



Сравнительные характеристики и выбор между эпоксидными смолами, винилэфирными смолами и ненасыщенным полиэфиром





ОСНОВНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ СМОЛЫ

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИЭФИРНЫЕ СМОЛЫ

ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

ВИНИЛЭФИРНЫЕ СМОЛЫ



ИСТОРИЯ КОМПОЗИТНЫХ СМОЛ

- 1920-1930** Разработаны фенольные и фенольформалдегидные смолы
- 1936** Запатентован первый ненасыщенный полиэфир
- 1938** Запатентованная первая эпоксидная смола
- 1950** Разработаны первые химстойкие полиэфирные смолы, на основе бисфенола А и фумаровой кислоты.
Следующей разработкой была полиэфирная смола на основе хлорендиковой кислоты
- 1960** Разработанные эпоксивинилэфирные смолы на основе бисфенола А
- 1970** Разработанные новолачные эпоксивинилэфирные смолы
Следующим шагом было создание бромированных эпоксивинилэфирных смол



ПАРАМЕТРИ ЗА ВИБОР СМОЛЫ

1. Адгезивные свойства (т.е. способность соединения с усиливающими волокнами)
2. Механические свойства (особенно прочность и жесткость)
3. Объемная усадка.
4. Усталостная прочность и сопротивление микротрещинам
5. Водонепроницаемость и осмотические явления
6. Химстойкость
7. Огнестойкость
8. Технологичность
9. Цена



НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИЭФИРНЫЕ СМОЛЫ

Ненасыщенные полиэфирные смолы представляют собой продукты поликонденсации дикарбоновых кислот или их ангидридов и гликоля, а которые содержат двойные связи.

Ненасыщенные полиэфирные смолы являются одним из наиболее широко используемых типов смол для композитов, включающим **свыше 70%** всех термореактивные смол.



ВИДЫ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Фталевый ангидрид

Изофталева
кислота

Изофталева
кислота
+
Неопентилглико
ль

Терефталева
кислота

Неопентилглико
ль
+
Фталевый
ангидрид

Реакция полиэтерификации с гликолями

Растворение в стироле

Ортофталева
СТАНДАРДНЫЕ

Изофталева
Химостойкие

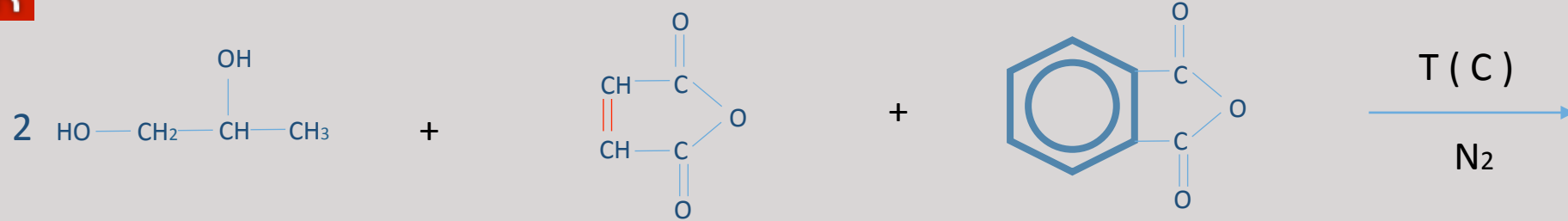
ИЗО/НПГ

Терефталева
Химостойкие

НПГ смола



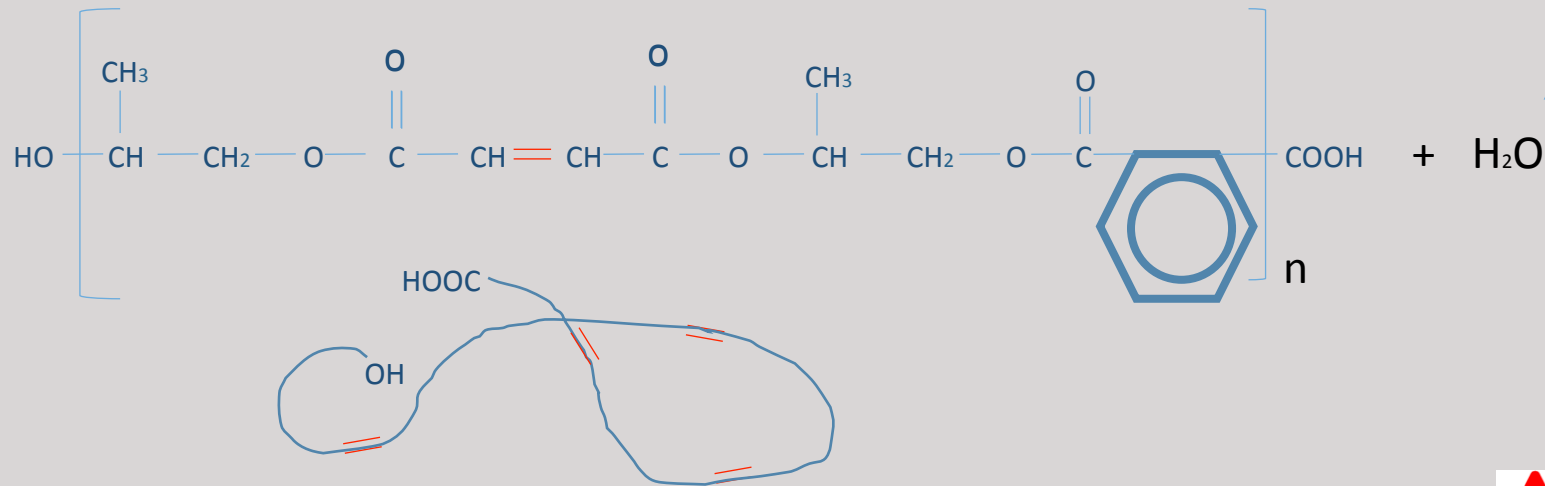
СИНТЕЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ



Пропилен гликоль

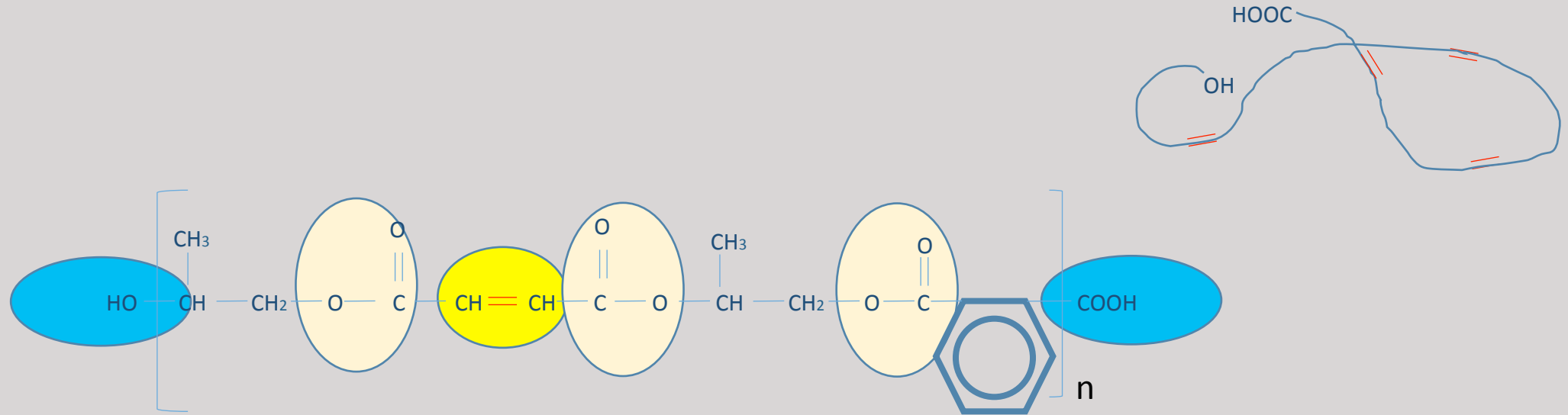
Малеиновый ангидрид

Фталевый ангидрид





СТРУКТУРА ОРТО-СТАНДАРДНОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ



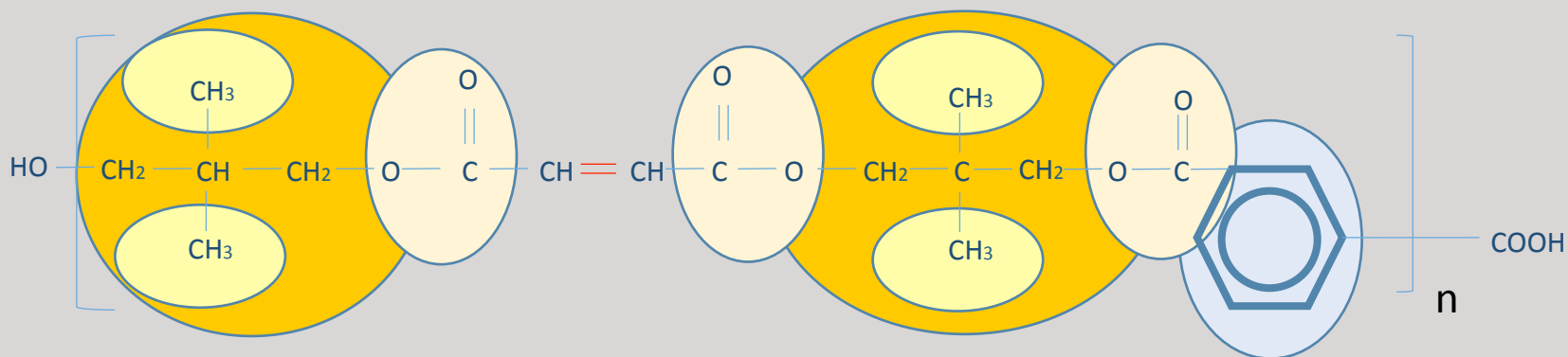
двойные связи находятся в основной цепи макромолекула

сложно-эфирные группы чувствительные к воздействию воды, щелачи..

