

Автор: **Scott Lane**, руководитель разработок химостойких смол в компании АОС

Переводчик: **Райхлин Леонид**, руководитель направления:  
полиэфирные смолы и гелькоуты, компания ГК «ЕТС»

# Характеристики стеклопластиков на основе винилэфирных смол, используемых в конструкциях дымовых труб, работающих в условиях высоких температур

Стеклопластиковый внутренний слой дымовой трубы, изготовленный из винилэфирных смол, необходим для защиты самой конструкции в случае возникновения нестандартных режимов на заводе, где установлена труба. Для оценки качества стеклопластика был разработан тест, учитывающий внешний вид, механические и термические свойства материалов до и после термического воздействия. Высокое качество винилэфирных смол особенно ярко проявляется в подобном испытании, в котором они демонстрируют высокий уровень сохранности всех своих характеристик.

## Предыстория

В 70-х годах XX века государственное регулирование выбросов дымовых газов от углесжигающих установок привело к установке скрубберных систем для их улавливания. Изменение характера этих газов в ходе работы данных скрубберных систем требует химостойкого внутреннего слоя дымовой трубы из-за конденсации внутри неё агрессивных химических соединений. Недавние, более жёсткие требования по очистке газов, привели к развитию новых скрубберных систем, и это расширило использование стеклопластика в конструкциях внутреннего слоя дымовых труб и газоходов, благодаря свойствам, лёгкости изготовления и стоимости данного материала.

ASTM D 5364 «Стандарт по проектированию, изготовлению и установке стеклопластиковых дымовых труб углесжигающих установок» описывает 4 стандартных и 2 нестандартных температуры эксплуатации стеклопластикового внутреннего слоя дымовой трубы (Таблица 1, 2).

Целью данной статьи является попытка охарактеризовать сохранность свойств высококачественных винилэфирных смол после модельного термического воздействия на основе самой жёсткой температуры эксплуатации, описанной в стандарте D 5364, где 227°C температура отходящих дымовых газов. В данной статье было проведено множество экспериментов для точного определения влияния кратковременной высокой температуры. В связи с тем, что внутренний слой дымовой трубы испытывает термическое воздействие одновременно с динамическими и статическими нагрузками, что усложняет анализ, в данной статье мы покажем влияние только и исключительно температуры.

## Винилэфирные смолы

Две определённые винилэфирные смолы высокого качества были использованы для данного теста. Эти смолы были выбраны на основе их истории эксплуатации, возможности соответствовать требованиям стандарта ASTM D 5364 и превосходной термической стойкости.

Стандарт ASTM D 5364 задаёт минимальные требования по стойкости к пламени и агрессивному химическому воздействию. Две разные винилэфирные смолы были определены, как имеющие возможность соответствовать данным нормам без добавления каких-либо трудногорючих добавок с синергетическим эффектом (например, соединение сурьмы). Бромированная бисфенол А эпоксивинилэфирная смола (ББВЭ) и бромированная эпоксиноволачная винилэфирная смола (БЭНВЭ) были выбраны для данного испытания. Оба продукта являются коммерчески доступными смолами.

Обе смолы были синтезированы стандартным образом, известным в индустрии эпоксивинилэфирных смол. Обычно эпоксидный компонент загружается в реактор в стехиометрическом соотношении

Таблица 1. Рабочее состояние и температура дымовых газов.

Состояние 1	Насыщенный дымовой газ	60°C
Состояние 2	Конденсация влаги	60–93°C
Состояние 3	Нет конденсации	60–93°C
Состояние 4	Скруббер система отключена	60–93°C

Таблица 2. Нестандартное состояние и температура дымовых газов.

