

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ АКТИВНЫМ РАЗБАВИТЕЛЕМ ДЭГ – 1

А.Г.Туисов, А.М.Белоусов

Исследовано влияние активного разбавителя ДЭГ - 1 на технологические параметры двухкомпонентного эпоксидного связующего в процессе пропитки стеклоарматуры и изготовления стеклопластиковой арматуры. Получены технологические свойства эпоксидного связующего с добавлением активного разбавителя ДЭГ - 1. Изготовлен и исследован стеклопластиковый стержень диаметром 5,4 мм на основе двухкомпонентного эпоксидного связующего с добавлением активного разбавителя ДЭГ – 1, получены результаты по физико-механическим испытаниям и химической стойкости стеклопластикового стержня в среде NaOH и CaOH.

ВВЕДЕНИЕ

Конструкционные стеклопластики на основе эпоксидных смол, армированные полиамидной нитью, являются отличными конструкционными материалами с эффективным техническим применением, что обусловлено их высокими физико-механическими характеристиками вдоль оси армирования (превышающими прочность большинства конструкционных сталей), малой удельной массой (по сравнению со сталями и высокопрочными материалами) и низкой ценой изделия (по сравнению с традиционными материалами). Дальнейшее расширение области их специализированного применения возможно только путем повышения их качества и, в частности, технологичности и стабильности физико-механических характеристик.

Для достижения данной цели используют химические или физико-химические методы модификации эпоксидных связующих. Данные методы хорошо справляются с реализацией поставленной задачи и дают желаемый результат.

Известным недостатком применения диановых смол в качестве основы связующих для стекловолоконных материалов является их высокая вязкость, которая в отдельных случаях низкомолекулярных марок составляет не менее 8 Па·с при 25⁰С и увеличивается с ростом молекулярного веса.

Для решения данной проблемы широко использовали пластификаторы и растворители – соединения, не способные химически связываться с компонентами отверждающей системы. Пластификаторы представляют собой довольно высокомолекулярные вещества, которые при образовании трехмерной молекулярной сетки отверждающей системы заполняют промежутки между цепями макромолекулы, разрыхляя ее структуру [1].

Использование растворителей невозможно с учетом специфических особенностей производства стеклопластиковых композиционных материалов (быстрое нагревание композиции до высокой температуры, замкнутый объем) использование связующих, в состав которых входит растворитель, невозможно. Это связано с тем, что на стадии изготовления стеклопластикового материала, при быстром нагревании, растворитель, входящий в состав связующего, начинает испаряться (даже при концентрациях до 5 мас.%), что в дальнейшем ведет к образованию высокопористого материала, а при значительных концентрациях растворителя (более 5 мас.%) может произойти возгорание неиспарившегося растворителя [2].

Результатом в обоих случаях является заметное снижение физико-механических характеристик и усадка полимера. Поэтому было синтезировано большое количество веществ, способных химически связываться с компонентами отверждающей системы.

Целью данной работы является исследование влияния активного разбавителя ДЭГ – 1, способного химически связываться с отверждающей системой, на технологичность, физико-механические характеристики и химическую стойкость стеклопластиков на основе эпоксидного связующего.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте были использованы: Эпоксидная смола - ЭД-22 (ФКП “Завод имени Я.М. Свердлова”); отвердитель ЭТАЛ - 450 (ЗАО “ЭНПЦ ЭПИТАЛ”); активный разбавитель ДЭГ – 1 (ОАО “УФАХИМПРОМ”), стеклоармирование РБН 17-1200-202 (ОАО “Сен-Гобен Ветротекс Стекловолокно”), полиамидная нить 93,5 текса (Щекинское ОАО “Химволокно”).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ АКТИВНЫМ РАЗБАВИТЕЛЕМ ДЭГ-1

Эпоксидные связующие отличаются высокой смачивающей способностью и адгезией к стеклянному волокну, достаточным относительным удлинением и малой усадкой.

