

ПРИМЕНЕНИЕ АМИННЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ТИПА ПОЛИАМ В ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

А.Г. Тусов, А.К. Кычкин, А.А. Кычкин

В работе представлены результаты исследования влияния отвердителей аминного типа Полиам - ЭД-10 и Полиам - ЭД-30 на технологические свойства эпоксидного связующего. Получены и исследованы на прочностные характеристики стеклопластиковые стержни диаметром 5,4 мм на основе эпоксидных связующих с отвердителями Полиам - ЭД-10 и Полиам - ЭД-30.

Ключевые слова: аминный отвердитель, эпоксидное связующее, стеклопластик

Широкое распространение в науке и технике получили волокнистые композитные материалы, армированные высокопрочными и высокомодульными непрерывными волокнами, в которых армирующие элементы несут основную нагрузку, а матрица (связующее) передаёт напряжения волокнам.

Известно, что для отверждения полимерных связующих используют различные отверждающие агенты, взаимодействующие с эпоксидными группами смолы. В качестве отверждающих агентов могут применяться алифатические и ароматические амины. При их использовании достигаются наилучшие результаты в отношении твердости, химической стойкости и скорости отверждения композиции, по сравнению с ангидридами дикарбоновых кислот и третичными аминами.

Особый интерес представляет отверждение эпоксидных смол с помощью полиаминов, так как при их использовании удается получить композиции, отверждающиеся как при горячем, так и при холодном отверждении. При отверждении эпоксидной композиции полиамином на каждую эпоксидную группу должен находиться один активный атом водорода. Это позволяет определить необходимое количество полиамина в составе эпоксидного связующего [1].

Ароматические диамины сравнительно недавно начали применяться в качестве отвердителей в технологии эпоксидных смол с целью увеличения нагрево- и химо-стойкости отверженных систем. В настоящее время они успешно применяются в производстве слоистых пластиков, начиная с первых дней существования эпоксидных смол и до настоящего времени; они находят ограниченное применение в производстве литых изделий и kleев, где их улучшенные свойства не оправ-

дываются трудностями процессов производства. [1]

Проведенные исследования ароматических полиаминов, начиная с анилиноформальдегидных смол, показывают, что по своим свойствам они могут быть отнесены к верхнему ряду ароматических диаминов. Ароматические амины, как правило, медленно реагируют и с глицидиловым эфиrom, и с эпоксидированными олефинами, поэтому отверждение обычно проводится при нагревании. Отверждение, как правило, производится в два этапа. Первый этап осуществляется при более низкой температуре для снижения экзотермичности реакции, а второй — при более высокой температуре для придания лучших свойств [1].

Используемые низковязкие ароматические полиамины отечественного производства обладают активным отверждающим и пластифицирующим эффектом, что дает возможность исключить применение полиэтиленполиамина.

Целью данной работы является исследование влияния отвердителей Полиам – ЭД10 и Полиам – ЭД30 на технологические свойства эпоксидного связующего и прочностные свойства стеклопластиковых стержней, изготовленных на основе эпоксидного связующего с применением данных отвердителей.

В данной работе были использованы: эпоксидная ЭД-22 (ФКП "Завод имени Я.М. Свердлова"); отвердитель Полиам -ЭД-10 и Полиам-ЭД-30 (ОАО «НИИХИМПОЛИМЕР» г. Тамбов); отвердитель ЭТАЛ-450 (ЗАО "ЭНПЦ ЭПИТАЛ"); стеклоровинг марки Advantex удельной плотностью 1200 текс (Компания

ПРИМЕНЕНИЕ АМИННЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ТИПА ПОЛИАМ В ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

"Owens Corning"), полиамидная нить 28,8 текса (Щекинское ОАО "Химволокно").

Полиам – немодифицированный ароматический полиамин, который является основой для всех других марок отвердителей, в частности для Полиам-ЭД-10 и Полиам-ЭД-30 – отвердители модифицированные ЭД-10 и ЭД-30 соответственно.

Данные низковязкие ароматические полиамины представляют собой продукты совмещения диаминодифенилметана (ТУ 6-14-415-80) с низковязким пластификатором ЭДОС (ГОСТ 2493-003-13004749-93). Названия полиамов ЭД-10, ЭД-20, ЭД-30 отражают содержание пластификатора ЭДОС в диаминодифенилметане - 10%, 20% и 30% соответственно.

