

Honorata MAKA, Ryszard PILAWKA
New Era Materials Sp. z o.o., ul. Komandosów 1/7, 32-085 Modlniczka
e-mail: honorata.maka@neweramaterials.com

Wpływ czasu przechowywania na proces sieciowania materiałów A.S.SET Powder

Streszczenie: W artykule dokonano oceny wpływu czasu składowania na proces sieciowania materiałów A.S.SET Powder (AP) przy użyciu reometru firmy Anton Paar (zmiany lepkości w czasie ogrzewania) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC. Materiały AP to jednoskładnikowe mieszaniny o wydłużonym czasie użytkowania do ponad 6 miesięcy.

Celem przeprowadzonych badań było określenie zmian zachodzących w czasie składowania. Największe zmiany entalpii oraz punktu żelowania w czasie składowania obserwuje się dla materiałów: AP4010 i AP3010, natomiast najmniejsze dla A.S.SET Powder 2020.

Słowa kluczowe: materiały jednoskładnikowe, żywice epoksydowe, czas przechowywania, proces sieciowania

INFLUENCE OF STORAGE TIME FOR CURING PROCESS OF A.S.SET POWDER MATERIALS

Abstract: In article was presented influence of storage time for curing process of A.S.SET Powder (AP). The curing process was indicated by Anton Paar rheometer (viscosity change during heating process) and differential scanning calorimetry, DSC. AP materials are one-component mixtures with long pot life time below 6 months.

Goal of investigations was defined changes of curing process during storage. The greatest changes of enthalpy and gel point are observed for AP 4010 and AP 3010, whereas the smallest for A.S.SET Powder 2020.

Keywords: one-component materials, epoxy resin, storage, curing process

1. WPROWADZENIE

Materiały A.S.SET Powder są sproszkowanymi jednokomponentowymi żywicami epoksydowymi, jakie można przechowywać w temperaturze pokojowej. Ich uplastycznienie następuje pod wpływem wzrostu temperatury powyżej 70°C. Następnie po podgrzaniu do 120°C żywica podlega szybkiemu utwardzaniu. Produkty oparte na bazie A.S.SET Powder charakteryzują się szerokim wachlarzem właściwości mechanicznych, termicznych oraz fizycznych, dopasowanych do wymogów klientów [1-4].

Celem opisywanych badań było określenie zmian w reaktywności mieszanin w czasie ich skła-

dowania. Zmiany te określono używając 2 techniki badawcze: mikrokalorymetrię skaningową (DSC) oraz śledząc zmiany lepkości podczas ogrzewania z wykorzystaniem reometru rotacyjnego.

2. OPIS BADAŃ

Badania procesu sieciowania wykonano przy użyciu:

1. Różnicowego kalorymetru skaningowego firmy Netzsch (DSC 204 F1 Phoenix),
 - a) zakres temperatur 0-200°C,
 - b) szybkość ogrzewania 10°C/min,
 - c) atmosfera azotu, naważka ok 10 mg, tygłe aluminiowe.

Z uzyskanych krzywych wyznaczono: temperaturę początku procesu sieciowania (T_p), temperaturę maksymalną procesu sieciowania (T_{max}), ciepło reakcji (ΔH).

2. Reometru naprężeniowego firmy Anton Paar (MCR502),
 - a) zakres temperatur 60-220°C,
 - b) szybkość ogrzewania 10°C/min,
 - c) płytki aluminiowe średnica 15 mm, szczelina 1 mm.

Z uzyskanych krzywych reologicznych wyznaczono: temperaturę punktu żelowania (T_p) oraz lepkość minimalną (η_{min}).

2.1. MATERIAŁY UŻYTE W BADANIACH

Badaniom poddano 4 materiały A.S.SET Powder:

- (i) A.S.SET Powder 1010, (AP1010)
- (ii) A.S.SET Powder 2020, (AP2020)
- (iii) A.S.SET Powder 3010, (AP3010)
- (iv) A.S.SET Powder 4010, (AP4010)

Materiały różnią się w przypadku AP1010, 3010 i 4010 rodzajem użytej żywicy epoksydowej o lepkościach w temperaturze 150°C odpowiednio: 570-620; 430-530 i 150-190 mPas. W mieszaninach AP 1010 i AP 2020 zastosowano różne utwardzacze utajone o tempera-

turze topnienia odpowiednio ok. 90 i 140°C.

