отверждения до 120 °C получено самое высокое значение температуры стеклования – 86 °C методом ТМА (93,8 °C методом ДСК). Рекомендованные режимы отверждения 2 и 3 также обеспечивают высокую температуру стеклования – 72-82 °C, соответствующую паспортным данным на отвердитель).

Степень полимеризации связующего, отвержденного 24 часа при комнатной температуре, довольно высока – 92,7 %, всего на 3-5 % ниже связующих отвержденных при 60 °C и 80 °C. Это явление наблюдалось ранее при исследовании зависимости температуры стеклования ПКМ на связующем ЭДИ от степени отверждения, и описано в работах [15, 16]. Очевидно, что последние 3-8 % отверждения оказывают наиболее существенное влияние на физико-механические и теплофизические характеристики полимеров

На отвержденных образцах связующего определяли прочность при растяжении и изгибе. Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 11262-2017. Образцы в виде лопаток устанавливали и закрепляли в самозажимные захваты разрывной машины Р-05 за широкую часть. Скорость удаления захватов друг от друга 20 мм/мин. При нагружении с постоянной скоростью определяли максимальную силу F_{max} при разрушении

образца и деформационное удлинение Δ до момента разрушения.

Прочность рассчитывали по формуле:

$$\sigma_p = \frac{F_{max}}{b \cdot h} \quad (1)$$

где b и h – ширина и толщина в рабочей части лопатки, соответственно.

Испытания на трехточечный изгиб проводили по ГОСТ Р 56810-2015, на разрывной машине Р-05. На двухточечную опору (с расстоянием между опорами 60 мм) устанавливали образец в виде пластины и в середине пролета между опорами с помощью нажимного наконечника прикладывали к образцу поперечную нагрузку со скоростью перемещения подвижного захвата 10 мм/мин. Определяли максимальное значение поперечной силы F_{max} , деформацию Δ (прогиб образца в средней части) при разрушении.

Прочность рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{1,5F_{max} l}{bh^2} \quad (2)$$

где l – расстояние между опорами, b и h – ширина и толщина образца-пластины, соответственно.

Разрушение для образцов-лопаток на разрыв и пластин на изгиб наблюдается в рабочей зоне образцов (рисунок 2).

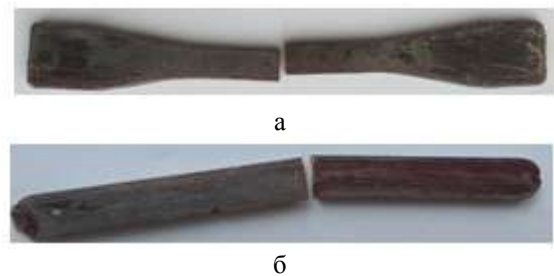


Рис. 2. Характерный вид разрушения образцов при испытании на разрыв (а) и на трехточечный изгиб (б)

Полученные результаты прочности на разрыв и изгиб приведены в таблице 2.

Табл. 2. Прочность на разрыв и изгиб образцов связующего, отвержденного при разных режимах

№	Режим отверждения (температура / время)	Растяжение		Трехточечный изгиб	
		σ , МПа	Δ , мм	σ , МПа	Δ , мм
1	23 °C / 24 ч	39±0,4	10±0,5	54±3*	>17
2	60 °C / 4 ч	52±6,9	8,6±1,5	94,3±5	11±2
3	80 °C / 2 ч	51,5±6	8,2±1	90,5±6	11±1
4	80 °C / 4 ч	49±5,7	7±1	88,5±5	9±1
5	120 °C / 2 ч	40,6±11	6,6±1	85,2±9	8±1

*Наблюдается высокая деформативная способность, образцы проскальзывают сквозь захваты без разрушения, значение σ рассчитано исходя из максимального нагружения до проскальзывания.

Для режима отверждения 1 (24 ч при 23 °C) таблицы 2 образцы связующего обладают наименьшей средней прочностью как на растяжение (39 МПа), так

и на изгиб (54 МПа) и наибольшей деформацией при изгибе до 17 мм. Отмечен низкий разброс значений прочности при растяжении 0,4 МПа. Возможно, это связано с высокой эластичностью недополимеризованного материала, в котором меньшее влияние оказывают концентраторы напряжений, такие как пузырьки, каверны, раковины.

При отверждении 60 °С – 4 ч (режим 2) и 80 °С – 2 ч (режим 3) результаты определения прочности, с учетом разбросов, совпадают. По мере увеличения продолжительности отверждения (режим 4) и температуры (режим 5), значения прочности связующего на разрыв и изгиб снижаются, при этом величина деформации до разрушения также снижается. Это говорит о потере эластичности связующего в результате дополнительной полимеризации.

