

О. Г. КАРАНДАШОВ, В. Л. АВРАМЕНКО, Л. П. ПІДГОРНА, В. В. ДЕГТЯРЬ

РОЗРОБКА ХІМІЧНО-СТІЙКИХ ЕПОКСИДНИХ КЛЕЇВ ДЛЯ МОНТАЖУ СКЛОПЛАСТИКОВИХ ТРУБ

Існує проблема розробки якісних клеїв для використання їх при монтажі склопластикових трубопроводів в умовах дії температур від мінусових до + 40 °С та будь-якого ступеня вологості повітря.

Вивчено вплив складу зв'язного з різною хімічною природою компонентів на технологічні та експлуатаційні властивості клейових компаундів: ступінь тверднення зв'язного, показники теплостійкості, ударну в'язкість, руйнівну напругу при вигині, руйнівну напругу при зсуві зразків, склесних внапуск, а також хімічну стійкість.

В результаті досліджень властивостей клейових компаундів низькотемпературного тверднення в залежності від типу епоксидного олігомеру та тверднику обрано оптимальні склади композицій, які дозволяють отримати структуровані зв'язні з найкращими показниками фізико-механічних властивостей, теплостійкості та хімічного опору.

Розроблені склади клейових композицій можуть бути рекомендовані для використання при монтажі епоксидних склопластикових труб при температурах від мінус 10 °С до +30 °С, які не змінюють своїх властивостей навіть при відкритому потраплянні води, що значно підвищує продуктивність монтажу, а клейові з'єднання витримують вплив різних хімічних середовищ при підвищених температурах.

Ключові слова: епоксидний олігомер, твердник, склеювання, монтаж, склопластикові труби, властивості, хімічна стійкість.

О. Г. КАРАНДАШОВ, В. Л. АВРАМЕНКО, Л. Ф. ПОДГОРНАЯ, В. В. ДЕГТЯРЬ **РАЗРАБОКА ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ ЭПОКСИДНЫХ КЛЕЕВ ДЛЯ МОНТАЖА СТЕКЛОПЛАСТИКОВЫХ ТРУБ**

Существует проблема разработки качественных клеев для использования при монтаже стеклопластиковых трубопроводов в условиях действия температур от минусовых до + 40 °С и любой степени влажности воздуха.

Изучено влияние состава связующего, содержащего компоненты разной химической природы, на технологические и эксплуатационные свойства клеевых компаундов: степень отверждения связующего, показатели теплостойкости, ударную вязкость, разрушающее напряжение при изгибе, разрушающее напряжение при сдвиге образцов, склеенных внахлест, а также химическую стойкость.

В результате исследования свойств клеевых компаундов низкотемпературного отверждения в зависимости от типа эпоксидного олигомера и отвердителя выбраны оптимальные составы композиций, которые позволяют получить структурированные связующие с лучшими показателями физико-механических свойств, теплостойкости и химического сопротивления.

Разработанные составы клеевых компаундов могут быть рекомендованы для использования при монтаже эпоксидных стеклопластиковых труб при температурах от минус 10 °С до 30 °С, которые не меняют своих свойств даже при открытом попадании воды, что значительно повышает производительность монтажа, а клеевые соединения выдерживают влияние различных химических сред при повышенных температурах.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, отвердитель, склеивание, монтаж, стеклопластиковые трубы, свойства, химическая стойкость.

O. G. KARANDASHOV, V. L. AVRAMENKO, L. P. PIDHORNA, V. V. DEGTYAR **DEVELOPMENT OF CHEMICAL RESISTANT EPOXY ADHESIVES FOR THE GLASS-PLASTIC PIPES INSTALLATION**

There is a problem of the quality adhesives development for use in the fiberglass pipelines installation under conditions of temperatures from minus to + 40 °С and any degree of humidity.

The influence of the compositions components with the different chemical nature on the technological and operational adhesive compounds properties: curing degree, heat resistance and impact strength, failure strength at bending, failure strength at the shear that was glued together and chemical stability was studied.

As a result of investigations of the low temperature hardening adhesive compounds properties, depending on the type of epoxy oligomer and hardener, was selected optimal compound compositions which allow obtaining cured compound with the best indexes of physical and mechanical properties, heat and chemical resistance.