на конце цепи находятся гидроксилная или карбоксилная группа



СТРУКТУРА ИЗО/НПГ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ



Неопентилгликоль обеспечивает химстойкость, устойчивость к воздействию УФ лучей. гидролизи

сложно-эфирные группы чувствительные к воздействию воды, щелачи..

Метил группы защищают сложноэфирные группы от действия воды и химикатов

Изофталевая кислота дает полимер более линейный с большим молекулярным весом



СВОЙСТВА НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Механические и физические свойства отвержденных ненасыщенных полиэфирных смол в сильной степени зависят от химического состава и строения сырья которое используется для синтеза .

То же относится и к химической стойкости.

Сырье	СВОЙСТВА
ИЗОФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА НЕОПЕНТИЛГЛИКОЛ	химстойкость, водостойкость , устойчивость к атмосферным воздействиям, к желтению и воздействию УФ лучей
АДИПИНОВАЯ КИСЛОТА	эластичность
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ	устойчивость к атмосферным воздействиям
ТЕРЕФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА	химстойкость, водостойкость
МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД	реактивность

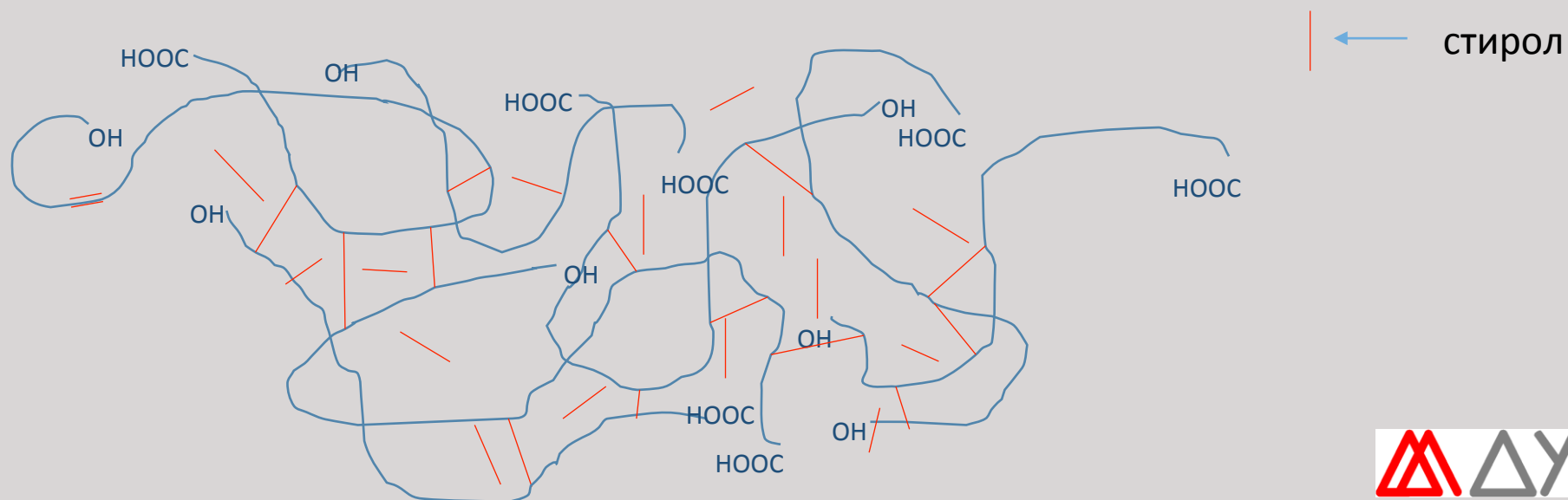


ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ

Реакция отверждения представляет собой радикальную сополимеризацию стирола с реакционноспособными двойными связями полиэфира.

В качестве инициаторов используются органические перекиси.

Ускорителями для гидроперекисных инициаторов служат растворимые соли кобальта (нафтенат и октоат кобальта).





ПЛОТНОСТЬ ОТВЕРЖДЕНИЯ

В отвержденных продуктах очень большое влияние на механические и физические свойства оказывает частота сшивки, т.е. число петель трехмерной сетчатой молекулы, приходящихся на единицу объема. Вискаја частота сшивки обуславливает твердость продуктов.

Такие полиэфир при повышенных температурах сохраняют вполне удовлетворительные свойства и обладают лучшей химстойкостью.



ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

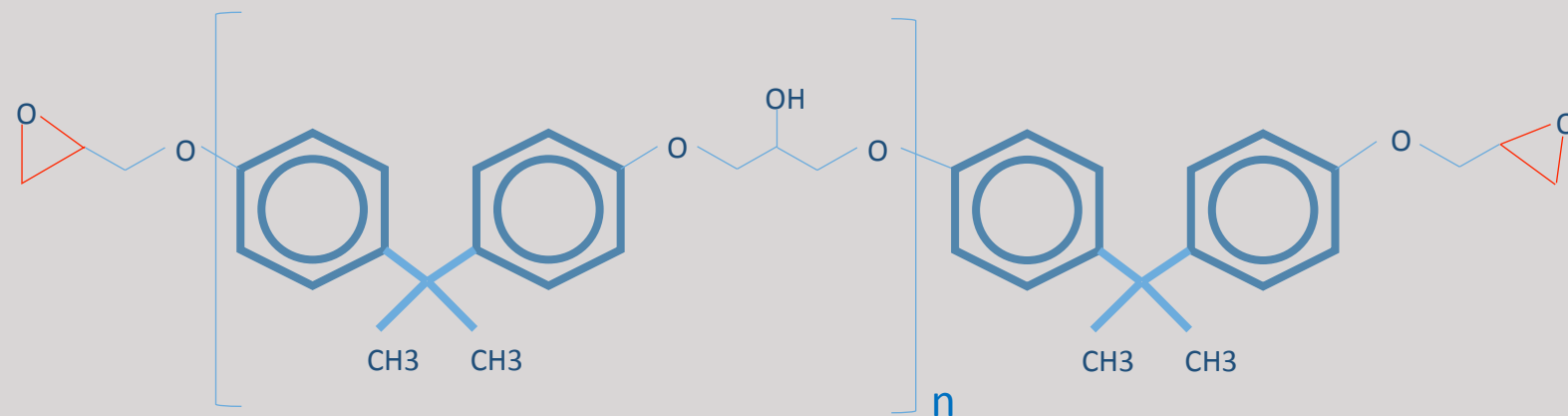
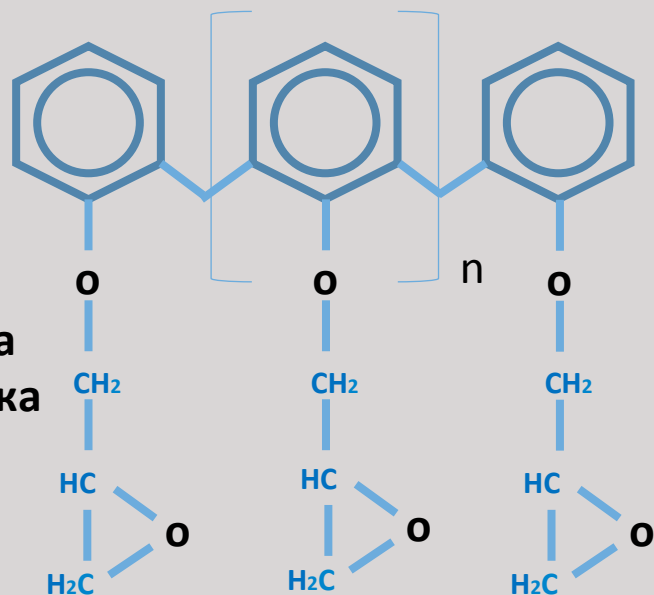
Эпоксидные смолы представляют собой продукты поликонденсации моноатомных фенолов (дифенилолпропан, резорцин) с соединениями, **содержащими** эпоксидную группу, например, эпихлоргидрин, диглицидный эфир глицерина, дихлоргидрин глицерина.

При комнатной температуре эпоксидные смолы представляют собой высоковязкие жидкости или твердые смолы.



