

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОПИТОЧНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИАНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ПОЛИМЕТИЛЕН-*п*-ТРИФЕНИЛБОРАТА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СТЕКЛОПЛАСТИКОВЫХ ПРЕПРЕГОВ

Е.С. Ананьева, Л.Г. Полукеева, М.С. Чипизубова, А.В. Ишков

*Приведены результаты экспериментальных исследований некоторых технологических характеристик (плотности, смешиваемости с отвердителем и растворителем, гомогенности и др.) смеси двух олигомеров – эпоксидиановой смолы ЭД-22 и полиметилден-*п*-трифенилбората при использовании этой системы как пропиточной основы в технологии получения стеклопластиковых препрегов. Установлены пределы содержания полиметилден-*п*-трифенилбората в бинарной смеси, которые составили от 3 до 7 % масс., исследована смачивающая способность и удерживаемость связующего на стеклоткани, определены краевые углы смачивания стеклоткани модифицированным эпоксидиановым связующим.*

Эпоксидные диановые смолы находят применение во многих отраслях промышленности благодаря специфическому сочетанию их технологических и эксплуатационных свойств. Основной областью их применения традиционно является изготовление стеклопластиков, в котором одним из способов нанесения связующего на волокна является метод пропитки стекломатов, стеклотканей или ровинга с получением препрегов, отверждаемых на последующих стадиях технологического процесса [1]. Для интенсификации пропитки, улучшения качества получаемых из препрегов изделий и снижения в них количества связующего используют не только различные технологические приемы, но и модификацию связующего различными добавками с целью изменения характеристик адсорбционного взаимодействия в системе наполнитель-связующее и смачивающей способности смолы по отношению к поверхности материала [2].

В представленной работе было исследовано влияние полиметилден-*п*-трифенилового эфира борной кислоты на смачивающую способность и другие технологические характеристики пропиточных составов на основе эпоксидного связующего при изготовлении стеклопластиковых препрегов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основы пропиточных составов использовалась эпоксидная диановая смола марки ЭД-22 (ГОСТ 10587-84), отверждающей системой являлся изометилтетрагидрофталевоый ангидрид – *изо*-МТГФА (ТУ 38.103149-85), в качестве растворителя исследовались ацетон, *изо*-МТГФА в избытке и ускоритель УП 606/2 (ТУ 6-020981735-96). Полиметилден-*п*-трифениловоый эфир борной

кислоты (ПМТФБ) получали двухстадийным синтезом как описано в [3].

Базовая рецептура пропиточного состава содержала ЭД-22, *изо*-МТГФА и УП 606/2 в соотношении 100 : 81 : 0,3 весовых частей, соответственно, в которую вводили различное количество ПМТФБ за счет уменьшения содержания растворителя в смеси. Для того чтобы отверждение составов не произошло в процессе выдержки образцов на воздухе, количество *изо*-МТГФА было выбрано значительно меньше количества необходимого для холодного отверждения.

Составы готовили, растворяя взвешенное количество порошка ПМТФБ в отвердителе, после чего полученный раствор смешивался с ЭД-22 до получения однородной смеси, к которой затем добавляли остальной растворитель. Полученный пропиточный состав отверждается при 150 °С в течение 1 часа (для препрегов толщиной порядка 1-2 мм) и в течение 4 часов при ступенчатом режиме отверждения от 100 до 150 °С (для образцов толщиной от 8 до 10 мм). Взаимодействие ЭД-22 с ПМТФБ протекает, как указано в [4], при 120 °С в течение 20-30 минут.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе приготовления образцов пропиточного состава было замечено, что уже при содержании 10 % масс. ПМТФБ в выбранном растворителе наблюдается выделение хлопьевидного осадка полимера поэтому указанное содержание будет максимальным при приготовлении любой рецептуры пропиточного состава.

Для исследования смачивающей способности по отношению к стекловолокну нами были подготовлены различные составы пропиточных смесей с увеличивающимся содер-

жанием ПМТФБ и оценены их технологические характеристики – плотность, гомогенность, смешиваемость с растворителем и ускорителем. Состав пропиточных смесей представлен ниже.