The developed formulations of glue compositions that can be recommended for use in the epoxy fiberglass pipes installation of at temperatures from minus 10 °С to +30 °С. Glue compositions do not change their properties even when exposed to water, what significantly improves the installation performance. Adhesive compounds can withstand the influence of various chemical environments at the high temperatures.

Key words: epoxy oligomer, curing, gluing, mounting, fiberglass pipes, properties, chemical resistance.

Використання епоксидних та поліефірних склопластиків для виготовлення труб для транспортування води, каналізаційних стоків та різних хімічних середовищ дозволяє знизити витрати чорних та кольорових металів, підвищити їх надійність та строки використання [1-3].

Існує декілька способів монтажу склопластикових трубопроводів: фланцеві з'єднання, різьбові з'єднання, клейові з'єднання, з'єднання за допомогою гумових ущільнювачів, накидних гайок та ін. На практиці для покращення механічних показників монтажного з'єднання використовують змішані з'єднання, наприклад такі як різьбове-клеєве, фланцеве-

клеєве [4, 5]. Тому постає проблема розробки якісних клеїв для використання їх при монтажі склопластикових трубопроводів в умовах дії температур від мінусових до + 40 °С та будь-якого ступеня вологості повітря.

Метою даних досліджень було отримання клеїв холодного тверднення на основі епоксидного зв'язного для використання їх при з'єднанні епоксидних склопластикових труб, отриманих оригінальним безперервним косошарим поздовжньо-поперечним намотуванням на підприємстві ТОВ «Склопластикові труби» (м. Харків) [6, 7]. Ці вироби використовуються для транспортування різних хімічних середовищ при

© О. Г. Карандашов, В. Л. Авраменко, Л. П. Підгорна, В. В. Дегтярь, 2018

підвищеній температурі (до 100 °С). Тому клеї, що пропонувались би до використання, повинні мати високу хімічну та вологостійкість, володіти гарною адгезією до склопластику та високою міцністю.

Для досягнення поставленої мети використовували епоксидні олігомери марок ЕД–20, Етал–45 TZ2 та Етал–247, які відрізняються за в'язкістю та близькі за вмістом епоксидних груп, а також нетоксичні твердники низькотемпературного тверднення марок Етал–12, Етал–45, Етал–45TZ2 та ПЕПА (для порівняння) в різних співвідношеннях [8, 9].

У процесі досліджень вивчали режими тверднення зв'язних, експлуатаційні властивості, теплостійкість, хімічну стійкість отриманих клейових компаундів та міцність клейового з'єднання епоксидних склопластиків [10].

Оцінка хімічного опору композицій можлива за зміною фізико-механічних показників [11, 12]. В наших дослідженнях була вивчена залежність таких показників як ударна в'язкість, руйнівна напруга при вигині від часу дії різних хімічних реагентів протягом 1–30 діб.

Експлуатаційні властивості структурованих епоксидних клеїв вивчали в умовах дії таких хімічних середовищ, як 10 %-ний розчин HNO_3 , 10 %-ний розчин NaOH , 10 %-ний розчин NaCl , ацетон та дистильована вода.

Спочатку вивчали ступінь тверднення зв'язних шляхом визначення гель-фракції в апараті Сокслета з використанням розчинника ацетону.

Результати показали, що ступінь тверднення найвищим виявився для зразків з використанням зв'язного на основі твердника Етал–12, а при використанні епоксидного олігомеру ЕД–20 досягається більш вищий ступінь тверднення, ніж в зразках з епоксидними олігомерами Етал–247 та Етал–45TZ2.

Фізико-механічні властивості структурованих клейових компаундів досліджували за такими показниками як руйнівна напруга при вигині, ударна в'язкість та руйнівна напруга прошарку при зсуві зразків, склеєних внапуск. Результати наведені в табл. 1.