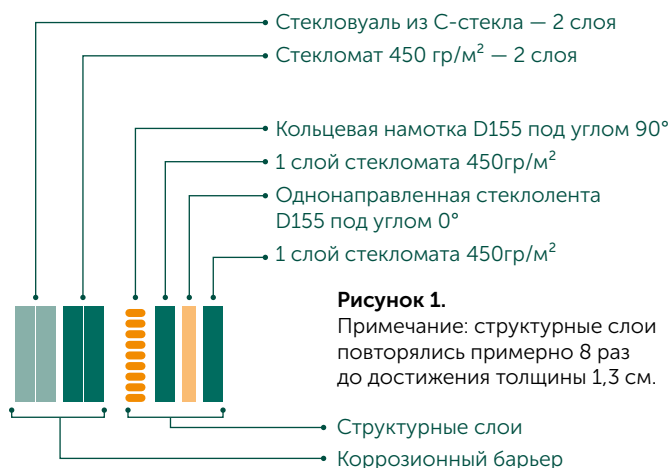
Состояние 1	«Закалка»/резкое охлаждение дымовых газов	121°C максимум
Состояние 2		227°C максимум

к метакриловой кислоте, производится нагрев до тех пор, пока не завершится реакция «эпоксидный компонент-кислота», затем полученный продукт растворяется в стироле. Конкретные рецептуры, используемые для коммерчески доступных продуктов, содержат стирол, деаэрационные добавки, ускорители и ингибиторы.

## Высокотемпературный тест внутреннего слоя дымовой трубы

Стеклопластик, имитирующий конструкцию внутреннего слоя дымовой трубы, был изготовлен с предустановленными термopарами и подвержен высокотемпературному воздействию со стороны коррозионного барьера. Цель испытания была в том, чтобы симулировать нестандартную ситуацию на производстве, когда температура отходящих газов достигает 288°C и воздействует на структуру стеклопластика в течение 30 минут. В ходе испытания замеры делались на противоположной к температурному воздействию стороне стеклопластикового образца. Схема армирования была выбрана для имитации стандартного внутреннего слоя дымовой трубы и представлена на рисунке 1. В этой статье D155 (однонаправленная ткань 500 гр/м<sup>2</sup>) была использована для имитации кольцевой намотки, благодаря одинаковой толщине и весу.

На каждой из смол было изготовлено по одному образцу стеклопластикового ламината. Смолы были катализированы 1,25% метилэтилкетон пероксидом (МЕКР) и прошли постотверждение в течение 4-х часов при 80°C.



Тестовый ламинат с предустановленными термопарами был присоединён к открытой промышленной муфельной печи при комнатной температуре. Печь была включена одновременно с устройством, записывающим и фиксирующим изменение температуры 10 раз в секунду. Одна термопара была установлена внутри печи на расстоянии 2,5 см от поверхности ламината — с целью фиксации температуры воздуха внутри печи. Через 30 минут при температуре 260–315°C испытание было остановлено и образец охладили. Термопрофиль фактических температур в печи, зарегистрированный во время испытания одного из ламинатов, представлен на рисунке 2.

## Испытание однонаправленного стеклопластикового ламината

Каждый из тестовых ламинатов был приготовлен из высококачественной винилэфирной смолы и 2-х слоёв однонаправленного стекловолокна, ориентированного в одном направлении. Вес и тип данного волокна были выбраны так, чтобы имитировать стандартную однонаправленную ленту 500гр/м<sup>2</sup>, используемую при производстве обычного внутреннего слоя дымовой трубы. Эта лента ориентирована в осевом направлении, чтобы воспринимать статические нагрузки, которые могут приходиться на внутренний слой дымовой трубы в процессе её эксплуатации.

Смолы были катализированы 1,25% метилэтилкетон пероксидом и прошли постотверждение в течение 4-х часов при 80°C. Половина от каждого тестового ламината была выдержана при 260°C в печи при принудительном конвекционном обдуве в течение 30 минут.

Образцы каждого из ламинатов были протестированы на определение свойств при растяжении в направлении 0 и 90 градусов по стандарту ASTM D 3039 «Стандартный метод тестирования полимерной матрицы композиционных материалов на свойства при растяжении». На концы образцов были наклеены наклейки из эпоксидного стеклопластика толщиной 1,5 мм, с целью уменьшить стрессовое воздействие на образец от зажимов в процессе испытания. Эпоксидный состав для накладок был использован из разряда коммерчески доступных, наклейки прошли постотверждение после приклеивания в течение 4 часов при 50°C. Из каждого ламината были изготовлены по 5 образцов. Некоторые данные, полученные в ходе испыта-