ВИДЫ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Эпоксидная смола
на основе новолака



Эпоксидная смола бисфенол-А

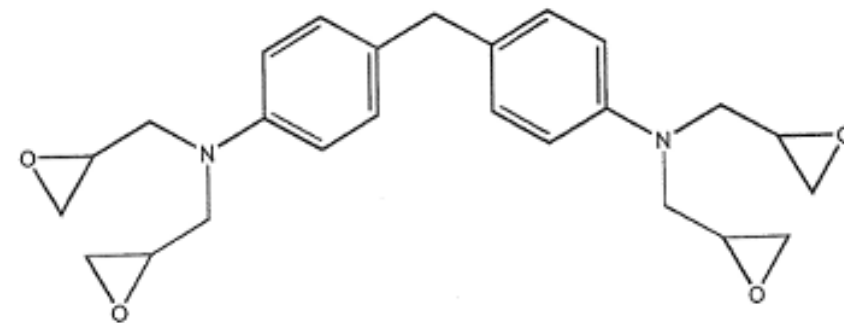


Fig. 4 Chemical structure of tetraglycidyl methylene dianiline (TGMDA)

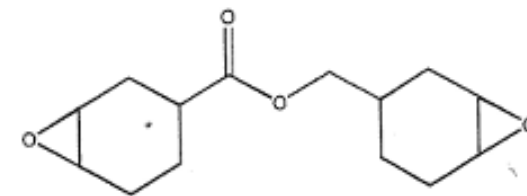
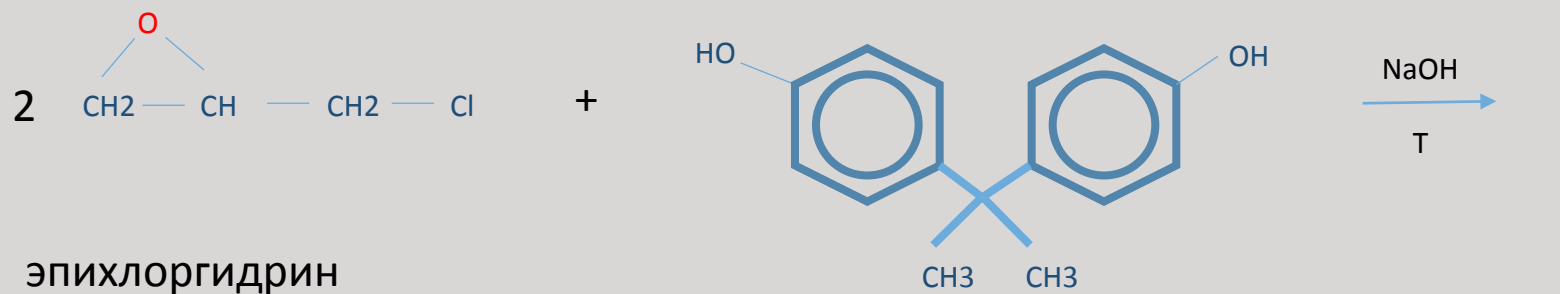


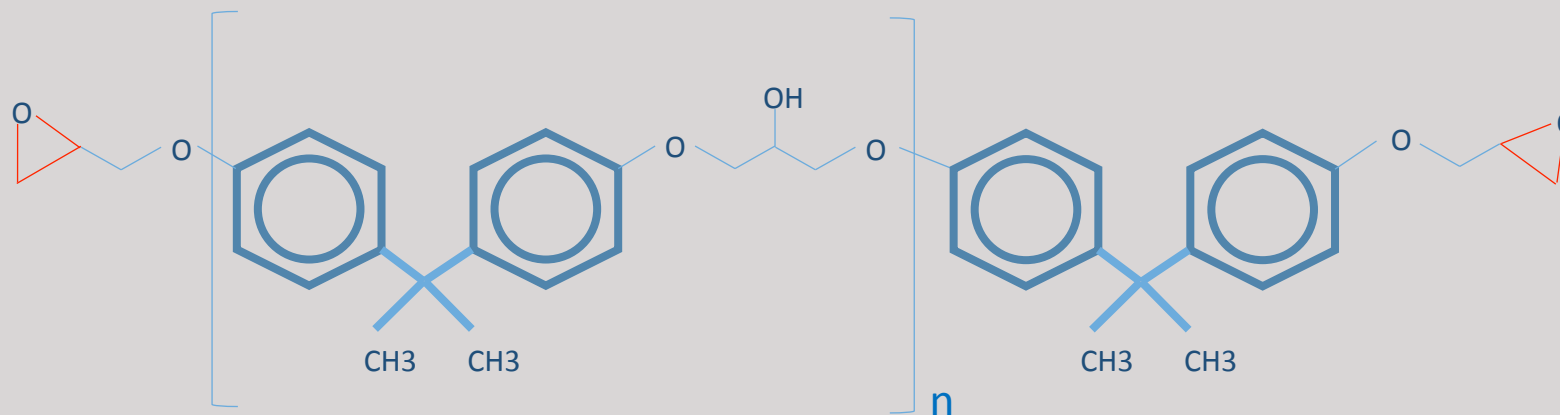
Fig. 5 Chemical structure of a typical cycloaliphatic epoxy resin



СИНТЕЗ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ



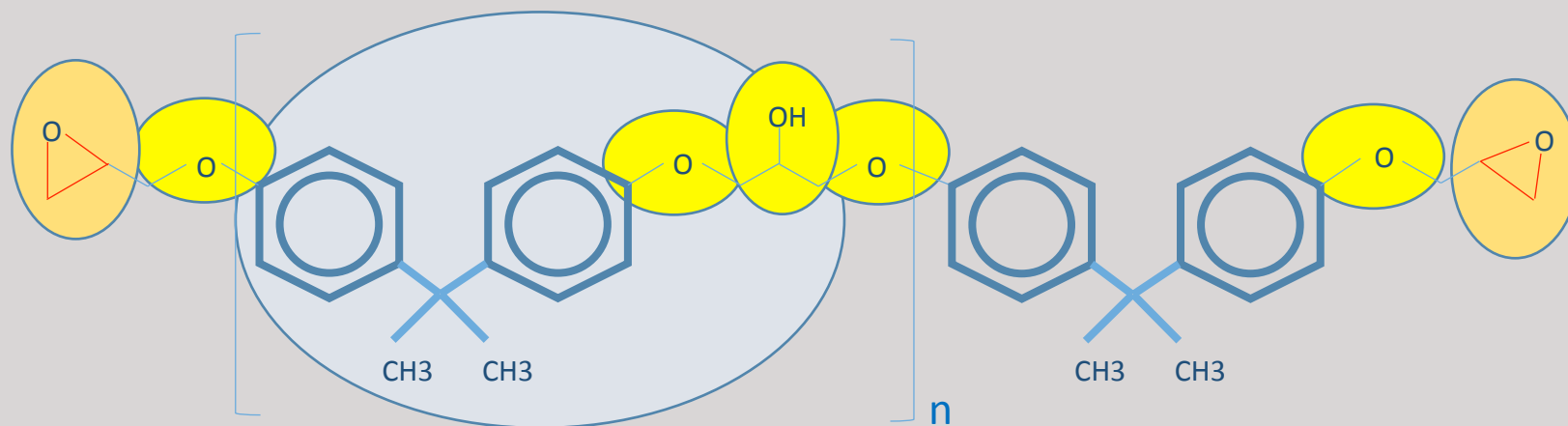
бисфенол А



Эпихлоргидрин-Бисфенол А ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА

СТРУКТУРА ЭПИХЛОРОГИДРИН БИСФЕНОЛ А ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

реакционноспособные эпокси-группы на концах полимерных цепочек



адгезивные свойства эпоксидной смолы обеспечиваются присутствием полярного гидроксила и простых эфирных групп.

основная цепь макромолекулы эпоксида содержит кольцевые структуры, линейные что придает эпоксиду большую прочность, жесткость и термостойкость

отсутствие сложноэфирных групп означает отсутствие гидролиза, что значит отсутствие разрушительного влияния воды.



ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

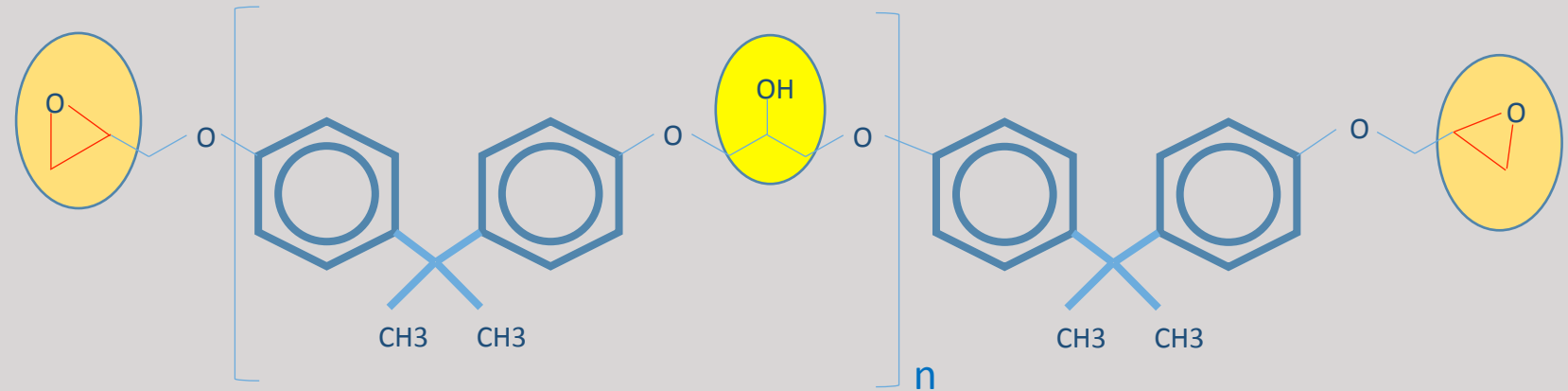
Отверждение **эпоксидной смолы** представляет собой реакцию эпоксидных или гидроксильных групп с отвердителями.