Таблиця 1– Фізико-механічні властивості структурованих клейових компаундів

Склад зв'язного		Ударна в'язкість, кДж/м ²	Руйнівна напруга при вигині, МПа
Епоксидний олігомер	Твердник		
ЕД – 20	ПЕПА	5,45	73,1
	Етал – 12	8,56	132,2
	Етал – 45TZ2	7,62	66,3
Етал – 45TZ2	ПЕПА	5,12	71,8
	Етал – 12	7,79	122,2
	Етал – 45TZ2	6,38	72,7
Етал – 247	ПЕПА	4,81	63,4
	Етал – 12	6,84	95,2
	Етал – 45TZ2	5,15	64,4

Результати дослідження показали, що повна стабілізація фізико-механічних характеристик, закінчення процесів тверднення, повне проходження процесів усадки, що свідчить про значну релаксацію структури, здійснюються після термообробки зразків при 110 °С, протягом 60–90 хв.

Вивчення впливу складу клейового з'єднання на руйнівну напругу клейового прошарку при зсуві зразків, склеєних внапуск, проводили із застосуванням розривної машини марки ОКП 42-7151 (табл. 2.).

Таблиця 2–Руйнівна напруга клейового прошарку при зсуві зразків, склеєних внапуск

Склад зв'язного	Руйнівна напруга при зсуві, МПа
ЕД–20 : ПЕПА	5,2
ЕД–20 : Етал–12	7,3
ЕД–20 : Етал–45 TZ2	6,4
Етал–45TZ2 : ПЕПА	4,8
Етал–45TZ2 : Етал–12	6,9
Етал–45 TZ2 : Етал–45TZ2	5,1

З отриманих результатів слідує, що як і в попередніх експериментах, найвищі показники виявилися у зв'язних з твердником Етал – 12 та епоксидного олігомеру ЕД – 20. Тому, було вирішено в наступних випробуваннях використовувати зразки на основі твердника Етал – 12.

Оскільки сорбційно-дифузійні процеси в структурованих епоксидних компаундах є важливими при експлуатації монтажних з'єднань епоксидних склопластикових труб, які використовуються для транспортування різних хімічних середовищ та води, наступним етапом досліджень було визначення коефіцієнтів дифузії, сорбції та проникності хімічних речовин в полімерні зразки, а також коефіцієнту стійкості за зміною низки фізико-механічних показників після дії обраних розчинів хімічних середовищ протягом 1–30 діб.

Зміна маси зразків структурованих компаундів після дії деяких розчинів показана на рис. 1–3.

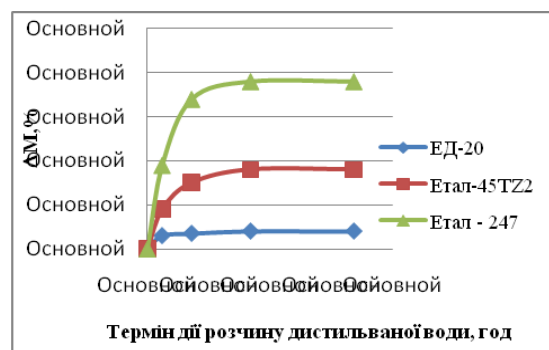


Рис.1 – Залежність зміни маси структурованих зв'язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–20, Етал–45TZ2, Етал–247 та твердника Етал–12 від часу знаходження в дистильованій воді

З проведених досліджень за зміною маси структурованих зв'язних слідує, що через 120 годин під дією всіх досліджених середовищ, практично наступає сорбційна рівновага.

Найменш стійкою до дії всіх середовищ, виявилась композиція на основі епоксидного олігомеру Етал–247, імовірно в цьому випадку утворюється більш дефектна структура полімеру.

Наступним етапом досліджень було розрахування коефіцієнтів дифузії, сорбції та проникності хімічних речовин в полімерних зразках (табл. 3).

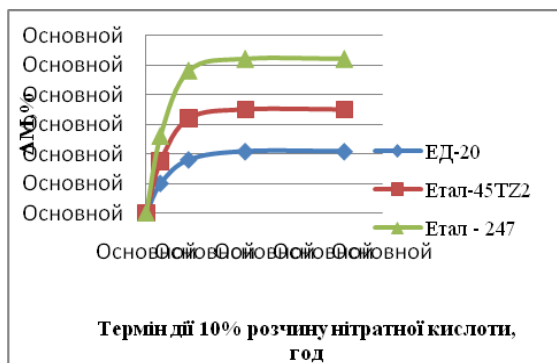


Рис. 2 – Залежність зміни маси структурованих зв’язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–20, Етал–45TZ2, Етал–247 та твердника Етал–12 від часу знаходження в 10 %-му розчині нітратної кислоти