Таблица 1
Рецептура пропиточных составов

№ п/п	ПМТФБ		изо-МТГФ А	ЭД-22	Растворитель
	%	г.	г.	г.	г.
1.	0	0,00	0,00	8,00	2,00
2.	1	0,08	1,37	6,63	1,92
3.	3	0,24	1,37	6,63	1,76
4.	5	0,40	1,37	6,63	1,60
5.	7	0,56	1,37	6,63	1,44
6.	10	0,80	1,37	6,63	1,20

Смеси №№ 2-4 представляли собой подвижные, слабо окрашенные гомогенные составы, смешиваемые с ускорителем в любых соотношениях. Смеси №№ 5, 6 – вязкие, коричневые составы, требующие незначительного разбавления, для придания им необходимых технологических характеристик.

Плотность пропиточных составов, в зависимости от содержания модификатора ПМТФБ меняется довольно значительно, что необходимо учитывать при создании и корректировке технологии.

Зависимость пикнометрической плотности смеси от содержания модификатора приведена на рисунке 1.

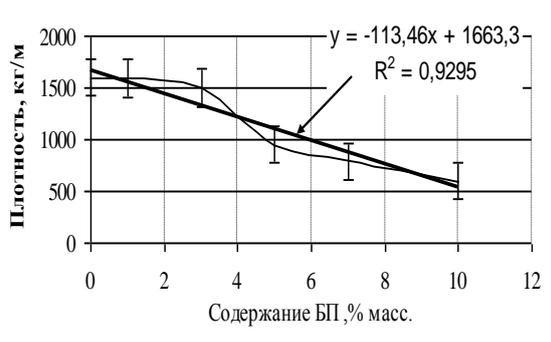


Рисунок 1. Зависимость плотности пропиточных составов от содержания ПМТФБ (БП)

Практически линейное снижение плотности пропиточной смеси (рисунок 1), с увеличением содержания модификатора объясняется увеличением содержания в ней менее плотного компонента (плотность ПМТФБ составляет около 120 кг/м³).

Для исследования пропитывающей способности и удержания составов на поверхности стекловолокна были приготовлены пре-

преги из стекломатов толщиной 1 мм, путем их свободного насыщения пропиточным составом. Для этого коммерческие образцы стекломатериала размером 5×5 см взвешивали и помещали в чашки Петри с различными пропиточными составами и выдерживали при температуре 20-25 °С. Приготовленные препреги, после свободной пропитки в течение 40 минут, отжимались стеклянной палочкой от избытка пропиточного состава, взвешивались вновь и подвешивались на рамку для того, чтобы дать стечь не закрепившемуся на волокне связующему. В таком положении образцы выдерживались до постоянной массы.

После выдержки препрегов на воздухе при температуре 20-25 °С в течение четырех дней образцы подсохли, и дальнейшего выделения из них связующего не происходило.

Количество закрепившегося на материале связующего рассчитывали по разности масс образцов после и до пропитки и плотности пропиточного состава. Зависимость количества смеси, закрепившейся на волокне в зависимости от содержания ПМТФБ в пропиточном составе, представлена на рисунке 2.

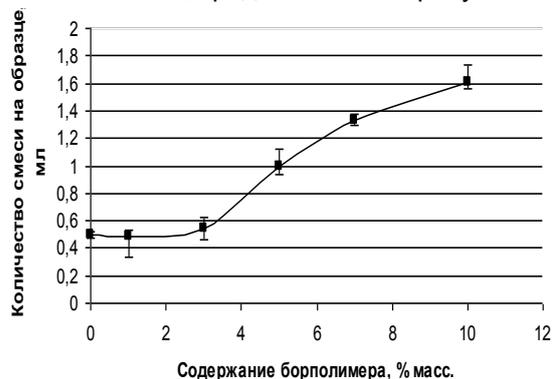


Рисунок 2. Зависимость количества пропиточной смеси, закрепившейся на образце от содержания борполимера (ПМТФБ)

Из приведенной на рисунке 2 зависимости видно, что с увеличением содержания ПМТФБ в пропиточной смеси количество связующего закрепившегося на стекловолкне возрастает, причем это увеличение начинается с 3 % концентрации борполимера. Это увеличение объясняется тем, что модификация эпоксидиановой смолы полиметилена-трifenиловым эфиром борной кислоты способствует увеличению адсорбционного взаимодействия в системе связующее-стекломатериал.