Например, Полиам ЭД-10 содержит диаминодифенилметан и пластификатор ЭДОС в соотношении 90:10 соответственно.

Аминные отвердители типа Полиам представляют собой вязкие жидкости коричневого цвета, склонные к кристаллизации.

Исходя из рекомендаций завода изготавителя аминных отвердителей Полиам, были взяты следующие соотношения эпоксидной смолы к отвердителю:

- Связующее1. 80 масс.% ЭД-22 и 20 масс.% Полиам ЭД-10;
- Связующее 2. 80 масс.% ЭД-22 и 20 масс.% Полиам ЭД-30.

Для сравнения технологических свойств эпоксидных композиций с применением отвердителей Полиам и прочностных свойств стеклопластиков, изготовленных на их основе, было взято хорошо зарекомендовавшее в производстве стекловолокнистых материалов, эпоксидное связующее состоящее из 80 масс.% ЭД-22 и 20 масс.% Этап-450 (отвердитель аминного типа, представляющий вязкую жидкость темно-коричневого цвета) – связующее 3 [2].

Выбор полимерной композиции для конкретной цели определяется ее технологическими характеристиками, такими как вязкость, время гелеобразования и жизнеспособность системы, поэтому полученные эпоксидные связующие были исследованы на технологические показатели - время гелеобразования t_{gel} при температуре $120+2^{\circ}\text{C}$, начальную условную вязкость η и время жизни.

Время гелеобразования связующего определяли путем нагрева эпоксидного связующего до температуры $120\pm2^{\circ}\text{C}$ на плитке с диаметром отверстия 20 мм и глубиной 5 мм. Эпоксидное связующее наносили на центральную часть плиты в

объеме 1,57 см³. Время в секундах, прошедшее с момента нанесения связующего на плиту до момента обрыва нитей, принимали за время гелеобразования. За результат испытания принимали среднее арифметическое трех параллельных определений, расхождение между наиболее отличающимися значениями, которые не превышает 5 с.

Жизнеспособность эпоксидной системы (время "жизни") определяли путем нагрева приготовленной композиции до температуры, при которой происходит технологический расход данной композиции. За время "жизни" принимали время, за которое достигается максимальное значение вязкости полимерного связующего, при достижении которого композиция становится непригодной к дальнейшей переработке, т.е. под временем "жизни" понимали длительность сохранения агрегатного состояния полимерной композиции, удобного для ее использования после того, как эпоксидная смола смешена с отвердителем и ускорителем. Технологическая жизнеспособность (время "жизни") связующих обусловлена критическим явлением затвердевания, т.е. появлением в полимере сетки физических связей.

Для определения начальной условной вязкости эпоксидной композиции использовали капиллярный вискозиметр ВЗ-1, предназначенный для определения вязкости неструктурированных и слабоструктурированных жидкостей.

Метод определения начальной условной вязкости основан на ГОСТ 8420-74. За начальную условную вязкость материалов, обладающих свободной текучестью, принимают время непрерывного истечения в секундах определенного объема испытуемого материала через калиброванное сопло вискозиметра. Наглядная схема сопла вискозиметра ВЗ-1 изображена на рисунке 1. Размер диаметра сопла вискозиметра равен 5,4 мм.

Результаты исследования технологических свойств связующих с применением отвердителей Полиам ЭД-10, Полиам ЭД-30 и эпоксидного связующего с применением отвердителя Этап – 450 представлены на рисунках 2-4.

Данные исследований эпоксидных связующих на начальную условную вязкость отчетливо показывают, что связующие с отвердителем типа Полиам обладают более низ-

кой вязкости по сравнению с эпоксидным связующим на основе Этал-450.

- Тип 2 ЭД-22 и Полиам ЭД-30.
- Тип 3 ЭД-22 и Этал-450

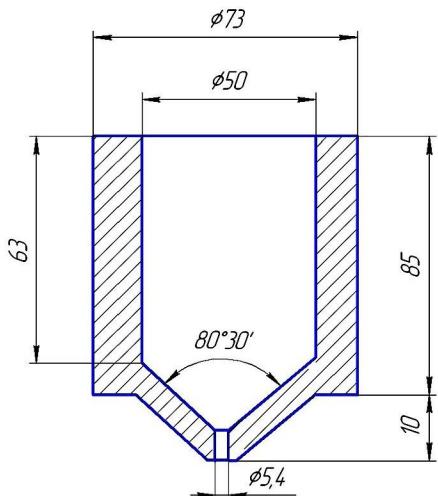


Рисунок 1 – Схема вискозиметра ВЗ-1.