ДЭГ - 1 - продукт конденсации диэтилленгликоля с эпихлоргидрином, рекомендуется в качестве добавок в эпоксидные составы различного назначения: для покрытий, клеев, герметиков, стеклопластиковых изделий, заливочных масс, в антикоррозионные составы. ДЭГ -1 обладает способностью хорошо химически совмещаться с отверждающей системой.

Применение активного разбавителя ДЭГ - 1 позволяет решать две основные задачи:

- снижение вязкости эпоксидных систем для облегчения их дальнейшей переработки;
- модификация свойств готового полимерного материала.

Использование активного разбавителя ДЭГ - 1 позволяет создавать современные экологически безопасные материалы, не содержащие летучих органических растворителей и пластификаторов.

В исходное двухкомпонентное эпоксидное связующее, состоящее из эпоксидной смолы ЭД-22 и отвердителя Этал – 450, добавляли активный разбавителя ДЭГ – 1 в количестве 8 масс.% (замена 10% эпоксидной смолы активным разбавителем ДЭГ - 1), а

затем в состав исходного двухкомпонентного связующего добавляли 12% активного разбавителя ДЭГ – 1 (замена 15% эпоксидной активным разбавителем ДЭГ - 1).

В таблице №1 представлены составы эпоксидных связующих добавлением 8 масс.%, 12 масс.% и без добавления активного разбавителя ДЭГ – 1.

Полученные модифицированные эпоксидные связующие были исследованы на время гелеобразования при температуре $120+2^{\circ}\text{C}$ (плитка с диаметром отверстия 20 мм и глубиной 5 мм), время жизни связующего при температуре 60°C и начальную условную вязкость при $58+2^{\circ}\text{C}$.

Для определения начальной условной вязкости использовали капиллярный вискозиметр ВЗ-1, способный определять вязкость неструктурированных и слабоструктурированных жидкостей. За условную вязкость материала принимали время непрерывного истечения в секундах определенного объема испытуемого материала через калиброванное сопло вискозиметра типа ВЗ-1. Размер диаметра сопла вискозиметра равен 5,4 мм.

Результаты исследования времени гелеобразования, времени жизни связующего и начальной условной вязкости представлены в таблице 2.

Таблица 1

Компоненты и состав эпоксидных связующих

Компоненты связующего	Двухкомпонентное эпоксидное связующее без добавления ДЭГ – 1 , масс.%	Двухкомпонентное эпоксидное связующее с заменой 10% ЭД-22 на ДЭГ – 1 , масс.%	Двухкомпонентное эпоксидное связующее с заменой 15% ЭД-22 на ДЭГ – 1 , масс.%
Смола ЭД-22	80	72	68
Этал – 450	20	25	27
ДЭГ – 1	0	8	12

Таблица 2

Параметры и состав эпоксидных связующих

Наименование параметра	Двухкомпонентное эпоксидное связующее без добавления ДЭГ – 1 , масс.%	Двухкомпонентное эпоксидное связующее с заменой 10% ЭД-22 на ДЭГ – 1 , масс.%	Двухкомпонентное эпоксидное связующее с заменой 15% ЭД-22 на ДЭГ – 1 , масс.%
Начальная условная вязкость по вискозиметру ВЗ-1 при температуре $58+2^{\circ}\text{C}$	1'30"	56"	43"
Время желатинизации при температуре $120+2^{\circ}\text{C}$	18'40"	16'20"	15'20"
Время жизни при $60+2^{\circ}\text{C}$	4 часа	4 часа	4 часа

Двухкомпонентные эпоксидные связующие с добавлением активного разбавителя ДЭГ – 1 являются более технологичными вследствие более низкой вязкости. Связующее,

обладающее более низкой вязкостью, способствует увеличению степени пропитки стекловолокна и, как следствие, повышает

монолитность и физико-механические характеристики изделий из стеклопластика.