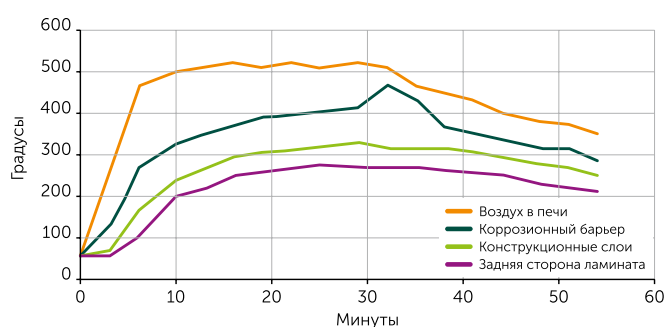


Рисунок 2. Термопрофиль внутреннего слоя дымовой трубы.

ний, были исключены из дальнейшего анализа из-за проскальзывания накладок при тестировании.

## Инструментальный анализ

Каждую из винилэфирных смол оценили на тепловые характеристики деградации, путём испытания тонких прозрачных отливок не армированной смолы в термогравиметрическом анализе, согласно ASTM D 3850. В этом стандарте маленький образец полимера нагревается до момента потери 5% от своей массы. Полимер характеризуется температурой, при которой потеряно 5% массы, и начальной температурой, при которой начинается значительная потеря массы.

Дополнительно отливка из смолы нагревается до 260°C и выдерживается в течение 30 минут. Таким образом, определяется общая потеря массы.

Образец каждой из винилэфирных смол был приготовлен в виде прозрачной тонкой отливки и оценен методом динамического механического анализа по стандартам ASTM D 4065 и ASTM E 1640. В методе ASTM D 4065 небольшой образец, в виде отливки из смолы, подвергается динамическому нагружению путём трехточечного изгиба с одновременным медленным увеличением температуры. Полимер характеризуется начальной температурой, при которой начинает снижаться модуль упругости, коэффициентом механических потерь (пик тангенса дельта) и остаточным процентом сохранения модуля упругости при температуре выше температуры стеклования. Температура стеклования, в свою очередь, может быть определена как начальная температура, при которой начал уменьшаться модуль упругости по ASTM E 1640 или как температура, при которой наблюдается максимум коэффициента механических потерь по ASTM D 4065.

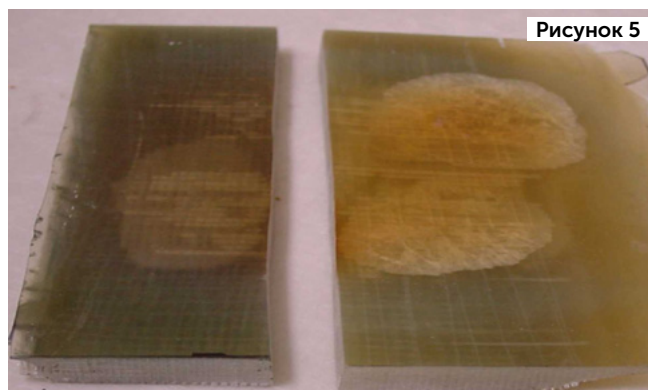
Образцы каждого из ламинатов, приготовленные для тестирования на характеристики при растяжении, были проверены на термостойкость до и после выдержки при 260°C, методом динамо-механического анализа. Эти образцы были также охарактеризованы температурой стеклования и процентом сохранения модуля упругости при температуре выше температуры стеклования.

## Результаты

Обе смолы продемонстрировали некоторое обесцвечивание в ходе термических испытаний. Данный эффект — до и после испытаний — показан на рисунках 3 и 4.

Некоторое расслоение было отмечено в местах установки термопар, но оно было локализовано и не разрушило коррозионный барьер. Этот эффект показан на рисунке 5.

Внутренние воздушные пузыри вызваны захватом воздуха вокруг провода термопары, большой разницей в термическом расширении ламината и провода, а также микропустотами вокруг стекловолокон, которые (пустоты) остались после контактного формования. Обрезанные части ламинатов, не содержащие термопар, продемонстрировали значи-



тельно меньшее количество воздушных пузырей при экспонировании в тех же термически-стрессовых условиях. Очевидно, что важность ламината без пустот внутри в ходе эксплуатации при высокой температуре, имеет высокое значение.

