

Tadeusz Hop, Józef Świerczek

OBRÓBKA TERMICZNA I STARZENIE TERMICZNE ZAPRAW EPOKSYDOWYCH

Streszczenie. Zasadniczym celem podjętych badań było określenie szybkości termodestrukcji zapraw epoksydowych utwardzanych na zimno za pomocą trójetylenoczteroaminy lub poliaminoamidu. Aby podczas przyspieszonego badania starzenia (trwającego 168 godzin) mogły ujawnić się skutki termoutleniania, trzeba było zrealizować uprzednio możliwie pełne utwardzenie próbek, do czego posłużyło skutecznie nagrzewanie wstępne w temperaturze 180-200°C przez 8-96 godzin. Obróbka cieplna w temperaturze 150°C przez 4 lub 8 h przyspieszała zdecydowanie proces utwardzania lecz nie zamykała go całkowicie. Stwierdzono, że zaprawa epoksydowo-aminowa nie ulega praktycznie termodestrukcji. Zaprawa epoksydowo-amidowa okazała się bardziej niejednorodną i mniej odporną na starzenie termiczne.

1. Cel badań

Opisywane badania miały na celu:

- określenie wpływu obróbki termicznej na wytrzymałość, odkształcalność i twardość zaprawy epoksydowej,
- sprawdzenie możliwości oceny trwałości zaprawy epoksydowej na podstawie przebiegu procesu przyspieszonego starzenia termicznego,
- ocenę trwałości zaprawy epoksydowej.

2. Charakterystyka procesu utwardzania żywic i zapraw epoksydowych

Zasadniczymi składnikami zaprawy epoksydowej są: żywica, utwardzacz i wypełniacz. Utwardzacz dobiera się w zależności od rodzaju żywicy oraz warunków przygotowywania i użytkowania zaprawy. Jeśli używana jest żywica dianowa (np. Epidian 5) i przygotowanie zaprawy odbywa się w normalnej temperaturze, to najbardziej rozpowszechnionymi utwardzaczami są poliaminy alifatyczne, np. trójetylenoczteroamina, znana w kraju pod symbolem Z-1 lub poliaminoamidy (produkty polikondensacji dimeryzowanych nienasyconych kwasów tłuszczowych z poliaminami). Z grupy poliaminoamidów najbardziej znany jest u nas utwardzacz PAC. Do utwardzania dianowych żywic epoksydowych w temperaturze podwyższonej stosuje się: bezwodniki kwasów organicznych, aminy aromatyczne i amidy kwasowe. Najczęściej korzysta się z bezwodników kwasowych, które reagują zarówno z grupami epoksydowymi jak i wo-

dotlenowymi żywicy, dzięki czemu zwiększa się gęstość jej sieciowania i poprawia odporność cieplna tworzywa epoksydowego.

Chemiczne działanie poliamin alifatycznych i poliaminoamidów polega na reakcji zawartych w nich czynnych atomów wodoru z grupami epoksydowymi znajdującymi się w żywicy.

Proces utwardzania żywicy rozpoczyna się bezpośrednio po zmieszaniu trzech wymienionych składników zaprawy, zaś jego efektem jest stosunkowo szybka utrata urabialności mieszaniny i jej przemiana w sztuczny kamień. W samej żywicy zachodzą pod wpływem utwardzacza następujące zmiany: wzrost lepkości, łączenie się niewielkich początkowo cząsteczek w makrocząsteczki rozgałęzione, ale jeszcze nie usieciowane, przekształcenie w żel i początek sieciowania przestrzennego, dalsze łączenie się rozgałęzionych i częściowo usieciowanych makrocząsteczek, wzrost gęstości usieciowania, przekształcenie się żelu w ciało elastyczne podobne do gumy a następnie w ciało twarde, szkliste i nietopliwe.