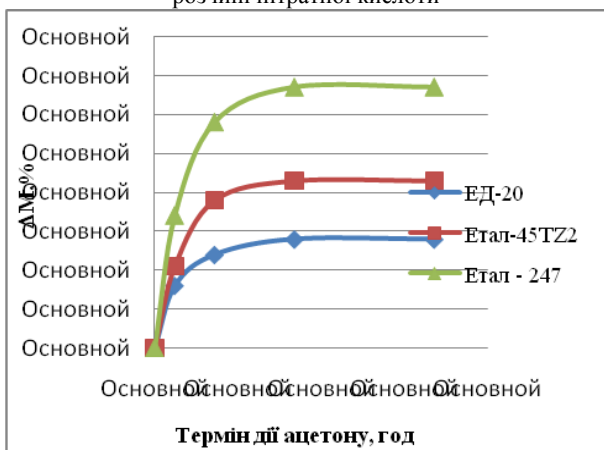


Рис. 3 – Залежність зміни маси структурованих зв’язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–20, Етал–45TZ2, Етал–247 та твердника Етал–12 від часу знаходження в ацетоні

Таблиця 3 – Сорбційно-дифузійні показники затверднених зв’язних після дії різних хімічних середовищ протягом 30 діб

Склад зв’язного (олігомер : твердник)	Хімічне середовище	Коефіцієнт дифузії, (см ² /с)* 10 ⁴	Коефіцієнт сорбції, (г/см ³)* 10 ²	Коефіцієнт проникності, (г*см/см ² *с)* 10 ⁴
ЕД–20 : Етал–12	Дистильована вода	2,4	0,5	0,01
Етал–45TZ2: Етал–12	Дистильована вода	3,1	2,4	0,07
Етал–247 : Етал–12	Дистильована вода	4,3	3,2	0,14
ЕД–20 : Етал–12	10 % HNO ₃	3,1	2,4	0,07
Етал–45TZ2: Етал–12	10 % HNO ₃	3,9	3,5	0,13
Етал–247 : Етал–12	10 % HNO ₃	4,7	4,4	0,21
ЕД–20 : Етал–12	Ацетон	3,7	2,8	0,11
Етал–45TZ2: Етал–2	Ацетон	4,3	4,3	0,18
Етал–247 : Етал–12	Ацетон	5,2	5,1	0,26

З наведених в табл. 3 даних видно, що сорбційні та дифузійні процеси під дією досліджуваних хімічних речовин в меншому ступені відбуваються в зраз-

ках, які отримані на основі епоксидного олігомеру ЕД–20.

З проведених досліджень можна зробити висновок, що композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД–20 є більш хімічно стійкими до дії таких хімічних речовин, як ацетон, 10 % розчин нітратної кислоти та дистильована вода. Ці зразки є більш стійкими до дії дистильованої води, менш стійкими – до дії ацетону. До дії розчинів гідроксиду натрію та хлористого натрію всі досліджені склади компаундів є стійкими.

Оцінка хімічного опору зразків здійснювалась за зміною фізико-механічних показників після дії досліджуваних середовищ (рис. 4–9).

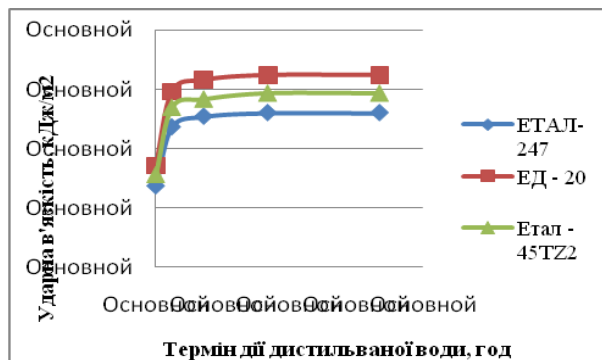


Рис. 4 – Залежність ударної в’язкості структурованих зв’язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–20, Етал–247 та твердника Етал–12 від терміну дії дистильованої води.