Таким образом, при увеличении времени и температуры полимеризации связующего с 60 °С до 120 °С наблюдается доотверждение связующего и повышение температуры стеклования, но при этом прочность уменьшается. Оптимальные режимы отверждения для исследованного связующего: 60 °С – 4 ч (режим 2) и 80 °С – 2 ч (режим 3), при которых прочность достигает максимума, а температура стеклования достаточно высока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований свойств связующего в зависимости от температурно-временных условий отверждения установлено, что температура стеклования и степень полимеризации связующего с увеличением температуры и продолжительности выдержки возрастают. Самая низкая температура стеклования 47 °С у образца, отвержденного при комнатной температуре в течение 24 ч, самая высокая – у образца, выдержанного при температуре 120 °С в течении 2 ч.

Прочность связующего с увеличением температуры отверждения до 60-80 °С возрастает и достигает максимальных значений 52,1 МПа при растяжении и 94,3 МПа при изгибе, а затем снижается при увеличении температуры выдержки.

Для отверждения исследованного связующего на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя Этал-45М рекомендованы режимы (60 °С – 4 ч) или (80 °С – 2 ч), при которых получены максимальные механические свойства образцов связующего, а температура стеклования достаточно высока и составляет 72-82 °С.

Работа выполнена при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Алтайского края в рамках научного проекта «Физико-химические основы создания и исследований полимерных композиционных материалов и разработка технологии изго-

товления композитных баллонов на их основе» № 18-48-220008-р_а

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Атясова Е.В. Обзор полимерных связующих с пониженной температурой отверждения / Е.В. Атясова, Н.Н. Ходакова, А.Н. Блазнов // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (22–24 мая 2019 года, г. Бийск) / Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2019. – С. 293-299.
2. Селяев В.П. Влияние алифатического разбавителя Этал-1 на упруго-прочностные характеристики и щелочестойкость эпоксидных композитов / В.П. Селяев, Т.А. Низина, Д.Р. Низин, Н.Е. Фомин, В.А. Юдин // Известия вузов. Строительство. – 2014. – № 8. – С. 14-19.
3. Старцев В.О. Градиент динамических механических характеристик по толщине эпоксидного полимера при натурном экспонировании / В.О. Старцев, М.П. Лебедев, М.В. Молоков, Д.Р. Низин // Клеи. Герметики. Технологии. – 2019. – № 6. – С. 31-40.
4. Селяев В.П. Анализ пластифицирующего воздействия влаги на климатическую стойкость эпоксидных полимеров, модифицированных алифатическим разбавителем Этал-1 / В.П. Селяев, В.О. Старцев, Т.А. Низина, О.В. Старцев, Д.Р. Низин, М.В. Молоков // Вестник Волжского регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук. – 2018. – № 21. – С. 200–205.
5. Startsev V.O., Lebedev M.P., Khrulev K.A., Molokov M.V., Frolov A.S., Nizina T.A. Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers // Polymer Testing. – 2018. – Vol. 65. – P. 281–296.
6. Старцев В.О. Влияние алифатического разбавителя ЭТАЛ-1 на климатическую стойкость эпоксидных полимеров на основе смолы ЭД-20 / В.О. Старцев, М.В. Молоков, О.В. Старцев, Т.А. Низина, Д.Р. Низин // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2016. – № 12. – С. 26–36.
7. Алексашин В.М. Применение термического анализа для контроля технологических свойств термореактивных препрегов конструкционных полимерных композиционных материалов / В.М. Алексашин, Л.Б. Александрова, Н.В. Матвеева, Г.П. Машинская // Авиационная промышленность. – 1997. – № 5-6. – С. 38-43.
8. ГОСТ 32618.2-2014. Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 2. Определение коэффициента линейного теплового расширения и температуры стеклования. – М.: Стандартинформ, 2014. – 12 с.
9. Ходакова Н.Н. Термоаналитические исследования полимерного композиционного материала / Н.Н. Ходакова, В.В. Самойленко, А.Н. Блазнов // Ползуновский вестник – 2016. – № 4. Т. 1. – С. 218-224.
10. Блазнов А.Н. Анализ методов термомеханических испытаний композитных материалов и сравнение результатов / А.Н. Блазнов, Е.В. Атясова, В.В. Самойленко // Южно-Сибирский научный вестник. – 2017. – № 1 (17). – С. 54-69.
11. Чуднов И.В. Особенности исследования гибридных полимерных связующих методом дифференциальной сканирующей калориметрии / И.В. Чуднов, Э.Ш. Ахметова, Г.В. Малышева // Материаловедение. – 2013. – № 5. – С. 22-25.
12. ISO 11357-2:1999. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии реакции и степени превращения.
13. ГОСТ Р 57687-2017 Пластмассы. Эпоксидные смолы. Определение степени отверждения эпоксидных смол с применением дифференциальной сканирующей калориметрии. – М.: Стандартинформ, 2017. – 12 с.
14. ГОСТ Р 55135-2012 (ISO 11357-2:1999). Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 2. Определение температуры стеклования. – М.: Стандартинформ, 2014. – 8 с.