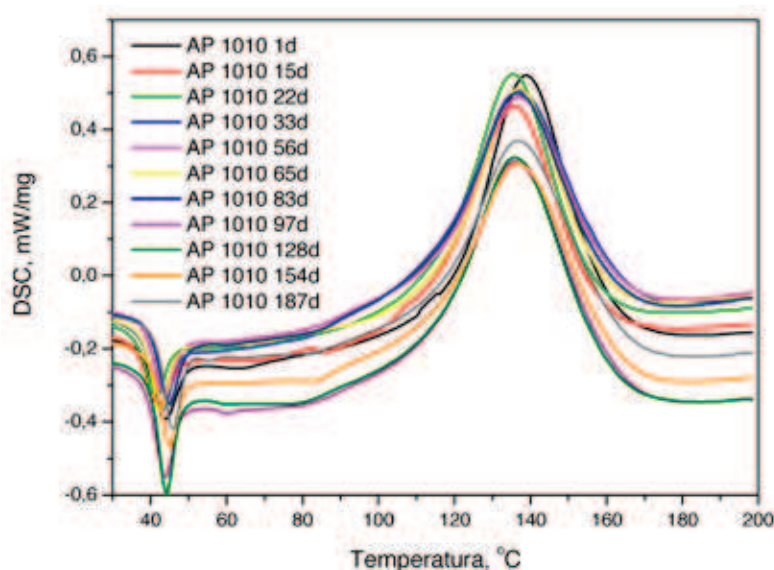
Materiały były badane zaraz po przygotowaniu jak i po różnym czasie przechowywania. Na tej podstawie oceniono zmiany charakterystycznych parametrów procesu sieciowania podczas składowania produktu AP.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na Rysunkach 1 i 2 zestawiono przykładowe krzywe DSC dla produktów AP 1010 i 2020.

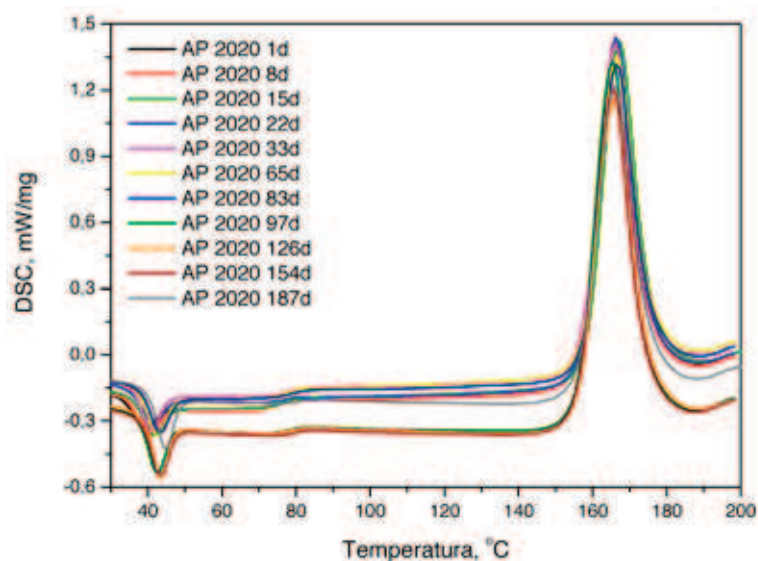
Przebieg krzywych DSC różni się nieznacznie w zależności od czasu składowania. Znacznie mniejsze zmiany obserwuje się dla materiału AP2020 zawierającego inny latentny środek sieciujący. Wartości parametrów charakterystycznych procesu utwardzania zestawiono w Tabeli 1.

Najwyższymi temperaturami: początku i maksymalnej procesu sieciowania odznacza się mieszanina AP2020, co może potwierdzać to większą latentność utwardzacza. W przypadku materiałów AP1010, 3010 i 4010 wartości omawianych temperatur są zbliżone co świadczy o zbliżonych warunkach przetworstwa żywic. Najważniejszym parametrem określającym reaktywność jest entalpia procesu sieciowania. Na Rysunku 3 zobrazowano zakres zmian tego parametru w zależności od czasu składowania.