Наиболее распространенными типами отвердителей являются:

- первичные и вторичные полиамины и их смеси
- ангидриды
- полиамиды



ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ



Реакция с эпокси-группой:

-амины

-ангидриды

-на комнатной температуре

-на повышенной температуре

Реакция с гидроксилной группой:

-полиизоцианаты

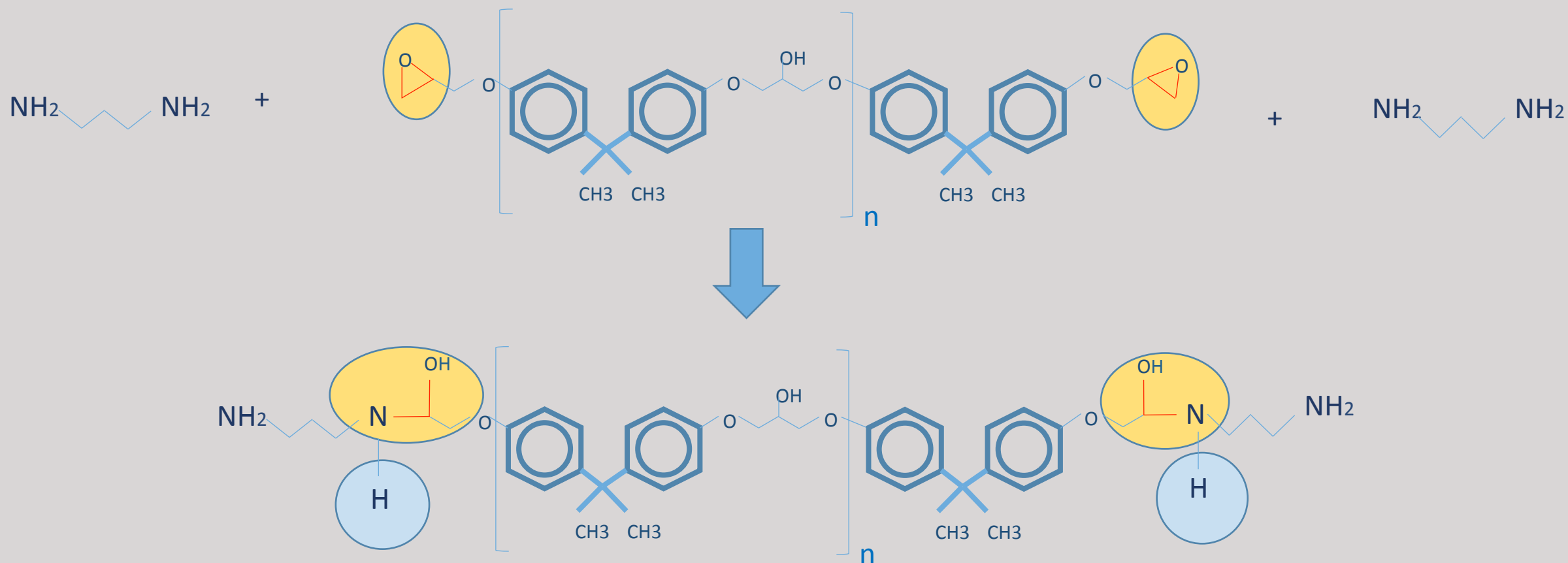
-резолы, амино-формальдегидные смолы

-на комнатной температуре

-на повышенной температуре

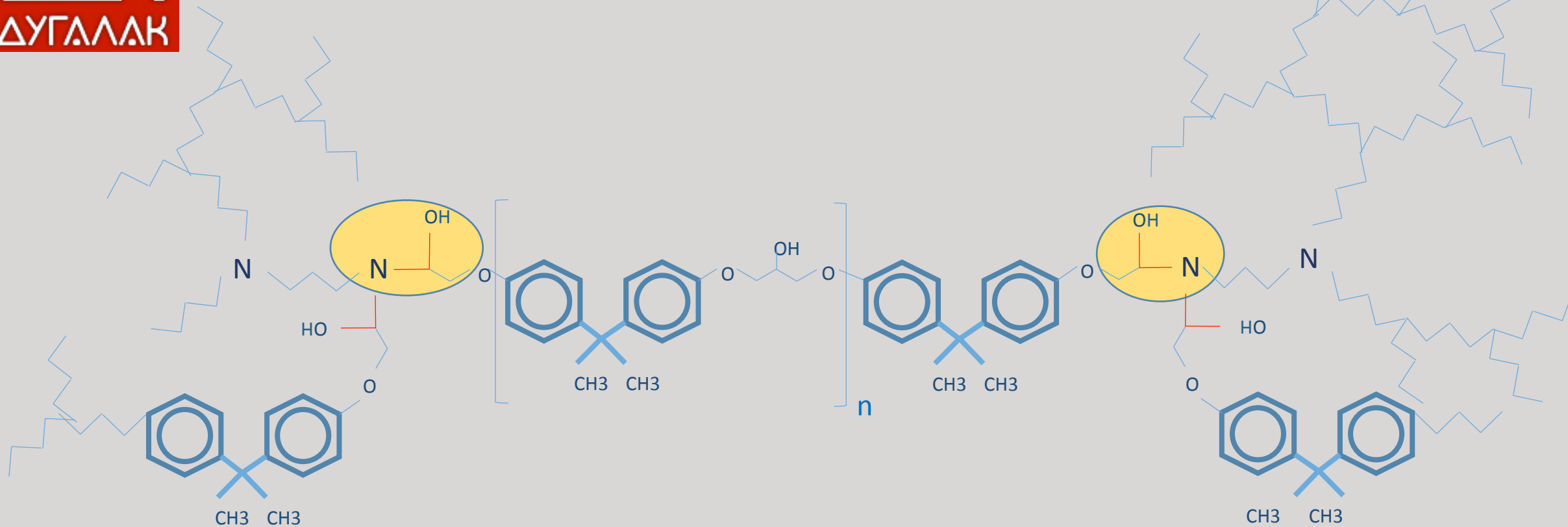


ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ С АМИНО ОТЕРДИТЕЛЕМ





ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ С АМИНО ОТЕРДИТЕЛЕМ

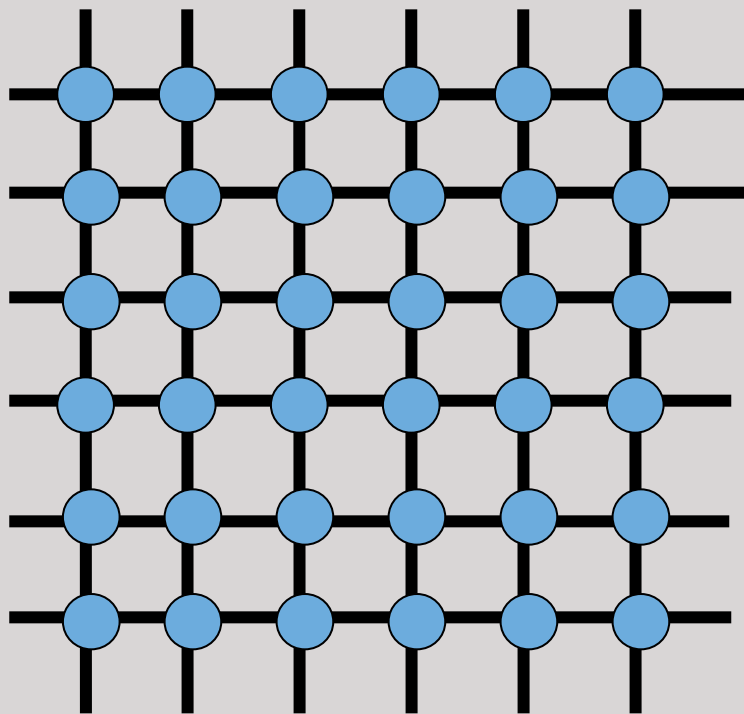




ПЛОТНОСТЬ ОТВЕРЖДЕНИЯ

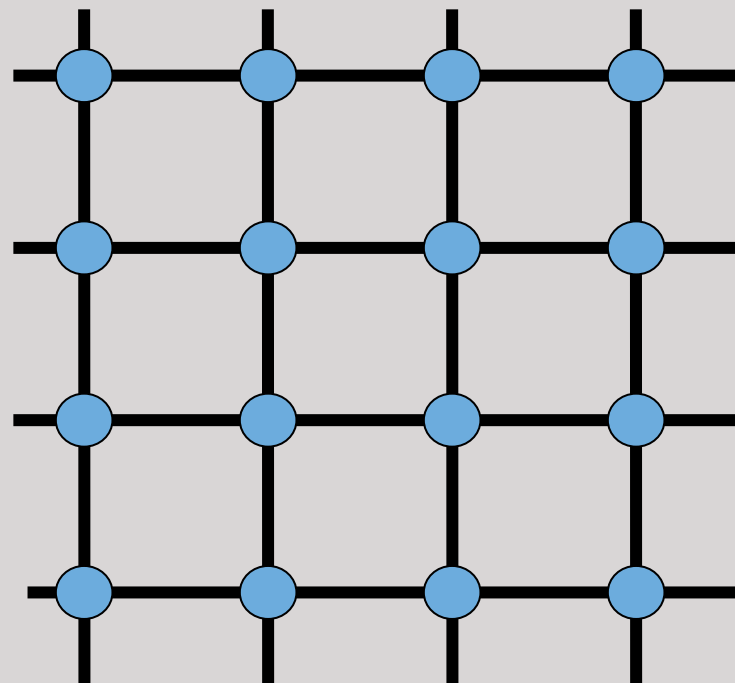
ЖИДКАЯ ЭПОКСИДНАЯ СМОЛЫ

$M_w \sim 380$



ТВЕРДАЯ ЭПОКСИДНАЯ СМОЛЫ

$M_w \sim 1000$





ЭПИХЛОРГИДРИН-БИСФЕНОЛ А ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА

ЖИДКАЯ СМОЛА

ТВЕРДАЯ СМОЛА

Молекулярный вес

370

500

700

1000

EEW



Вязкость



Эластичность



Химстойкость (кислоты)



Химстойкость (растворители)



Отверждение



Pot life





СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

В процессе отверждения продукта **не выделяются летучие вещества.**

Малая усадка до 2% применяются для получения очень точных копий изделий.