15. Атясова Е.В. Исследование теплостойкости композитов с разной степенью отверждения / Е.В. Атясова, А.Н. Блазнов, И.К. Шундрин, В.В. Самойленко, В.В. Фирсов, С.С. Гребнев, И.А. Родионов // Ползуновский вестник. – 2016. – № 4. – Т.1 – С. 229-235.

16. Blaznov A.N. Thermomechanical characterization of BFRP and GFRP with different degree of conversion / A.N. Blaznov, E.V. Atyasova, I.K. Shundrina, V.V. Samoilenko, V.V. Firsov, A.S. Zubkov // Polymer Testing. – 2017. – Vol. 60. – P. 49-57.

17. Блазнов А.Н. Исследование процесса отверждения связующего на основе эпоксидной смолы и отвердителя Этал-45 / А.Н. Блазнов, Н.В. Бычин, М.Е. Журковский // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (22–24 мая 2019 года, г. Бийск) / Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2019. – С. 300-303.

18. ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – М.: Стандартинформ, 2018. – 20 с.

19. ГОСТ Р 56805-2015 (ИСО 14125:1998) Композиты полимерные. Методы определения механических характеристик при изгибе. – М.: Стандартинформ, 2016. – 15 с.

Блазнов Алексей Николаевич – д.т.н., доцент, заведующий лабораторией материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305882, e-mail: blaznov74@mail.ru.

Журковский Максим Евгеньевич – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Фирсов Вячеслав Викторович – ведущий инженер лаборатории материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Самойленко Вячеслав Владимирович – к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Бычин Николай Валерьевич - старший научный сотрудник лаборатории материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Атясова Евгения Владимировна – к.т.н., ведущий инженер лаборатории материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305906, e-mail: zhenecka0112@mail.ru.

STUDY OF PHYSICOMECHANICAL BEHAVIOR OF BINDER BASED ON ETAL-45M CURING AGENT

A.N. Blaznov, M.E. Zhurkovsky, V.V. Firsov, V.V. Samoilenko, N.V. Bychin, E.V. Atyasova

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk

This paper investigates an epoxy binder based on ED-20 resin and Etal-45M amine-type curing agent. The study was aimed at examining the physicomechanical and thermomechanical behavior of the binder specimens cured in different modes. Curing was performed in five different modes by varying holding time and temperature. The glass transition temperature was measured by TMA as per GOST 32618.2-2014, and polymerization degree and glass transition were determined by the DSC technique pursuant to GOST R 57687-2017 and GOST R 55135-2012, respectively; tensile strength was measured by GOST 11262-2017 and flexural strength by GOST R 56810-2015. As the temperature was raised from room temperature to 120 °C and the curing time was increased, the degree of polymerization was found to rise to 99% and glass transition increased from 47 °C to 86-93°C. The strength of the specimens was initially rising, reaching the maximum of 52.1 MPa in tension and 94.3 MPa in flexure when the specimens were cured at 60 °C / 4 h and 80 °C / 2 h, and then declining as the temperature and holding time were raised. These curing modes are advisable for curing the studied binder based on epoxy resin and Etal-45M amine curing agent.

Index words: epoxy binder, Etal-45M amine hardener, TMA, DSC, strength, tension, three-point bending, glass transition, curing, degree of polymerization.