Проверка смол, путём динамо-механического анализа, показала термо-механическую разницу между ними; таблица 3, как и ожидалось, демонстрирует 30% разницу в сторону повышения в температуре стеклования у БЭНВЭ.

Температура стеклования является фундаментальной характеристикой у термореактивных смол. Эта температура представляет собой точку, выше которой смола обратимо переходит из стеклообразного твёрдого состояния в резиноподобное полутвёрдое. Поскольку температура стеклования может быть измерена различными методами, и каждый даёт несколько отличающиеся данные, в настоящей статье

информация была получена из пика коэффициента механических потерь (тангенс дельта) в динамо-механическом анализе (рисунок 6).

Температура тепловой деформации была определена по ASTM D 648 и точно коррелирует с температурой стеклования (таблица 4).

Температура тепловой деформации может быть аппроксимирована от средней температуры стеклования и начала температуры стеклования, полученной из данных по сохранению модуля упругости, и из кривой коэффициента механических потерь (рисунок 6).

При сравнении винилэфирных смол методом термогравиметрии, обе показали схожую термостабильность (таблица 5).

Начальная температура деградации — это температура, при которой начинается значительное ухудшение свойств материала, которое, в свою очередь, вызвано обрывом химических связей в полимере,

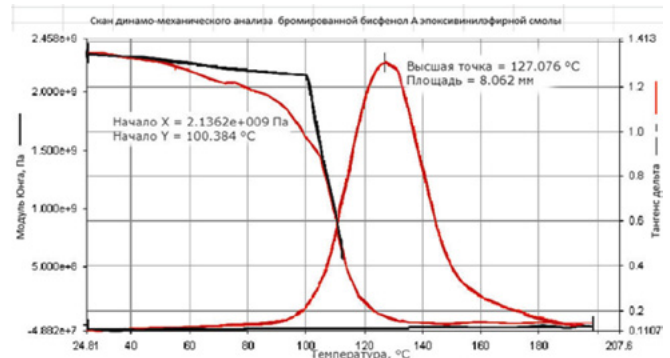
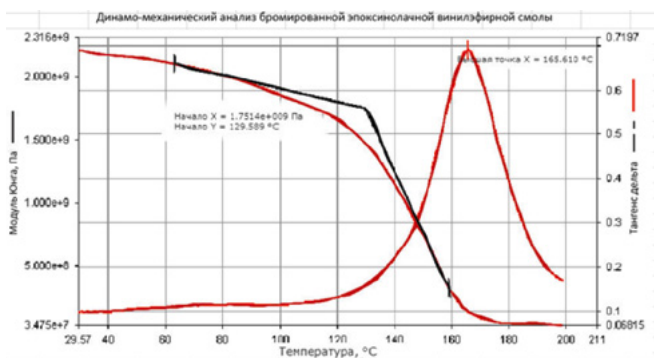


Рисунок 6

Таблица 3. Динамо-механический анализ.

	Температура стеклования, °C	Начальная температура стеклования, °C	Модуль выше температуры стеклования
ББВЭ	127,1	100,4	2,04%
БЭНВЭ	165,6	129,6	1,59%

Таблица 4. Температура тепловой деформации и температура стеклования.

	Температура стеклования, °C	Фактическая температура тепловой деформации, °C	Начальная температура стеклования, °C	Средняя и начальная температуры стеклования, °C
ББВЭ	127,1	112	100,4	114
БЭНВЭ	165,6	143	129,6	148

Таблица 5. Термогравиметрический анализ.