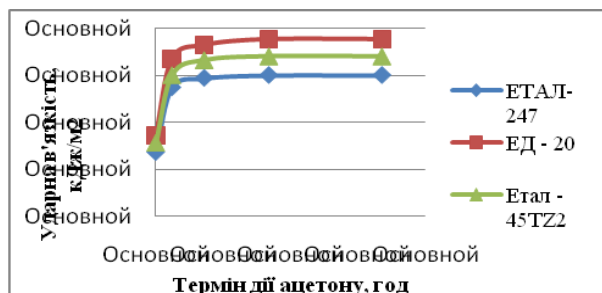


Рис. 5 – Залежність ударної в’язкості структурованих зв’язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–0, Етал–247 та твердника Етал–12 від терміну дії ацетону

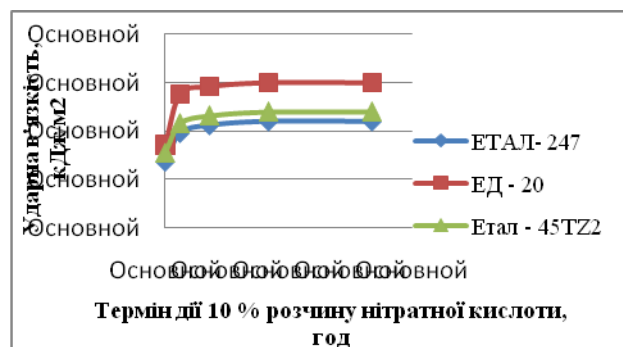


Рис. 6 – Залежність ударної в’язкості затверднених зв’язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–20, Етал–247, Етал–45TZ2 та твердника Етал–12 від терміну дії 10 % розчину нітратної кислоти.

З представлених на рисунках 4–6 даних слідує, що значення ударної в’язкості при знаходженні зразків протягом 1–3 діб поступово збільшується при вмі-

сті в компаундах всіх епоксидних олігомерів і в різних середовищах, потім при дії розчинів до 14 діб, значення ударної в'язкості також у всіх випадках набувають майже сталих значень, але перевищує вихідні показники. Найменша зміна цього показника та найвищі його значення визначаються у композиціях, що вміщують епоксидний олігомер ЕД–20.

Зростання показника ударної в'язкості, можна пояснити тим, що дія різних середовищ приводить до деякої релаксації структури та зростанню пластичності зразків.

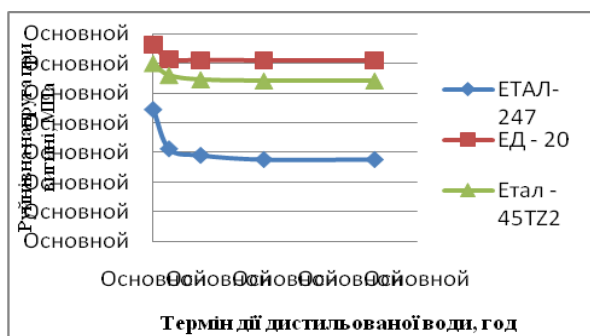


Рис. 7 – Залежність руйнівної напруги при вигині структурованих зв'язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–20, Етал–247 та твердника Етал–12 від терміну дії дистильованої води

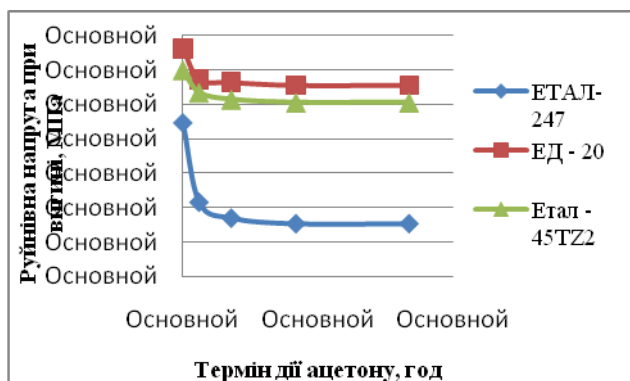


Рис. 8 – Залежність руйнівної напруги при вигині структурованих зв'язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–20, Етал–247 та твердника Етал–12 від терміну дії ацетону