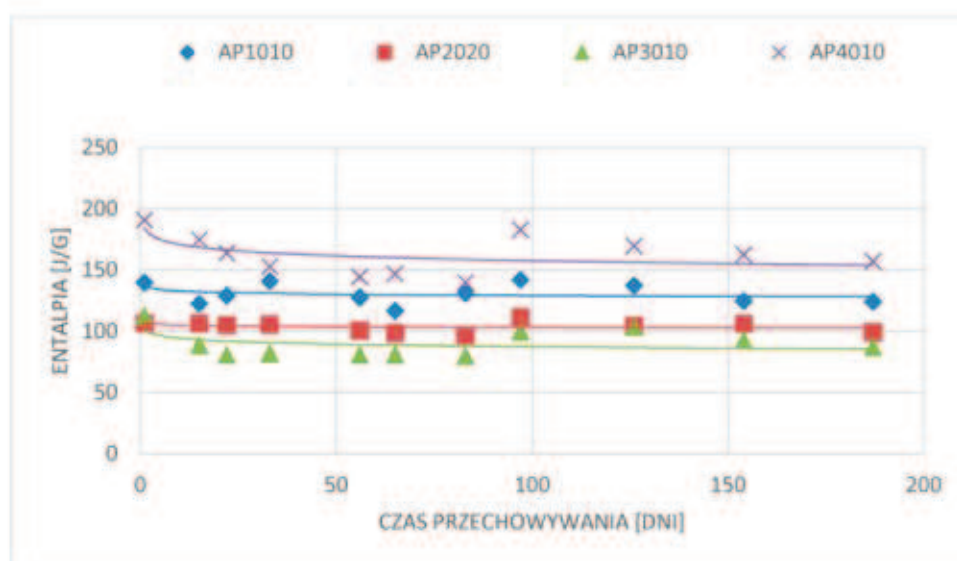


Rys. 1. Krzywe DSC materiału AP1010 po różnym czasie przechowywania

Fig. 1. DSC curves of AP1010 material during different storage time



Rys. 2. Krzywe DSC materiału AP2020 po różnym czasie przechowywania
 Fig. 2. DSC curves of AP2020 material during different storage time



Rys. 3. Entalpie procesu sieciowania materiałów AP po różnym czasie przechowywania
 Fig. 3. Enthalpies of curing process of AP materials during different storage time

Największymi wartościami entalpii odznaczają się materiały AP1010 oraz 4010. Dodatkowo materiały AP4010 i 3010 odznaczają się największym spadkiem tego parametru, są najbardziej reaktywne w czasie składowania.

Kolejnym etapem badań było wyznaczenie krzywych reologicznych. Krzywe reologiczne

można podzielić na 3 obszary: (i) mięknięcia materiału związanego z ogrzewaniem próbki (ii) właściwy proces utwardzania (iii) stałej lepkości usieciowanego materiału.

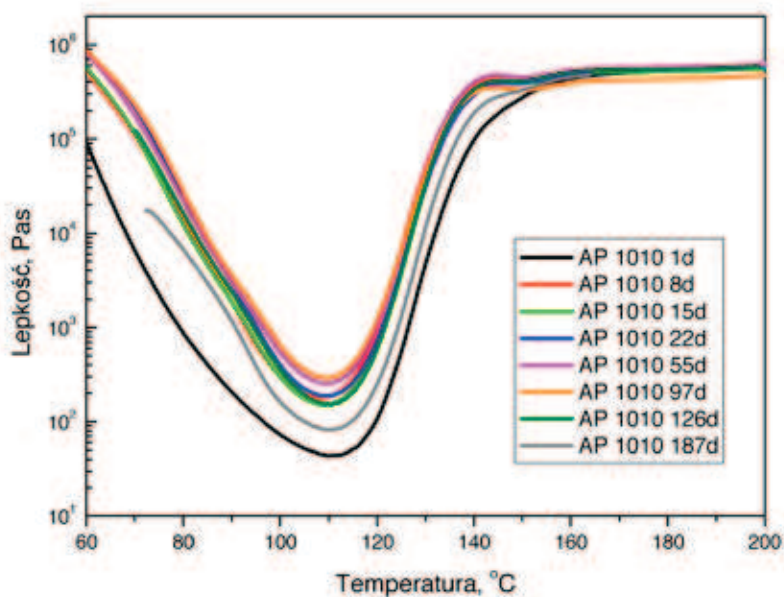
Na Rysunkach 4 i 5 zestawiono zależność lepkości od temperatury dla materiałów AP1010 i 2020.