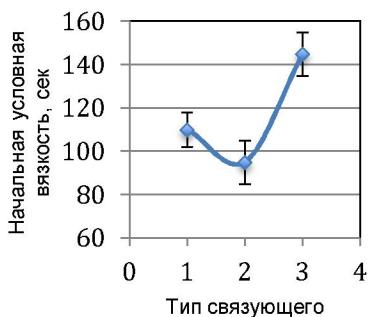


Рисунок 2 – Экспериментальные значения начальной условной вязкости в зависимости от типа отвердителя, где

- Где - Тип 1. ЭД-22 и Полиам ЭД-10;
- Тип 2 ЭД-22 и Полиам ЭД-30.
- Тип 3 ЭД-22 и Этал-450

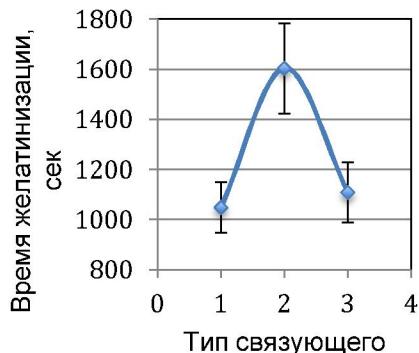


Рисунок 3 – Экспериментальные значения времени желатинизации в зависимости от типа отвердителя, где Тип 1. ЭД-22 и Полиам ЭД-10;

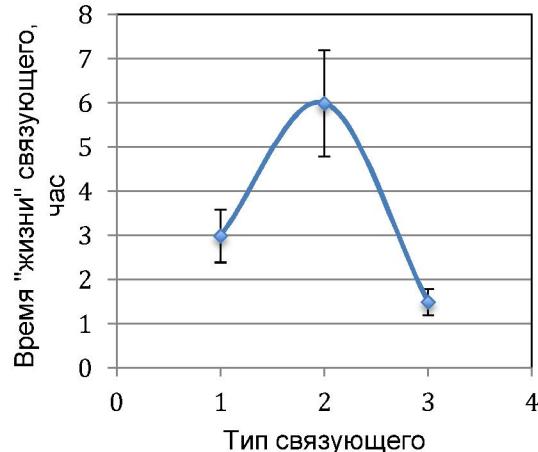


Рисунок 4 – Экспериментальные значения времени "жизни" в зависимости от типа отвердителя, где

- Тип 1. ЭД-22 и Полиам ЭД-10;
- Тип 2 ЭД-22 и Полиам ЭД-30.
- Тип 3 ЭД-22 и Этал-450

Из данных рисунков 3,4 видно, что связующее на основе аминного отвердителя типа Полиам ЭД-30 имеет высокие значения времени "жизни" и времени желатинизации, что в сочетании с низкими значениями начальной условной вязкостью обеспечивает высокие технологические свойства эпоксидной композиции, относительно связующего 1 и связующего 2.

Полученные эпоксидные связующие 1,2,3 были последовательно залиты в пропиточную ванну, через которую протягивали стеклоровинг, с последующим изготовлением стеклопластикового стержня диаметром 5,4 мм с кольцевым слоем из полиамидной нити. Формование и отверждение стеклопластиковых стержней осуществлялось протяжкой с температурой нагрева от 50⁰С до 220⁰С, при скорости нагрева 10⁰С/мин, с последующим дополнительным термостатированием при температуре 160⁰С в течение 4 часов.

Технологическая схема по формированию и отверждение стеклопластиковых стержней методом, изображенной на рисунке 5.1.

Содержание эпоксидного связующего в отверженных стеклопластиках составило 18,5±0,5 % от массы стеклопластика. Оценку физико-механических показателей у полученных стеклопластиковых стержней

ПРИМЕНЕНИЕ АМИННЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ТИПА ПОЛИАМ В ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

проводили путем определения предела прочности при трехточечном изгибе σ (ГОСТ 25.604-82).