Химическая стойкость(органические растворители, кислоты и щелочи)

Адгезия, прочность сцепления эпоксидного полимера не имеет себе равных.

Механическая свойства высокая твердость, прочность на удар и жесткость.





ЭПОКСИВИНИЛЭФИРНЫЕ СМОЛЫ

Эпоксивинилэфирные смолы представляют собой продукты реакции эпокси смол с метакриловой кислотой.



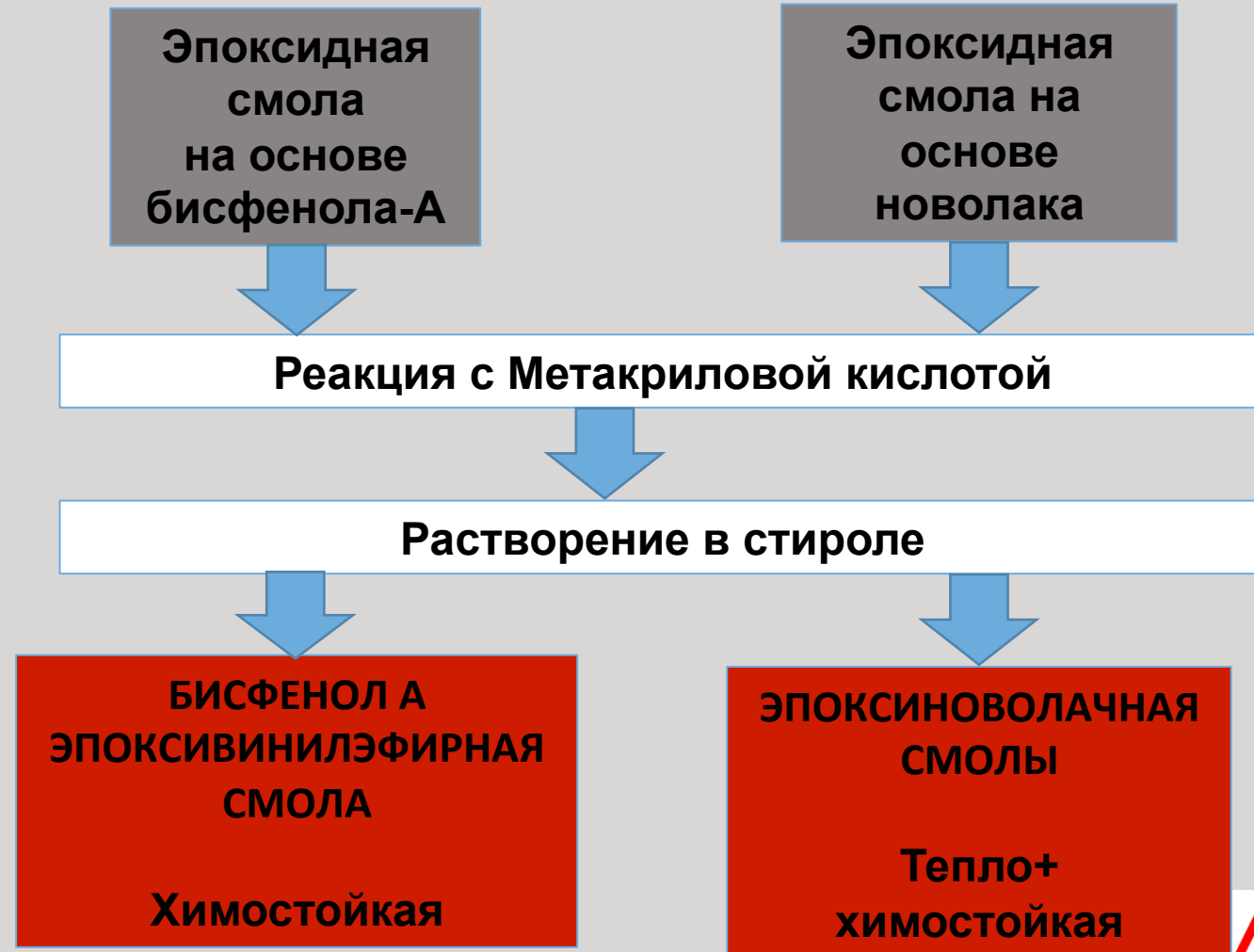
Эпоксивинилэфирные смолы производятся
на основе Эпоксидных смол и Метакриловой кислоты