Tab. 1. Charakterystyczne parametry procesu sieciowania mieszanin AP

Tab. 1. Characteristic parameters of AP materials curing process

Symbol mieszaniny	Dni	T _p , °C	T _{max} , °C	ΔH, J/g
AP 1010	1	116,5	138,6	140,8
	15	110,7	135,3	123,6
	22	111,4	135,1	129,3
	33	109,0	136,0	141,2
	56	111,2	136,5	127,6
	65	113,3	136,6	117,1
	83	110,2	136,0	131,7
	97	110,0	136,0	142,7
	126	111,1	135,8	137,5
	154	110,9	136,5	125,3
	187	111,6	136,7	124,5
AP 2020	1	156,0	166,0	107,0
	8	157,5	166,2	106,8
	15	157,2	166,0	105,7
	22	157,3	166,3	106,2
	33	157,0	166,0	102,5
	65	157,5	166,4	99,6
	83	157,5	166,4	97,4
	97	156,2	165,5	112,0
	126	156,4	165,7	105,5
	154	156,2	165,3	106,5
	187	156,6	166,0	99,5
AP 3010	1	95,1	135,8	113,1
	15	97,5	132,5	89,0
	33	98,0	133,2	82,0
	41	98,4	136,8	75,0
	56	90,0	137,0	81,0
	65	92,0	137,0	81,0
	83	91,5	136,0	80,0
	97	92,2	134,3	100,1
	126	92,0	133,0	103,7
	154	93,0	133,0	93,0
187	93,1	135,4	87,4	

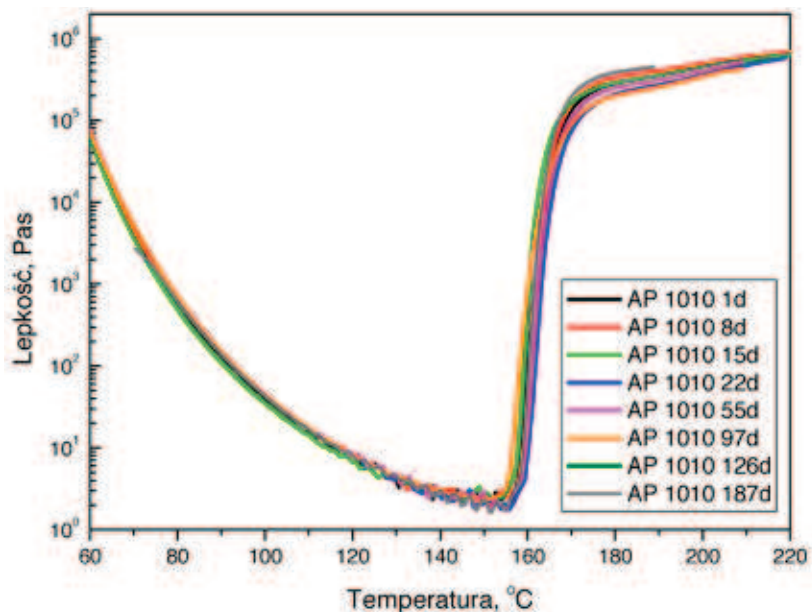
AP 4010	1	114,5	137,0	191,0
	8	108,5	135,0	184,3
	15	110,7	136,0	175,1
	22	115,3	135,6	163,6
	33	113,0	138,0	153,0
	56	111,2	137,5	144,6
	65	112,4	139,0	146,8
	83	112,5	137,2	140,3
	97	111,5	136,3	183,0
	126	112,4	137,1	169,7
	154	113,4	137,1	162,7
	187	113,1	137,2	157,3



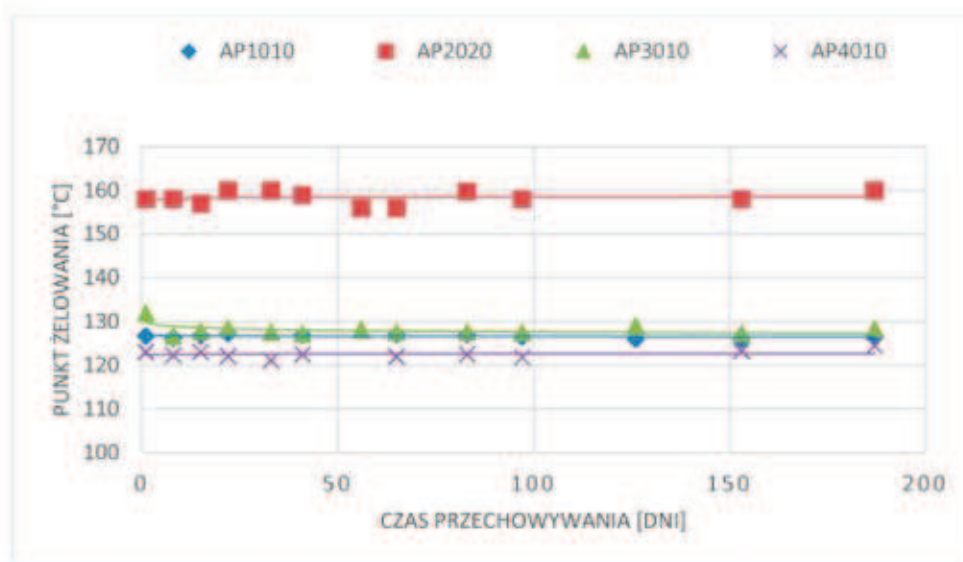
Rys. 4. Krzywe reologiczne materiału AP1010 po różnym czasie przechowywania
 Fig. 4. Rheometric curves of AP1010 material during different storage time

Zaobserwowano znacznie mniejszą lepkość minimalną dla materiału AP1010 mierzoną po otrzymaniu kompozycji w porównaniu do badań w kolejnych dniach przechowywania. Parametry charakterystyczne odczytane z krzywych reologicznych zestawiono w Tabeli 2.