Стоит отметить, что добавление в эпоксидное связующее активного разбавителя ДЭГ – 1 также ведет к снижению времени желатинизации. Снижение времени желатинизации эпоксидного связующего позволяет повысить скорость пропитки стеклонитей при заданных температурных режимах производства стеклопластиковых изделий.

Также из данных таблицы видно, что добавление активного разбавителя ДЭГ – 1 не сказывается на времени жизни эпоксидного связующего для стеклопластиков.

Полученные модифицированные эпоксидные связующие были последовательно залиты в пропиточную ванну, через которую протягивали Ровинг РБН 17-1200-202, с последующим изготовлением стеклопластикового стержня диаметром 5,4 мм с кольцевым

слоем из полиамидной нити. Формование и отверждение протяжкой осуществлялось со скоростью 2°С до 160°С, температура выдержки до полного отверждения составляла 160±2°С. Для качественной оценки результатов были также изготовлены стеклопластиковые стержни диаметром 5,4 мм на основе двухкомпонентного эпоксидного связующего без добавления активного разбавителя ДЭГ - 1. Содержание эпоксидного связующего в отвержденных стеклопластиках составило 18±0,5% от массы стеклопластика.

Для оценки физико-механических показателей полученные стеклопластиковые стержни были исследованы при поперечном изгибе и сжатии.

На рисунке 1 представлены результаты исследования влияния активного разбавителя ДЭГ – 1 на изменение предела прочности при сжатии (ГОСТ 25.602-80).

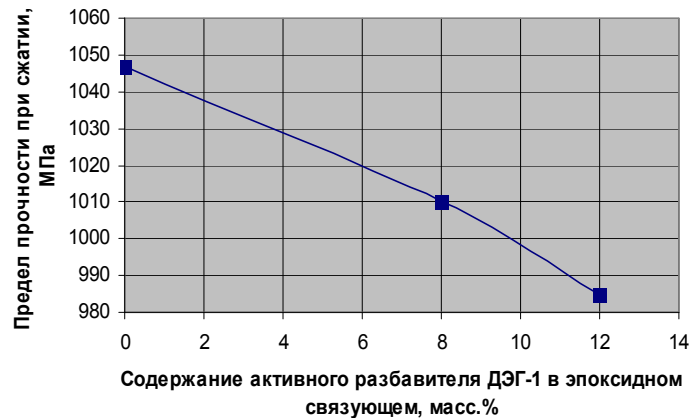


Рис. 1. Зависимость предела прочности при сжатии стеклопластикового стержня диаметром 5,4 мм от содержания активного разбавителя ДЭГ – 1 в эпоксидном связующем

Из данных рисунка 1 видно, что при добавлении активного разбавителя ДЭГ – 1 происходит падение предела прочности при сжатии стеклопластикового стержня.

На рисунке 2 представлены исследования стеклопластикового стержня на основе модифицированных связующих по определению предела прочности при поперечном изгибе стержня (ГОСТ 25.604-82).



Рис. 2. Зависимость предела прочности при поперечном изгибе стеклопластикового стержня диаметром 5,4 мм от содержания активного разбавителя ДЭГ – 1 в эпоксидном связующем

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ АКТИВНЫМ РАЗБАВИТЕЛЕМ ДЭГ-1

Данные рисунка 2 также показывают плавное снижение прочностных показателей стеклопластикового стержня при поперечном изгибе. Таким образом, введение активного разбавителя ДЭГ – 1 в эпоксидное связующее приводит к снижению физико-механических показателей стеклопластика.

Известно, что стеклопластик при использовании его в строительных конструкциях в процессе эксплуатации испытывает химическое воздействие со стороны агрессивных веществ, содержащихся в бетоне. Эта агрессивная среда имеет щелочную реакцию.

Для оценки влияния агрессивных сред, стеклопластиковые стержни были подвергнуты химическому старению в среде NaOH при температуре 80⁰C в течение 7 суток и в растворе CaOH при температуре 140⁰C в течение 14 часов.