Растворяются в стироле

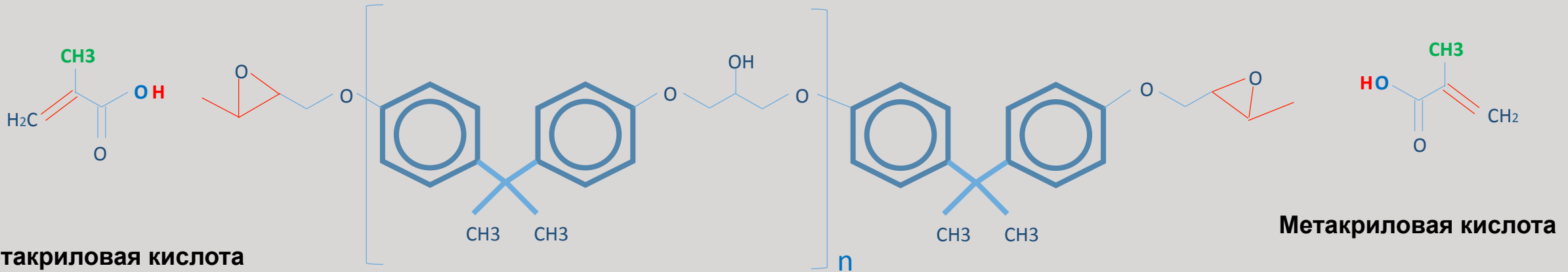


Эпоксивинилэфирные смолы





СИНТЕЗ ЭПОКСИВИНИЛЭФИРНОЙ СМОЛЫ



ЭПОКСИВИНИЛЭФИРНАЯ СМОЛА



СТРУКТУРА БИСФЕНОЛ А ЭПОКСИВИНИЛЭФИРНОЙ СМОЛЫ

стерическая защита

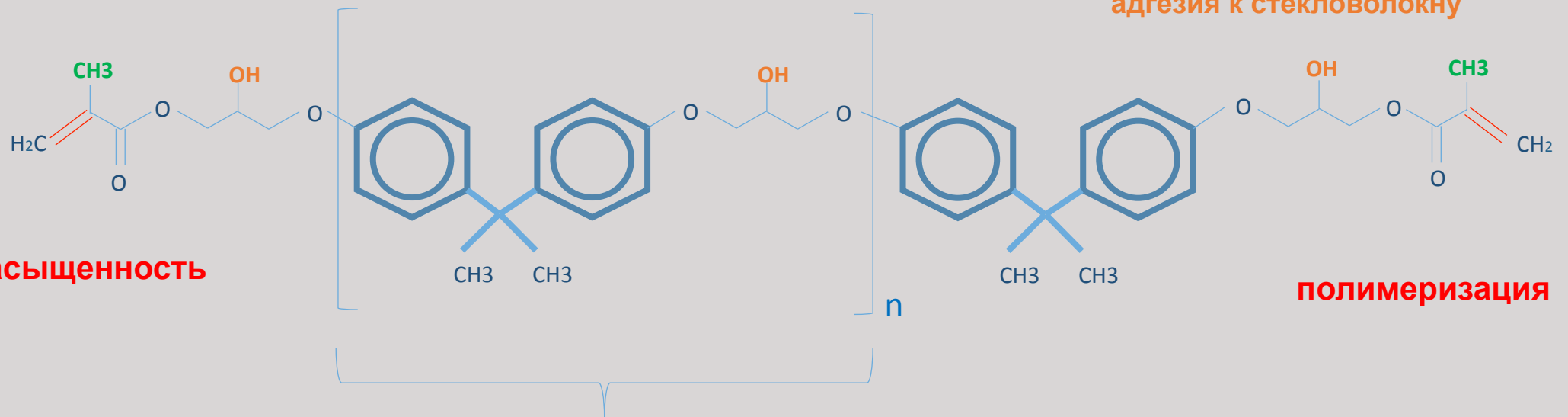
коррозионная
стойкость

гидроксильная группа

хорошее смачивание и
адгезия к стекловолокну

ненасыщенность

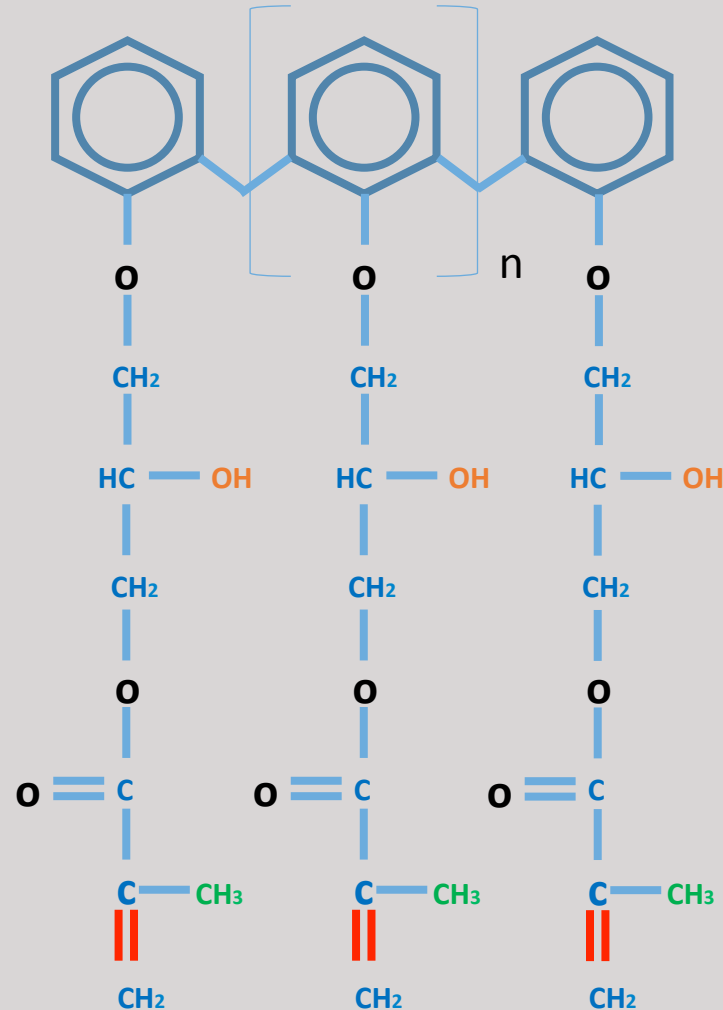
полимеризация



Эпоксидная основа:
Прочность



СТРУКТУРА ЭПОКСИНОВОЛАЧНОЙ СМОЛЫ



гидроксильная группа

хорошее смачивание и адгезия к стеклу

стерическая защита

коррозионная стойкость

ненасыщенность

полимеризация

ВЫСОКАЯ ПЛОТНОСТЬ СШИВКИ:

увеличивает температуру стеклования,
улучшение теплостойкости.
устойчивость к растворителям
высокий HDT



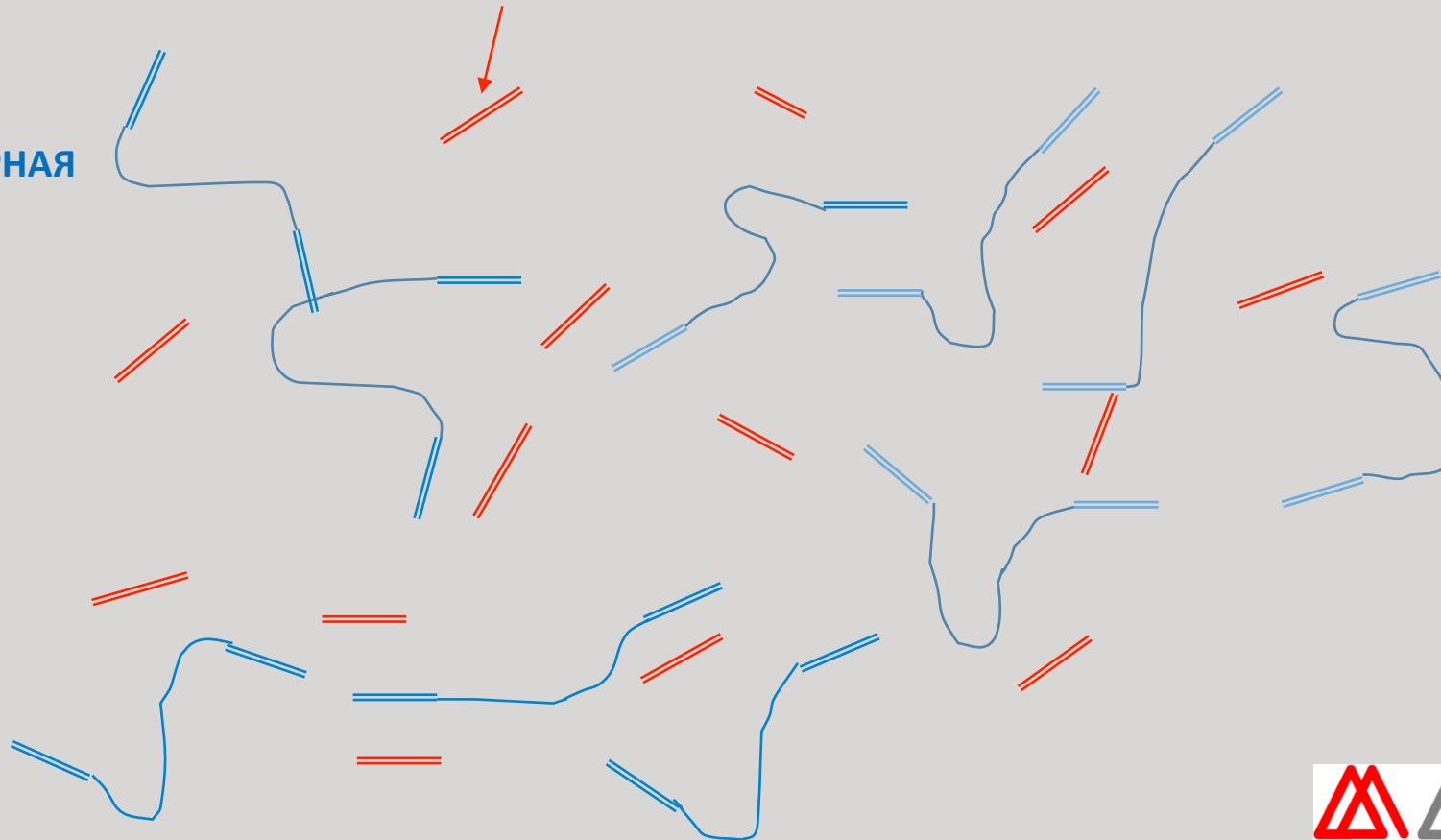


ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИВИНИЛЭФИРНОЙ СМОЛЫ

Реакция отверждения представляет собой радикальную сополимеризацию стирола с реакционноспособными двойными связями **эпоксивинилэфирной смолы**.

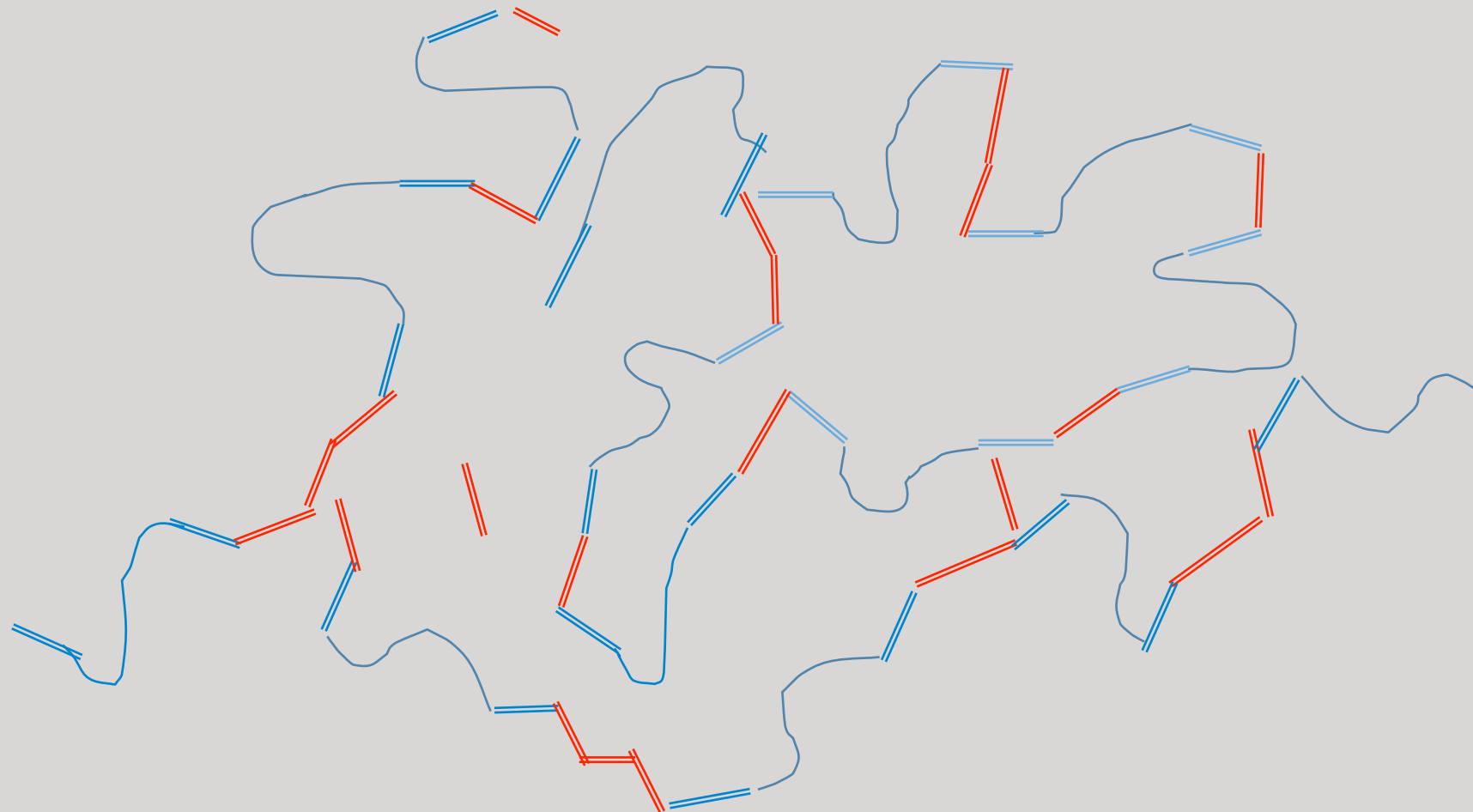
ЭПОКСИВИНИЛЭФИРНАЯ
СМОЛА

СТИРОЛ





ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИВИНИЛЭФИРНОЙ СМОЛЫ





СВОЙСТВА ЭПОКСИВИНИЛЭФИРНЫХ СМОЛ

Свойства

Механическая прочность

Термостойкость



Как у эпоксидных смол

Вязкость

Технологичность

Отверждение



Как у ненасыщенных п/э смол (UP)

Химостойкость



Выше, чем у эпоксидных или UP



СВОЙСТВА ЭПОКСИВИНИЛЭФИРНЫХ СМОЛ

Винилэфирная так же как и ненасыщенная полиэфирная смола содержит двойные связи, они расположены только на концах цепочек поэтому эта смола более прочная и эластичная, чем полиэфирная.