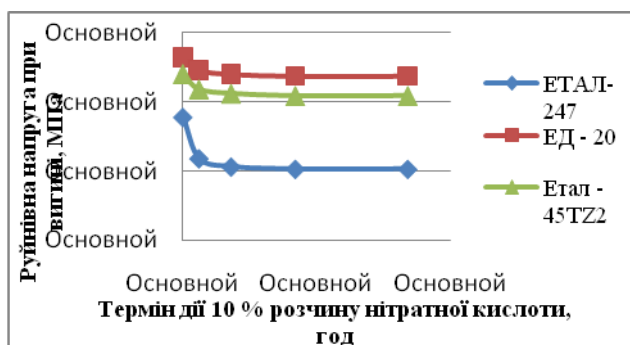


Рис. 9 – Залежність руйнівної напруги при вигині структурованих зв'язних на основі епоксидних олігомерів ЕД–20, Етал–247 та твердника Етал–12 від терміну дії 10% розчину нітратної кислоти

Результати по вивченню показника руйнівної напруги при вигині (рис. 7–9) показали, що при знахо-

дженні зразків в розчинах протягом 1–3 діб цей показник зменшується, а потім виходить на майже сталі значення. Найменша зміна цього показника визначається у композиціях, що вміщують олігомер ЕД–20. Найменше значення руйнівної напруги при вигині мають зразки на основі композиції з олігомером Етал–247.

В цілому зміна фізико-механічних показників після знаходження в досліджуваних розчинах не приводить до суттєвого погіршення експлуатаційних характеристик, тому композиції з кращими показниками можуть бути рекомендовані для використання при монтажі склопластикових виробів ($\Delta G=5-15\%$). Це композиції таких складів ЕД–20 : Етал–12, Етал–45TZ2 : Етал–12.

Наступним етапом досліджень було вивчення показників теплостійкості за Мартенсом структурованих зв'язних (табл. 4).

Таблиця 4 – Теплостійкість за Мартенсом структурованих зв'язних

Склад зв'язного	Теплостійкість за Мартенсом, °C
ЕД–20 : ПЕПА	132–136 °C
ЕД–20 : Етал–12	140 °C
ЕД–20 : Етал–45TZ2	136 °C
Етал–45TZ2 : ПЕПА	110 °C
Етал–45TZ2 : Етал–12	120 °C
Етал–45TZ2 : Етал–45TZ2	110 °C
Етал–247 : ПЕПА	85 °C
Етал–247 : Етал–12	112 °C
Етал–247 : Етал–45TZ2	90 °C

З результатів досліджень видно, що в цілому найбільшою теплостійкістю відзначаються композиції, які вміщують твердники Етал–12. Меншими значеннями теплостійкості володію композиції з твердником ПЕПА.

Таким чином, в результаті досліджень властивостей клейових компаундів низькотемпературного тверднення в залежності від типу епоксидного олігомеру та твердника обрано оптимальні склади композицій, які дозволяють отримати структуровані зв'язні з найкращими показниками фізико-механічних властивостей, теплостійкості та хімічного опору.

Розроблені склади клейових композицій можуть бути рекомендовані для використання при монтажі епоксидних склопластикових труб при температурах від мінус 10 °C до +30 °C, які не змінюють своїх властивостей навіть при відкритому потраплянні води, що значно підвищує продуктивність монтажу, а клейові з'єднання витримують вплив різних хімічних середовищ при підвищених температурах.

Список літератури

1. Корольков Н. В. Связующие для стеклопластиков. Москва: Химия, 1975. 160 с.
2. Киселев Б. А. Стеклопластики. Москва: Госхимиздат. 1981. 239 с.
3. Тростянская Е. Б., Головкин Г. С. Новые тенденции в оптимизации свойств наполненных стеклопластиков. Пластические массы. 1976. № 11. С. 11–17.
4. Wang ZM. Mechanics of composite materials and structural mechanics of composite materials. Beijing: China Machine Press, 1990.