Przy normalnej temperaturze przebieg naszkicowanego procesu sieciowania żywicy jest najintensywniejszy w ciągu pierwszej doby. Po jej upływie wytrzymałość zaprawy na ściskanie (R_{c1}) osiąga 40-80% analogicznej wytrzymałości 28-dobowej (R_{c28}). Wytrzymałość trójdobowa zaprawy epoksydowej wynosi ponad $0,85 R_{c28}$ (tabl. 1 i 2), zaś R_{c7} przekracza na ogół wartość $0,9 R_{c28}$. Po czterech tygodniach sieciowanie żywicy i narastanie wytrzymałości zaprawy nie jest jeszcze całkowicie zakończone. Dalsze przyrosty wytrzymałości stwierdzano po upływie sześciu miesięcy, roku i dłuższych nawet okresów czasu.

Sieciowanie żywicy epoksydowej w podwyższonej temperaturze (na gorąco) trwa od kilku minut do kilkunastu godzin, nie dłużej na ogół niż jedną dobę. Temperatura sieciowania zależy od zastosowanego utwardzacza i może wynosić od 100 do 200°C. Przy stosowaniu bezwodnika kwasu organicznego potrzebna jest temperatura 150-180°C. Wprowadzenie do układu żywica-bezwodnik aminy trzeciorzędowej (jako katalizatora) pozwala obniżyć temperaturę do około 110°C i skrócić znacznie czas utwardzania.

Stwierdzono, że dla tworzyw epoksydowych otrzymywanych przy użyciu poliamin alifatycznych i poliaminoamidów korzystne jest tzw. dotwardzanie, polegające na poddaniu kamieniejącej już - w wyniku reakcji chemicznych - masy działaniu podwyższonej temperatury nie przekraczającej na ogół 60°C. Taka obróbka przyspiesza i pogłębia proces sieciowania żywicy, tzn. zwiększa ilość grup funkcyjnych, reagujących z utwardzaczem. Dla zapraw epoksydowych nie ustalono jeszcze optymalnych parametrów dotwardzania. Nie wiadomo również przy jakiej temperaturze i po jakim czasie następuje całkowita stabilizacja cech zaprawy.

Aby utwardzać masy epoksydowe (kleje, kity, zaprawy itp.) na gorąco lub dotwardzać w podwyższonej temperaturze, trzeba dysponować odpowiednim źródłem energii i odpowiednimi urządzeniami. Stosując te masy w obiektach budowlanych trudno jest osiągnąć i utrzymać odpowiednią temperaturę, wobec

czego przy utwardzaniu dominuje działanie chemiczne. Mimo braku dopływu energii z zewnątrz utwardzanie na zimno nie odbywa się w stałej temperaturze, gdyż reakcja żywicy epoksydowej z poliaminami i poliaminoamidami jest procesem egzotermicznym. Szczególnie intensywne wydzielanie ciepła towarzyszy utwardzaniu poliaminami. W przypadku zaprawy epoksydowej ciepło to jest pochłaniane częściowo przez wypełniacz, odbierane przez formę, deskowanie lub przyległy materiał konstrukcyjny, względnie wypromieniowywane do otoczenia. Trudno w tej sytuacji ująć wpływ energii cieplnej na dalszy przebieg procesu utwardzania.

3. Starzenie termiczne tworzyw epoksydowych

Przy długotrwałym działaniu temperatur z przedziału 100-300°C zachodzą w tworzywach epoksydowych (podobnie jak w innych organicznych materiałach polimerowych) zmiany struktury i właściwości określane mianem starzenia termicznego. Istotą tych zmian jest destrukcja utwardzonej żywicy epoksydowej pod wpływem tlenu. Ma ona charakter autokatalityczny, a polega głównie na powstawaniu oraz rozpadzie nadtlenuków, czemu towarzyszą takie zjawiska, jak: odrywanie i izomeryzacja grup epoksydowych, dehydratacja, destrukcja nienasyconych estrów, zniekształcenie rozgałęzień i zmiany w usieciowaniu [1].