Проведенные исследования позволили также уточнить концентрационные пределы

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОПИТОЧНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИАНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ПОЛИМЕТИЛЕН-*л*-ТРИФЕНИЛБОРАТА

содержания ПМТФБ в пропиточной смеси, которые составляют от 3 до 10 % масс.

Об изменении условий формирования и увеличении адгезионного взаимодействия в системе связующее-стекломатериал свидетельствуют и полученные нами данные о смачивающей способности пропиточных составов. Смачивающую способность пропиточных составов исследовали определяя скорость растекания и значения краевых углов смачивания после установления трехфазного равновесия в системах связующее-стекломатериал-воздух и раствор ПМТФБ-стекломатериал-воздух при 20-25 °С.

Были получены насыщенные растворы борполимера в ацетоне, ускорителе УП 606/2 и использованном отвердителе, которые затем вводили в связующее и полученный состав наносили на поверхность стекломатериала. Затем проводили скоростную фотосъемку растекающейся капли выбранного пропиточного состава.

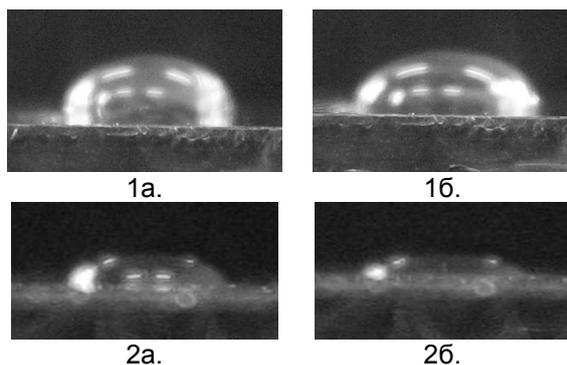


Рисунок 3. Изображение каплей чистого связующего ЭД-22 (1) и пропиточного состава № 4 (2): а - в момент закрепления капли на поверхности стекломатериала, б.- через 5 сек. растекания

Цифровое изображение капли на поверхности стекломатериала использовали для определения скорости растекания по изменению угла смачивания за 5 сек. и равновесного угла смачивания. Расчет краевого угла смачивания проводили с помощью компьютерной программы «Young» [5].

Внешний вид каплей чистого связующего и пропиточного состава, содержащего 5 % ПМТФБ и ацетон в качестве растворителя, приведенные на рисунке 3, свидетельствуют не только об усилении адгезионного взаимодействия в системах связующее-стекломатериал, содержащих борполимер, но и об изменении кинетики растекания, что указывает на снижение энергии активации процесса.

Таблица 2

Значение краевых углов смачивания

Растворитель	Θ_0	Θ_5	$\Theta_{\text{равн.}}$
отс.	98	95	95
ацетон	50	45	44
<i>изо</i> -МТГФА	80	65	65
УП 606/2	70	65	64

Примечание: Θ_0 – краевой угол в момент закрепления капли на поверхности, Θ_5 – через 5 сек. растекания, $\Theta_{\text{равн.}}$ - равновесный угол смачивания.

Рассчитанные нами краевые углы смачивания для систем связующее ЭД-22-стекломатериал-воздух и 5 %-ый раствор ПМТФБ в ЭД-22-стекломатериал-воздух при 20-25 °С приведены в таблице 2.

Из представленных в таблице 2 результатов видно, что введение в пропиточные составы 5 % борполимера, улучшает смачивающую способность эпоксидного связующего, причем изменение величины краевого угла смачивания зависит и от природы растворителя. Особенно это проявляется на составе, где в качестве растворителя был взят ацетон. Очевидно, это объясняется испарением растворителя во время растекания капли, поэтому в начальный момент времени Θ_0 характеризует систему раствор-стекломатериал-воздух, а через 5 сек. - Θ_5 характеризует уже пропиточный состав с 5 % ПМТФБ.

На рисунке 4 представлены результаты исследования адсорбционных процессов в смеси исследованных полимеров из разбавленного ацетонового раствора с содержанием ПМТФБ до 12 %. Видно, что в области концентрации 7-8 % величина адсорбции ЭД-22 на поверхности стекловолокна максимальная, дальше наблюдается падение относительно максимума, но все равно величина адсорбции выше, чем для связующего без борполимера. При дальнейшем увеличении концентрации ПМТФБ очевидно, создаются условия для адсорбции борполимера на поверхности и вытеснению уже адсорбированного ЭД-22.