Для достижения максимально возможных показателей механических свойств, винилэфирный ламинат необходимо подвергать пост-отверждению при повышенной температуре, в противном случае его свойства останутся на уровне показателей полиэфирной смолы

Винилэфир характеризуется меньшим содержанием сложноэфирных групп и винильных фрагментов, что повышает устойчивость к гидролизу и уменьшает усадку

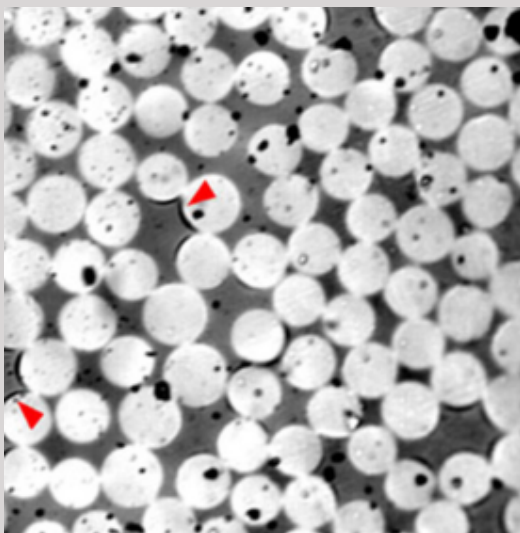


МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКОГО И ФИЗИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ЛАМИНАТА

- Физическое разрушение из-за абсорбции, проникновения, действия растворителей...
- Окисление, при котором атакуются химические связи
- Гидролиз, при котором подвергаются атаке эфирные связи
- Термическое разрушение, включая деполимеризацию
- Комбинации этих и других механизмов



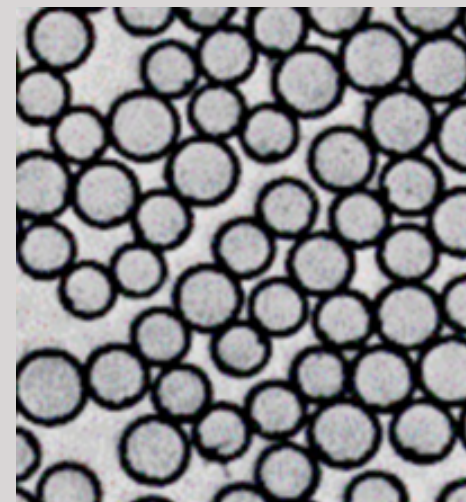
ЛАМИНАТИ ИЗ РАЗНЫХ СМОЛ



ПОЛИЭФИРНАЯ СМОЛА



ЭПОКСИВИНИЛЭФИРНАЯ СМОЛА



ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА



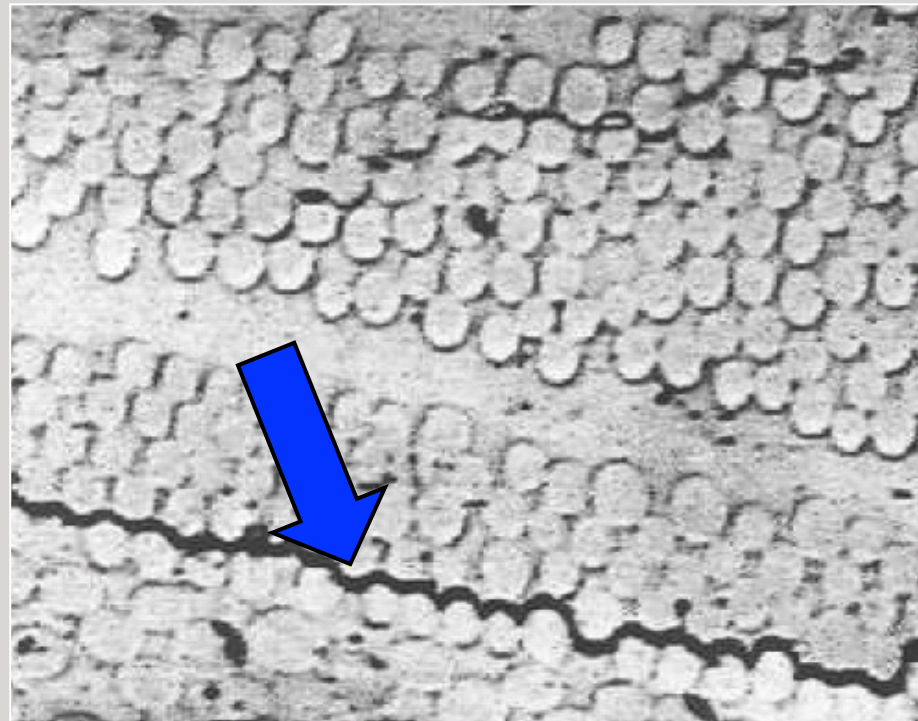
МИКРОТРЕЩИНЫ

СОВМЕСТНОЕ ДЕЙСТВО:

ВПИТЫВАНИЯ ВОДЫ

ФИЗИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ

ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРИ





НАЛИЧИЕ ПУЗЫРЬКОВ В ЛАМИНАТЕ



пузырьки из-за воздействия химикатов



пузырьки из-за воздуха

пузырьки из-за осмотического давления





ДЕЙСТВО ЩОЛАЧЫ НА ЛАМИНАТ ЭПОКСИВИНИЛЭФИРНОЙ СМОЛЫ

БИСФЕНОЛ А ЭПИХЛОРИДРИН СМОЛА

НОВОЛАЧНАЯ СМОЛА





ВЫБОР СМОЛИ

- Химические вещества
- Концентрации (Макс./Мин.)
- Температуры (Рабочие Макс./Мин.)
- Пожаростойкость
- Абразивный износ
- Технология производства



ПАРАМЕТРИ ЗА ВИБОР СМОЛЫ

1. Адгезивные свойства (т.е. способность соединения с усиливающими волокнами)
2. Механические свойства (особенно прочность и жесткость)
3. Объемная усадка.
4. Усталостная прочность и сопротивление микротрещинам
5. Водонепроницаемость и осмотические явления
6. Химстойкость
7. Огнестойкость
8. Технологичность
9. Цена





ОБЪЕМНАЯ УСАДКА.

Полиэфирная и винилэфирная смолы имеют свойство объемной усадки до 7%.

Усадка эпоксидной смолы составляет 2%.



АДГЕЗИВНЫЕ СВОЙСТВА

Полиэфирная смола обладает наихудшими адгезивными свойствами из всех перечисленных типов смол.

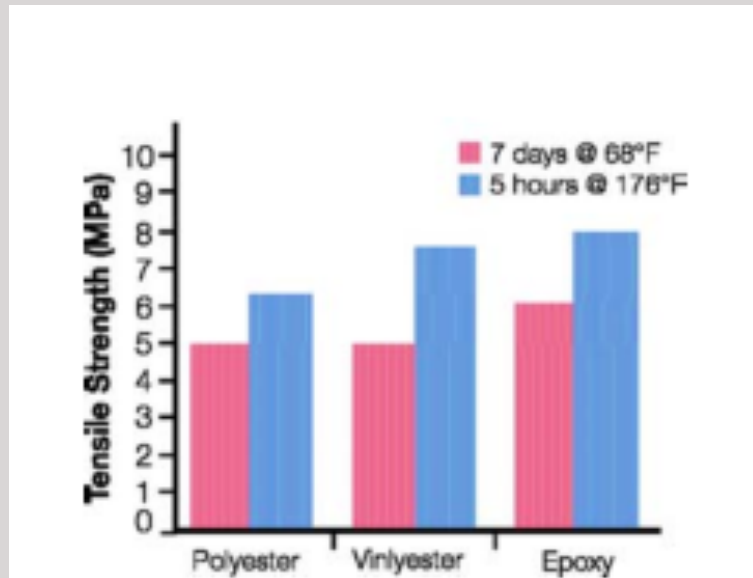
Винилэфирная смола имеет лучшие по сравнению с полиэфиром адгезивные свойства.

Но адгезивные свойства эпоксидной смолы не идут ни в какое сравнение с первыми двумя типами смол.