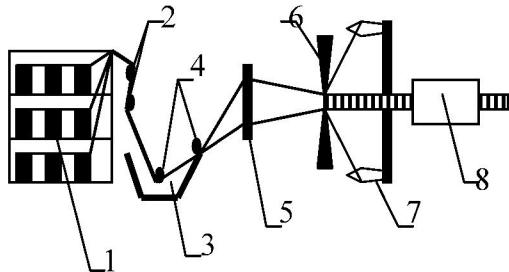


Рисунок 5. – Технологическая схема линии по формированию стеклопластиковых стержней, где
 1 – шпулярник, 2 – подогреваемые металлические стержни, 3 – ванна пропитки, 4 – отжимные валики, 5 – раскладочное кольцо, 6 – формующая фильтру, 7 – вертлюг-укладчик кольцевых нитей, 8 – печь полимеризации.

Для оценки влияния агрессивных сред стеклопластиковые стержни были подвергнуты химическому старению в щелочной среде NaOH при температуре 80°C в течение 7 суток и, в дальнейшем, так же испытаны методом трехточечного изгиба (ГОСТ 25.604-82).

На рисунках 6, 7 представлены экспериментальные значения предела прочности при изгибе стеклопластиковых стержней диаметром 5,4 мм до и после воздействия среды NaOH, полученных на основе эпоксидных композиций с отвердителем Полиам - ЭД10, Полиам ЭД – 30 и Этал – 450.

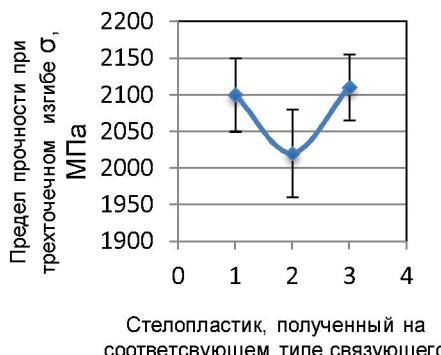
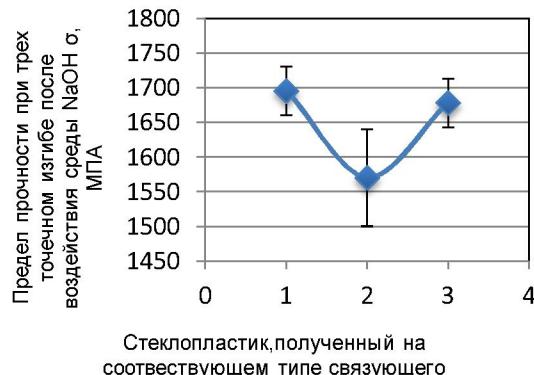


Рисунок 6 – Экспериментальные значения предела прочности при трехточечном изгибе стеклопластиковых стержней диаметром 5,4 мм, полученных на соответствующем типе связующего, где

- Тип 1 ЭД-22 и Полиам ЭД-10;
- Тип 2 ЭД-22 и Полиам ЭД-30.

- Тип 3 ЭД-22 и Этал-450



Стеклопластик, полученный на соответствующем типе связующего

Рисунок 7 – Экспериментальные значения предела прочности при трехточечном изгибе стеклопластиковых стержней диаметром 5,4 мм, подвергнутых химическому старению в среде NaOH, полученных на соответствующем типе связующего, где

- Где - Тип 1. ЭД-22 и Полиам ЭД-10;
- Тип 2 ЭД-22 и Полиам ЭД-30.
- Тип 3 ЭД-22 и Этал-450

Из рисунков 6, 7 следует, что стеклопластиковые стержни, полученные на основе трех разных эпоксидных связующих имеют практически одинаковые показатели прочностных свойств с учетом доверительного интервала погрешности при проведении испытаний.

Таким образом, можно сделать вывод, что аминный отвердитель типа Полиам в составе эпоксидных связующих существенно улучшает технологические свойства и не оказывает влияния на изменение физико-механических характеристик стеклопластиковой арматуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли Х., Невил К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. – М.: Энергия. - 1973. -407с.

2. Киселев Б.А. Стеклопластики. М.: Госхимиздат. 1961.120с

Кычкин Анатолий Константинович, к.т.н., старший научный сотрудник, руководитель группы новых материалов и технологий, Институт Физико-Технических Проблем Севера имени В.П. Ларионова Сибирского отделения Российской академии наук г. Якутск (ИФТПС СО РАН)

Кычкин Айсен Анатольевич, инженер (ИФТПС СО РАН), kychkinplasma@mail.ru

Туисов Алексей Геннадьевич, к.т.н., старший научный сотрудник (ИФТПС СО РАН), tagg@rambler.ru