5. W Ross McLendon, John D Whitcomb: Journal of composite materials, 2016, 50 (11), 1467.
6. Карандашов О. Г., Авраменко В. Л., Підгорна Л. П. Дослідження склопластикових труб з різною трансверсально-ізотропною структурою для різних умов експлуатації. Науковий вісник НЛТУ України. Львів. 2017. вип.27(5).С. 98–102.
7. Авраменко В. Л., Карандашов О.Г., Підгорна Л.П. Дослідження впливу співвідношення товщини стінки до діаметру на якість склопластикових труб. Тези доповідей XXVI Міжнар. наук.практ. конф. «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». Харків. НТУ«ХПІ». 2018. Ч.ІІ. С. 237.
8. Ellis B.: Chemistry and Technology of Epoxy Resins. Springer 1993.
9. Чернин И. З., Смахов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. Москва, Химия. 1982. 232 с.
10. Підгорна Л. П., Черкашина Г. М., Лебедев В. В. Теорія та методи дослідження і випробування пластмас, клеїв та герметиків: навч. посіб. Харків: Підручник НТУ «ХПІ». 2012. 268 с.
11. Перлин С. М., Макаров В. Г. Химическое сопротивление стеклопластиков. Москва: Химия. 1983. 184 с.
12. Воробьева Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов. Москва: Химия. 1981. 296 с.
4. Wang ZM. Mechanics of composite materials and structural mechanics of composite materials. Beijing: China Machine Press, 1990.
5. W Ross McLendon, John D Whitcomb: Journal of composite materials, 2016, 50 (11), 1467.
6. Karandashov O. H., Avramenko V. L., Pidhorna L. P. Doslidzhennya skloplastykovykh trub z riznoyu transversal'no-izotropnoyu strukturoyu dlya riznykh umov ekspluatatsii. Naukovyy visnyk NLTU Ukrainy. Lviv. 2017. N 27(5). P. 98–102.
7. Karandashov O. H., Avramenko V. L., Pidhorna L. P. Doslidzhennya vplyvu spivvidnoshennya tovschyny stinky do diametru na yakist' skloplastykovykh trub. Tezy dopovidey XXVI Mizhnar. nauk.praкт. конф. «Informatsiyni tehnolohiyi: nauka, tekhnika, tekhnolohiya, osvita, zdorov'ya». Kharkov. NTU "KhPI". 2018.С.ІІ. P. 237.
8. Ellis B.: Chemistry and Technology of Epoxy Resins. Springer 1993
9. Chernin I. Z., Smekhov F. M., Zherdev Yu. V. Epoksidnye polimery i kompozitsii. Moscow, Khimiya. 1982. 232 p.
10. Pidhorna L. P., Cherkashina H. M., Lebedev V. V. Teoriya ta metody doslidzhennya i vyprovuvannya plastmas, kleyiv ta hermetykiv: navch. posib. Kharkiv: Pidruchnyk NTU "KhPI". 2012. 268 p.
11. Perlin S. M., Makarov V. H. Khimicheskoe soprotivlenie stekloplastikov. Moscow: Khimiya. 1983. 184 p.
12. Vorob'yova H. Ya. Khimicheskaya stoykost' polimernykh materialov. Moscow: Khimiya. 1981. 296 p.

References (transliterated)

1. Korol'kov N. V. Svyazuyushchie dlya stekloplastikov. Moscow: Khimiya, 1975. 160 p.
2. Kiselev B. A. Stekloplastiki. Moscow: Hoshkhimizdat. 1981. 239 p.
3. Trostyanskaya E. B., Holovkin H. S. Novye tendentsyi v optimizatsii svoystv napolnenykh stekloplastikov. Plasticheskit massy. 1976. № 11. P. 11–17.

Надійшла (received) 15.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Карандашов Олег Георгійович (Карандашов Олег Георгиевич, Karandashov Oleh Heorgiyovych) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3192-6944>, e-mail: noktturnok@gmail.com

Авраменко В'ячеслав Леонідович (Авраменко Вячеслав Леонидович, Avramenko Vyacheslav Leonidovich) – кандидат технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», зав. кафедри технології пластичних мас та біологічно активних полімерів, м. Харків, Україна, e-mail: avramenko@kpi.kharkov.ua

Підгорна Лідія Пилипівна (Подгорная Лидия Филипповна, Pidhorna Lidiya Pylypivna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технології пластичних мас та біологічно активних полімерів, м. Харків, Україна, e-mail: podgornaya@kpi.kharkov.ua

Дегтярь Вікторія Валеріївна (Дегтярь Виктория Валериевна, Dehtyar Victoria Valeriyivna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент кафедри технології пластичних мас та біологічно активних полімерів, м. Харків, Україна, e-mail: degtiar.roshen@gmail.com