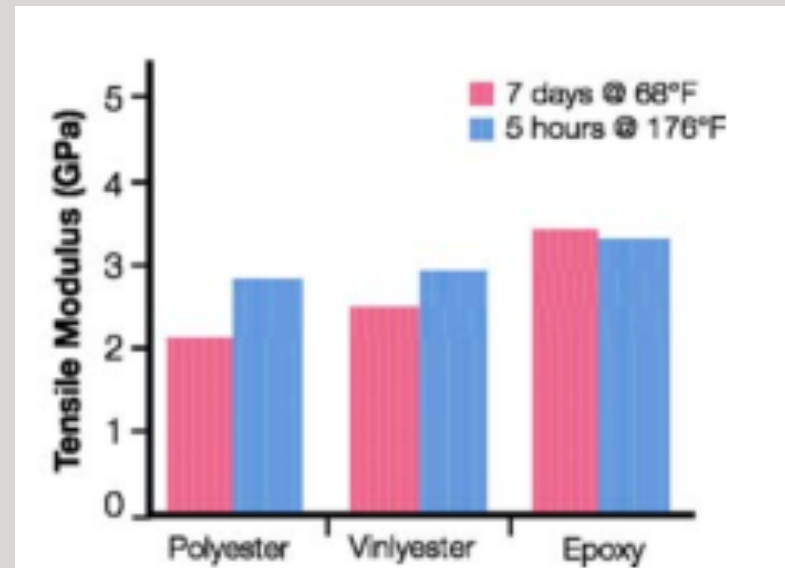


МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Наиважнейшие свойства любой системы- прочность и жесткость.



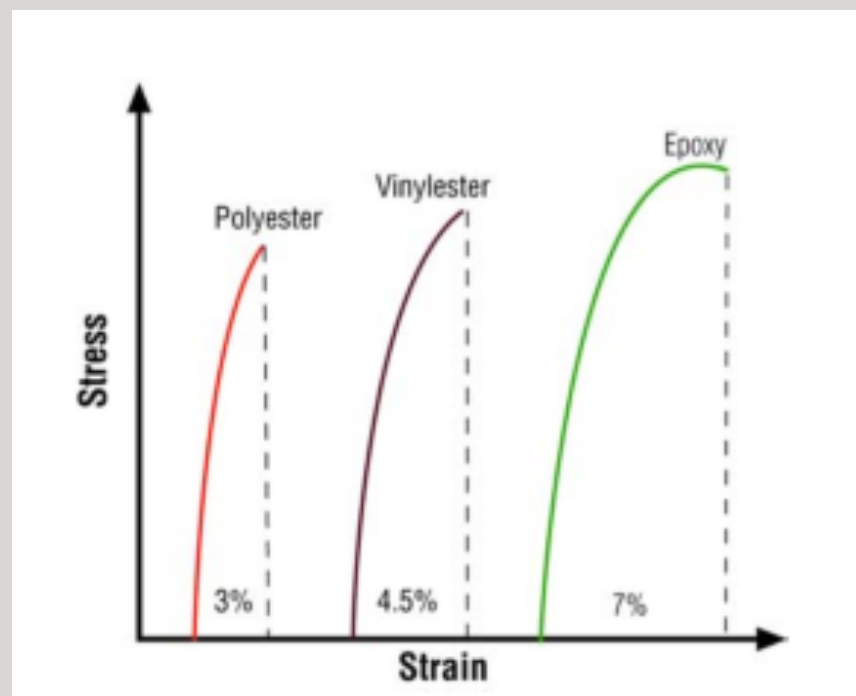
прочность на растяжение



жесткость



МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА



Нагрузка-напряжение



УСТАЛОСТНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ И МИКРОТРЕЩИНЫ.

Эпоксидный ламинат будет демонстрировать гораздо большую усталостную прочность, по сравнению с ламинатами, изготовленными из других смол.

Способность выдерживать циклические нагрузки- одно из основных преимуществ эпоксидов перед полиэфирами.

Это одна из причин, почему в конструкции воздушных и космических аппаратов используется только эпоксидная смола.

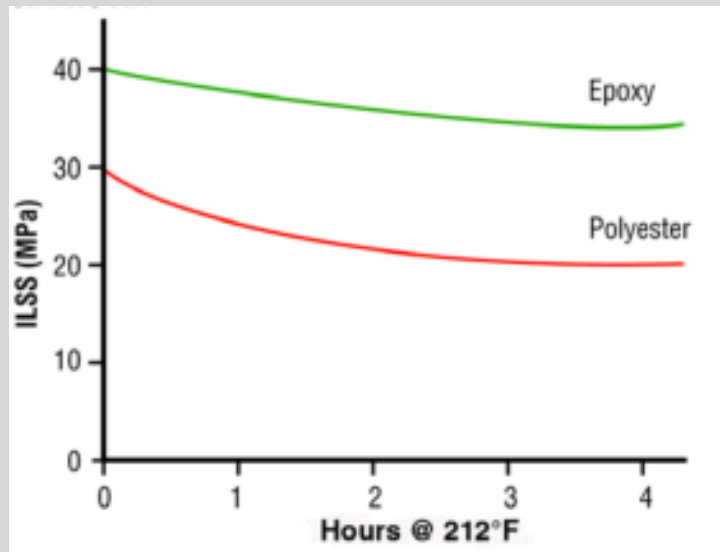


ВОДОНЕПРОНИЦАЕМОСТЬ

Очень важное свойство любой смолы.

Все смолы абсорбируют некоторое количество жидкости.

Абсорбция воды ыведет к постепенному снижению показателей механических свойств.





ХИМСТОЙКОСТЬ





ДУГАЛАК - ЭПОКСИВИНИЛЭФИРНЫЕ СМОЛЫ





ДЕВИНИЛ-910/911

ДЕВИНИЛ-910 – непредускоренная, средней вязкости эпоксидная винилэфирная смола на основе Бисфенол А.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Применяется для производства стеклопластика методом непрерывной и периодической намотки, контактного формования, пултрузии.

Смола обладает:

- Превосходной химической стойкостью к широкому спектру веществ (органические и неорганические кислоты, щелочи, соли, электролиты, спирты, ГСМ) при комнатной и повышенных температурах;
- отличными смачивающими способностями;

Работать со смолой при комнатной температуре, с использованием системы ускоритель-отвердитель (октоат кобальта, диэтилацетамид-МЕКП).





ДЕВИНИЛ 910/911

ХАРАКТЕРИСТИКИ СМОЛ ПРИ ПОСТАВКЕ

Свойства	Ед.изм.	ДЕВИНИЛ 910	ДЕВИНИЛ 911	Метод
1. Внешний вид		Прозрачная жидкость	Прозрачная жидкость	Визуальный
2. Массовая доля нел. веществ	%	55±2	53±2	ГОСТ 17537
3. Динамическая вязкость Брукфильд , 25°С Шп. 2 ск. 50	мПа*с	450-550	250-300	ГОСТ 8420
4. Плотность при тем. 20°	г/см ³	1,1±0,05	1,1±0,05	ГОСТ 18329
5. Время желатинизации, 25°С, 0,2% Со-ост. 6%; 0,1% ДАА 100% , 1,5% МЕКР(50%)	мин.	25-35	25-35	ГОСТ 22181 и п.4.5 ТУ
6. Показатель кислотности	мг КОН/г	Макс. 10,0	Макс. 10,0	DIN53402/90
7. Экзотермический пик	°С	155 - 185	155 - 185	

СВОЙСТВА СМОЛЫ В ОТВЕРЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

Свойства	Ед.изм.	Девинил 910/911
Временное сопротивление	мПа	80
Модуль упругости на растяжение	ГПа	3,4
Удлинение при растяжении на разрыв	%	5
Предел прочности на изгиб	мПа	150
Модуль на изгиб	ГПа	3,8
Твердость по Барколу		42
Теплостойкость при изгибе	°С	100-102
Водопоглощение: 7 дней	мг	35





ДЕВИНИЛ-920

ДЕВИНИЛ-920 – непредускоренная, низкой вязкости, винил эфирная смола на эпоксиноволачной основе.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Применяется для производства стеклопластика методом непрерывной и периодической намотки, контактного формования, вакуумная формовка.

Смола обладает:

- исключительной химстойкостью к широкому ряду веществ (кислоты, щелочи, окисляющие агенты, хлорсодержащие средства, растворители) при комнатной и повышенной температуре;
- отличными смачивающими способностями;
- имеет очень высокую температуру термической деформации (HDT);
- обладает особенной стойкостью к хлорсодержащим средствам, многим растворителям и бензину;





ДЕВИНИЛ 920

ХАРАКТЕРИСТИКИ СМОЛ ПРИ ПОСТАВКЕ

Свойства	Ед.изм.	Показатель	Метод
1. Внешний вид		Прозрачная жидкость	Визуальный
2 Цвет Гарднера		Max7	ASTM D 1544
3. Массовая доля нелетучих веществ	%	36±2	ГОСТ 17537
4. Динамическая вязкость Брукфильд , тем. 25°С Шп. 2 ск. 50	мПа*с	250±50	ГОСТ 8420
5. Плотность при температуре 20°	г/см ³	1,06-1,07	ГОСТ 18329
6. Время желатинизации, 25°С 0,7% Со 3%, 0,1% ДМА 10%, 2% Бутанокс LPT	мин.	12-20	ГОСТ 22181 и п.4.5 ТУ
7. Показатель кислотности	мг КОН/г	Макс. 11,0	DIN53402/90
8. Экзотермический пик	°С	175 - 195	

СВОЙСТВА СМОЛЫ В ОТВЕРЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

Свойства	Ед.изм	Показатель
Временное сопротивление	мПа	75
Модуль упругости на растяжение	гПа	3,5
Удлинение при растяжении на разрыв	%	3
Предел прочности на изгиб	мПа	120
Модуль на изгиб	гПа	3,8
Твердость по Барколу		48
Теплостойкость при изгибе	°С	130-135
Водопоглощение: 7 дней	мг	60



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

150044, г. Ярославль, ул. Полушкина Роща,
16

Тел/Факс: (4852) 73-37-01,
73-37-64, 75-71-09

E-
mail: dugalak@nordnet.ru