	Начальная деградация, °C	Температура, при которой произошла 5% потеря массы, °C
ББВЭ	360	365
БЭНВЭ	350	352

**Таблица 6.** Изменение температуры стеклования ламината после печи.

Изменение после выдержки в печи в темени 30 минуты при 260 °С		
	Изменение температуры стеклования, °С	Изменение начальной температуры стеклования, °С
ББВЭ	+7,9	+6
БЭНВЭ	+13,4	+13,4

**Таблица 7.** Свойства однонаправленных ламинатов.

	Состояние образца	Предел прочности, МПа		Модуль упругости, ГПа		Линейное удлинение, %	
		90°	0°	90°	0°	90°	0°
	Ориентация волокна	90°	0°	90°	0°	90°	0°
ББВЭ	Исходное, до экспонирования в печи	16,4	758	8,2	32	0,21	2,45
	Печь	14,1	765	7,6	42	0,19	2,55
БЭНВЭ	Исходное, до экспонирования в печи	18,7	862	11	41	0,17	2,66
	Печь	17,2	779	*	40	*	2,66

\* — Данные пропущены из-за погрешности сенсора, вызванной смещением.



**Таблица 8.** Характеристики однонаправленного ламината

	Стеклосодержание, %	Толщина, мм
ББВЭ, 90°	45,7	1,22
БЭНВЭ, 90°	55,5	0,91
ББВЭ, 0°	57,5	1,07
БЭНВЭ, 0°	62,1	0,94

что связано с образованием полукокка и выделением дыма при этом. Хотя смолы продемонстрировали яркое различие в температурах стеклования, ухудшение их свойств начинается примерно при одной температуре. Эта температура выше той, что была выбрана, как температура, позволяющая симулировать нестандартный режим эксплуатации дымовой трубы.

Однонаправленные ламинаты, изготовленные из двух слоёв однонаправленной ткани 500гр/м<sup>2</sup> на основе каждой из винилэфирных смол, были оценены методом динамо-механического анализа до и после сушки при 260°С в течение 30 минут. Хотя обе смолы проявили некоторое обесцвечивание при этой температуре (фотография 7), их свойства не ухудшились, что видно из сравнения данных, представленных в таблице 6.

Любое значительное ухудшение свойств должно сопровождаться снижением температуры стеклования, вызванное разрывом химических связей в полимере. Образцы из не армированных плёнкоподобных отливок смолы были оценены по потере веса методом термобарометрии после сушки при 260°С в течение 30 минут. Было обнаружено только минимальное снижение веса — 3,53 и 2,03% для ББВЭ и БЭНВЭ соответственно. Возможно, это вызвано непрореагировавшими компонентами в смоле: стирол, катализатор, добавки.

Свойства при растяжении, замеренные на каждом из ламинатов, приготовленном на каждой из винилэфирных смол, определённые в направлении 0 и 90 градусов до и после конвекционной сушки при 260°С в течение 30 минут, представлены в таблице 7.

Для сравнения, содержание армирования и толщины ламинатов, приведены в таблице 8.

В направлении 0 градусов, обе смолы показали почти полное сохранение прочности и модуля упругости, принимая во внимание некоторое проскальзывание

накладок при испытании и полученные частичные повреждения, произошедшие на высушенных при 260°С образцах. Как и ожидалось, стекловолокно восприняло на себя основную часть нагрузки.

Предел прочности при растяжении в направлении 90 градусов составил 90% от исходного значения на обеих смолах. Однако данные показатели подлежат дополнительной проверке, вызванной неопределённостью, присущей тестированию однонаправленных образцов в направлении 90 градусов.

Линейное удлинение при растяжении также было измерено на однонаправленных ламинатах, но не представлено для сравнения в связи с природой разрушения (периодически пучок филаментов разрушался в ходе тестирования) и трудностями, связанными с измерением перемещения в высоко ориентированных армированных пластиках (внезапные перемещения в процессе испытания влияют на тензометр).

## Заключение

Тестирование ламинатов, имитирующих внутренний слой дымовой трубы, при высокой температуре показало, что испытанные смолы могут выдержать кратковременный нагрев выше их температуры стеклования или температуры тепловой деформации без существенного ухудшения свойств.

Стеклопластик, изготовленный из бромированной бисфенол А эпоксивинилэфирной или бромированной эпоксиноволачной винилэфирной смол, демонстрирует лишь визуальное обесцвечивание и потерю массы после термовоздействия высокой температурой. Данные смолы могут быть успешно использованы при изготовлении внутреннего слоя дымовой трубы или в конструкции газохода, благодаря их высокой термостойкости. **КМ**