Полученные данные позволяют скорректировать содержание борполимера в пропиточном составе в пределах от 3 до 7 % масс.

Таким образом, в ходе проведенных исследований нами были разработаны рецептуры пропиточных составов на основе эпоксидной диановой смолы ЭД-22, отвердителей *изо*-МТГФА и УП 606/2, содержащие в качестве модификатора от 3 до 7 % полиметилена-*л*-трифенилового эфира борной кислоты. Установлены концентрационные пределы со-

держания модификатора, исследованы основные технологические характеристики пропиточных составов (плотность, гомогенность, смешиваемость с растворителем и ускорителем).

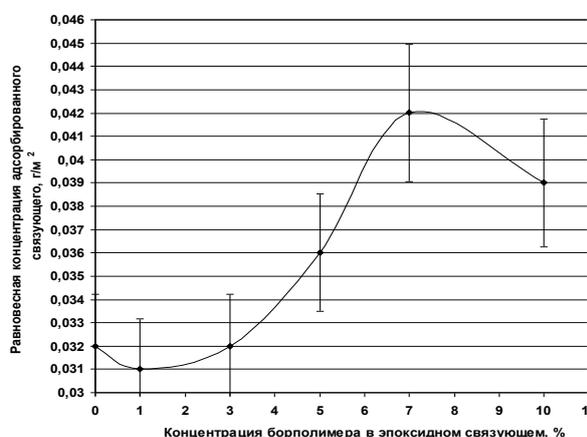


Рисунок 4. Изотерма адсорбции ЭД-22 из смеси полимеров

Определены закрепляемость пропиточных составов на стеклоткани и характеристики адсорбционно-адгезионного взаимодействия в системах модифицированное связующее-стекломатериал-воздух.

Исследование выполнено в рамках проекта, поддержанного грантом РФФИ-Сибирь № 08-08-98005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конструкционные стеклопластики. Справ. М.: Машиностроение, 1979.
2. Dynamit Nobel AG: DE-OS 2-214, P.821, 1974.
3. Ленский М.А., Белоусов А.М., Ананьева Е.С., Ишков А.В. Синтез и исследование термостойкой борсодержащей фенолформальдегидной смолы. // Вестник ТГУ. Бюлл. опер. научн. инф. № 65. Март, 2006. С.62.
4. Ананьева Е.С., Михальцова О.М., Ленский М.А., Белоусов А.М. Исследование физико-механических свойств связующего на основе термостойких борсодержащих олигомеров // Тез. VII Всеросс. н.-п. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке».- Томск: Изд-во ТГУ, 2006 С.88.
5. Св-во рег. прогн. ЭВМ № 2005612023./ Ишков А.В. Определение краевого угла смачивания «Young». // Бюлл. № 3. 2005.

ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

А.А. Вихарев, А.В. Вихарев

В работе представлены экспериментальные данные по определению конкретных функциональных свойств анодных оксидов алюминия, полученных в различных условиях. Определены коррозионные свойства, отражательная способность, как количественная характеристика отличия поверхности анодных оксидов алюминия, окрашиваемость.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к анодным оксидам со временем не ослабевает. Области их применения расширились во много раз. Они стали играть самостоятельную роль, как материалы, обладающие набором свойств, удовлетворяющее многие запросы различных отраслей промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отражательная способность образцов определена на спектрофотометре «Спекол-10». За 100% отражательной способности

принята оптическая плотность не анодированной пластинки алюминия, которая имела максимальную отражательную способность по отношению к воздуху при длине волны 750 нм. Все дальнейшие измерения анодированных и окрашенных образцов проводились при данной длине волны.

Коррозионные испытания анодных оксидных пленок проводились по методу А.И. Голубева в растворе сульфата натрия (10 г/л) с добавлением уксусной кислоты до pH, равного 3,6 – 3,8 с последующей добавкой серной кислоты до pH раствора 2,5. Время эксперимента составило 20 минут при температуре коррозионного раствора 90⁰С. По изме-