REFERENCES

1. Atyasova E.V. Overview of polymeric binders with reduced curing agents / E.V. Atyasova, N.N. Khodakova, A.N. Blaznov // Technologies and Equipment of Chemical, Biotechnological and Food Industries: Proceedings of the XII All-Russian Scientific Practical Conference for Students, Postgraduates and Young Scientists with international participation (22–24 May 2019, Biysk) / AltSTU, BTL – Biysk: AltSTU Press, 2019. – P. 293-299.
2. Selyaev V.P. Influence of Etal-1 aliphatic diluent on elastic-strength behavior and alkali-stability of epoxy composites / V.P. Selyaev, T.A. Nizina, D.R. Nizin, N.E. Fomin, V.A. Yudin // News of higher educational institutions. Construction. – 2014. – No. 8. – P. 14-19.
3. Startsev V.O. Gradient of dynamic mechanical characteristics over the thickness of epoxy polymer under full-scale exposure / V.O. Startsev, M.P. Lebedev, M.V. Molokov, D.R. Nizin // Polymer Science, Series D. – 2019. – No. 6. – P. 31-40.
4. Selyaev V.P. Analysis of the plasticizing effect of moisture on climatic stability of epoxy polymers modified with Etal-1 aliphatic diluent / V.P. Selyaev, V.O. Startsev, T.A. Nizina, O.V. Startsev, D.R. Nizin, M.V. Molokov // Vestnik Volzhskogo Regionalnogo Otdeleniya Rossiyskoy Akademii Arkhitektury i Stroitelnykh. – 2018. – No. 21. – P. 200–205.
5. Startsev V.O., Lebedev M.P., Khrulev K.A., Molokov M.V., Frolov A.S., Nizina T.A. Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers // Polymer Testing. – 2018. – Vol. 65. – P. 281–296.
6. Startsev V.O. Effect of Etal-1 aliphatic diluent on climatic stability of epoxy polymers based on ED-20 resin / V.O. Startsev, M.V. Molokov, O.V. Startsev, T.A. Nizina, D.R. Nizin // All the Materials. Encyclopaedic Reference Book. – 2016. – No. 12. – P. 26–36.
7. Aleksashin V.M. Application of thermal analysis to control technological properties of thermosetting prepregs of polymeric composite construction materials / V.M. Aleksashin, L.B. Alexandrova, N.V. Matveeva, G.P. Mashinskaya // Aviation Industry. – 1997. – No. 5-6. – P. 38-43.
8. GOST 32618.2-2014. Plastics. Thermomechanical analysis (TMA). Part 2. Determination of thermal linear expansion coefficient and glass transition temperature. – M.: Standartinform, 2014. – 12 p.
9. Khodakova N.N. Thermoanalytical studies of polymer composite material / N.N. Khodakova, V.V. Samoilenko, A.N. Blaznov // Polzunovskiy Vestnik – 2016. – No. 4. V. 1. – P. 218-224.
10. Blaznov A.N. Review of thermomechanical test methods of composite materials and comparison of results / A.N. Blaznov, E.V. Atyasova, V.V. Samoilenko // South-Siberian Scientific Bulletin. – 2017. – No. 1 (17). – P. 54-69.
11. Chudnov I.V. Features of study into hybrid polymer binders by differential scanning calorimetry / I.V. Chudnov, E.Sh. Akhmetova, G.V. Malysheva // Materials Science. – 2013. – No. 5. – P. 22-25.
12. ISO 11357-2:1999. Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 5. Determination of characteristic temperatures and time from reaction curves, determination of enthalpy, determination of conversion degree.
13. GOST R 57687-2017 Plastics. Epoxy binders. Determination of curing degree of epoxy binders using differential scanning calorimetry. – M.: Standartinform, 2017. – 12 p.
14. GOST R 55135-2012 (ISO 11357-2:1999). Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 2. Determination of glass transition temperature. – M.: Standartinform, 2014. – 8 p.
15. Atyasova E.V. Study of heat-resistance of composites with different curing degree / E.V. Atyasova, A.N. Blaznov, I.K. Shundrina, V.V. Samoilenko, V.V. Firsov, S.S. Grebnev, I.A. Rodionov // Polzunovskiy Vestnik. – 2016. – No. 4. – V.1 – P. 229-235.
16. Blaznov A.N. Thermomechanical characterization of BFRP and GFRP with different degree of conversion / A.N. Blaznov, E.V. Atyasova, I.K. Shundrina, V.V. Samoilenko, V.V. Firsov, A.S. Zubkov // Polymer Testing. – 2017. – Vol. 60. – P. 49-57.
17. Blaznov A.N. Study of curing process of binder based on epoxy resin and Etal-45 curing agent / A.N. Blaznov, N.V. Bychin, M.E. Zhurkovsky // Technologies and Equipment of Chemical, Biotechnological and Food Industries: Proceedings of the XII All-Russian Scientific Practical Conference for Students, Postgraduates and Young Scientists with international participation (22–24 May 2019, Biysk) / AltSTU, BTL – Biysk: AltSTU Press, 2019. – P. 300-303.
18. GOST 11262-2017 (ISO 527-2:2012) Plastics. Tensile test method. – M.: Standartinform, 2018. – 20 p.
19. GOST R 56805-2015 (ISO 14125:1998) Polymer composites. Methods for determination of mechanical characteristics under flexure. – M.: Standartinform, 2016. – 15 p.

Blaznov Alexey Nikolayevich – Dr. (Engin.), Assoc. Prof., Head of the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel. (3854)305882, e-mail: blaznov74@mail.ru.

Zhurkovsky Maxim Evgenyevich – postgraduate, Junior Research Scientist at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel. (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Firosv Vyacheslav Viktorovich – Lead Engineer at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel. (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Samoilenko Vyacheslav Vladimirovich – Cand.Sci. (Engin.), Senior Research Scientist at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel. (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Bychin Nikolay Valeryevich - Senior Research Scientist at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel. (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Atyasova Evgenia Vladimirovna – Cand.Sci. (Engin.), Lead Engineer at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel. (3854)305906, e-mail: zhenecka0112@mail.ru.