Степень изменения прочности стеклопластиковых стержней оценивали сравнением прочности образцов, подвергнутых воз-

действию агрессивных сред, с прочностью образцов, не подвергнутых таким воздействиям. В качестве критерия для оценки использовали коэффициент старения, представляющий собой величину отношения прочности стеклопластикового стержня диаметром 5,4 мм после воздействия нагрузок к прочности в исходном состоянии. Прочность композита во всех случаях определяли нагружением образцов методом поперечного изгиба и определения предела прочности при поперечном изгибе (ГОСТ 25.604-82).

Для оценки влияния активного разбавителя ДЭГ – 1 на изменение коэффициента химического старения стеклопластикового стержня, выдержанного в среде NaOH, была получена зависимость коэффициента химического старения от содержания активного разбавителя ДЭГ – 1 в эпоксидном связующем. Данная зависимость изображена на рисунке 3.

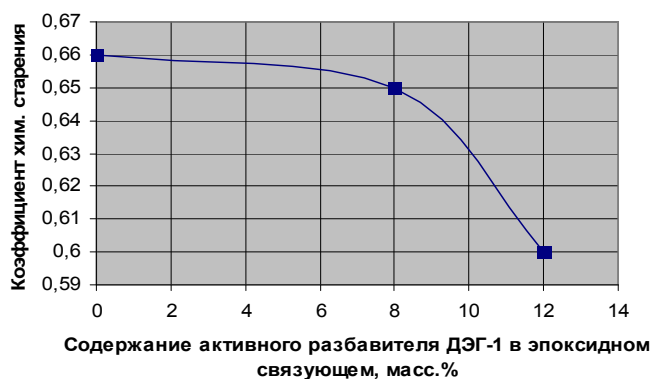


Рис. 3. Зависимость коэффициента химического старения стеклопластикового стержня, выдержанного в среде NaOH в течение 7 суток при температуре 80⁰C, от содержания активного разбавителя ДЭГ – 1 в эпоксидном связующем

Исследование влияния активного разбавителя ДЭГ – 1 на коэффициент химического старения стеклопластикового стержня, вы-

держанного в среде CaOH в течение 14 часов при температуре 140⁰C, отображено на рисунке 4.



Рис. 4. Зависимость коэффициента химического старения стеклопластикового стержня, выдержанного в среде CaOH в течение 14 часов при температуре 140⁰C, от содержания активного разбавителя ДЭГ – 1 в эпоксидном связующем

Анализ данных рисунков 3 и 4 показывает уменьшение коэффициентов химического старения стеклопластикового стржня по мере увеличения содержания активного разбавителя ДЭГ – 1 в эпоксидном связующем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получено эпоксидное связующее для стеклопластиков с высокими технологическими свойствами вследствие более низкой вязкости и меньшего времени желатинизации.

2. Добавление активного разбавителя ДЭГ – 1 в эпоксидное связующее в количестве 8 масс.% и 12 масс.% не оказывает влияния на время жизни связующего при температуре 60⁰С.

3. Установлено снижение предела прочности при сжатии и поперечном изгибе стеклопластикового стржня, изготовленного на основе эпоксидного связующего с добавлением активного разбавителя ДЭГ – 1.

4. Стеклопластиковый стржень, изготовленный на основе эпоксидного связующего с добавлением активного разбавителя ДЭГ – 1, имеет более низкие значения коэффициентов химического старения в среде NaOH и CaOH по сравнению со стеклопластиковым стржнем, изготовленным на основе эпоксидного связующего без добавления активного разбавителя ДЭГ - 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобелев В.А. Состояние и перспективы развития эпоксидных материалов. Специальные смолы // Композитный мир. -2006. -Вып. -3. -С. 14-17.

2. Царев В.Ф., Осипова М.В. Модифицирование связующего эластомерной добавкой при получении изделий из полимерных композиционных материалов методом пултрузии // Конструкции из композиционных материалов. -1996. -№1. -С. 23-25.