Najmniejszymi lepkościami minimalnymi charakteryzuje się materiał AP2020, jest to związane z wysoką temperaturą przetworstwa. Najbardziej przydatnym parametrem do określenia zmian reaktywności jest punkt żelowania (Rys.6).



Rys. 5. Krzywe reologiczne materiału AP2020 po różnym czasie przechowywania
 Fig. 5. Rheometric curves of AP2020 material during different storage time



Rys. 6. Punkty żelowania procesu sieciowania materiałów AP po różnym czasie przechowywania
 Fig. 6. Gel points of curing process of AP materials during different storage time

Tab. 2. Charakterystyczne parametry procesu sieciowania mieszanin AP
 Tab. 2. Characteristic parameters of AP materials curing process

Symbol mieszaniny	Dni	Lepkość minimalna, Pas	T _p , °C
AP 1010	1	44	126,7
	8	180	126,3
	15	152	126,8
	22	188	127,3
	41	255	126,9
	65	220	127,0
	83	127	127,0
	97	126	126,5
	126	152	126,0
	156	97	126,0
187	82	126,7	
AP 2020	1	3	158
	8	3	158
	15	3	157
	22	3	160
	33	3	160
	41	3	159
	56	3	156
	65	3	156
	83	3	159,8
	153	3	158,0
187	3	160,0	
AP 3010	1	24	132,0
	8	100	126,7
	15	98	127,8
	22	97	128,5
	33	111	127,6
	41	115	127,3
	56	125	128,2
	65	124	127,6
	83	136	127,6
	97	90	127,5
	126	154	129,0
	153	79	127,4
187	70	128,4	

AP 4010	1	10	123,0
	8	27,5	122,3
	15	20	123,0
	22	60	122,1
	33	64	121,1
	41	32	122,5
	65	31	122,0
	83	33	122,5
	97	27,5	121,8
	153	13	123,3
	187	9,6	124,5

Największe wartości punktu żelowania obserwuje się dla materiału AP2020 i są one zbliżone do wartości 160°C. Największe zmiany tego parametru w czasie składowania obserwuje się dla materiałów: AP 3010 i AP 4010.

4. PODSUMOWANIE

Największą zmianę reaktywności w czasie składowania obserwuje się dla materiału A.S.SET Powder 3010, a następnie 4010, przy czym zmiany entalpii wynoszą odpowiednio: 10 i 5% oraz punktu żelowania odpowiednio: 13 i 3%. Materiały A.S.SET Powder nieznacznie zmieniają reaktywność w czasie przechowywania w czasie 3 miesięcy. Ważnym zagadnieniem w wytwarzaniu materiałów kompozytów z wykorzystaniem osnów epoksydowych jest proces sieciowania. Wpływa on na końcowe parametry wytworzonych materiałów, jak i kierunki ich zastosowań.

Badania realizowane w ramach Projektu: Demonstracja autorskiej technologii wytwarzania komponentów i elementów kompozytowych A.S.SET; Poddziałania 1.1.2. „Prace B+R

związane z wytworzeniem instalacji pilotażowej/demonstracyjnej” w ramach I Osi priorytetowej: „Wsparcie prowadzenia prac B+R przez przedsiębiorstwa” Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój, 2014 – 2020 finansowanego przez NCBiR.

BIBLIOGRAFIA

1. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J.: *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, 2002, WNT, Warszawa.
2. Pascault J. P., Williams R. J. J., *Epoxy polymers: New Materials and Innovations*, 2010, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, Weinheim.
3. Blei R., Stanik R., Gude M., Czulak A., *Characterization of balsa sandwich structures with fiber reinforced epoxy face sheets*, *Composites Theory and Practice* 2017, nr 17:3, s 126-130.
4. Stanik R., Lucas P., Langkamp A., Modler N., Gude M., Pilawka R., *Influence of heat pretreatment on cross-linking behavior and thermal properties of thermoset semi-finished products with powder resin systems*, *Composites Theory and Practice* 2017, nr 17:2, s 114-118.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 17-03-2018

Data akceptacji publikacji do druku: 25-05-2018