Zauważalne termoutlenianie żywic utwardzanych poliaminami alifatycznymi zaczyna się przy 150°C. W tym przypadku powstaje szczególnie dużo grup nadtlenukowych. Przy utwardzaniu aminami aromatycznymi lub bezwodnikiem kwasu maleinowego termodestrukcja zaczyna się odpowiednio przy 180 i 200°C. W próżni proces termoutleniania jest zauważalny dopiero po przekroczeniu temperatury 290°C. Jeśli nagrzewanie jest długotrwałe, to destrukcja może zacząć się przy temperaturach niższych od tutaj podanych.

Starzenie termiczne objawia się wydzielaniem składników lotnych tworzywa, skurczem, spadkiem wytrzymałości i odporności cieplnej, zmianami modułu sprężystości, właściwości dielektrycznych oraz innych cech.

Jeśli proces tężenia zaprawy epoksydowej nie jest definitywnie zakończony, to przy podwyższonej temperaturze występują równoległe dwa zjawiska: dotwardzanie, czyli dalsze sieciowanie żywicy i termoutlenianie. Z powodu stosunkowo dużej szczelności zaprawy termoutlenianiu podlega tylko bardzo cienka jej warstewka powierzchniowa, wobec czego w początkowym stadium działania podwyższonej temperatury badania próbek wykazują poprawę, a nie pogorszenie właściwości tworzywa. Aby wyraźniej mogły wystąpić objawy starzenia, w ograniczonym z powodów technicznych okresie badania, trzeba było poddać próbki (przewidziane do termoutleniania) takiej obróbce cieplnej, która spowodowałaby możliwie pełne usieciowanie żywicy i zamknęła praktycznie proces tężenia zaprawy epoksydowej.

4. Metodyka i realizacja badań

4.1. Metodyka badań

Do nagrzewania próbek użyto komór ciepła z automatyczną termoregulacją w których temperatura mogła dochodzić do 250°C.

W oparciu o literaturę i wcześniejsze badania własne ustalono początkowo następujące parametry obróbki cieplnej: temperatura 150°C, czas nagrzewania - 4 i 8 h, wiek zaprawy przy rozpoczęciu nagrzewania - 1, 3, 7, 14 i 28 dob. Okazało się jednak, że obróbka w takiej temperaturze nie zamyka procesu tężenia zaprawy nawet w wieku czterech tygodni. Następne serie próbek poddawano wobec tego obróbce cieplnej już tylko po czterech tygodniach, a charakteryzowała się ona następującymi wartościami temperatury i czasu nagrzewania: 180°C - 48 h, 190°C - 96 h, 200°C - 8 h.

Za podstawę oceny wpływu obróbki cieplnej i skutków starzenia termicznego przyjęto oznaczanie wytrzymałości na ściskanie (R_c) i na rozciąganie przy zginaniu (R_g) próbek 4 x 4 x 16 cm nie nagrzewanych i nagrzewanych. Dodatkowo przewidziano ważenie próbek, pomiar czasu przejścia fali ultradźwiękowej i oznaczanie twardości, co zostanie wykorzystane w innych publikacjach.

Intensywność termodestrukcji można oceniać za pomocą wzoru Arrheniusa:

$$k = a \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1)$$

w którym:

- k - stała szybkości reakcji,
- a - stała charakterystyczna dla danej reakcji (odpowiadająca w przybliżeniu częstości drgań cząsteczek w procesie cieplnym),
- E - energia aktywacji procesu destrukcji (zależna od stopnia usieciowania żywicy epoksydowej i wynosząca 28-51 kcal/mol),
- R - stała gazowa,
- T - temperatura w skali bezwzględnej.

Przytoczony wzór daje się przekształcić do postaci:

$$\lg t = \lg \frac{1}{k} = \frac{E}{2,3 RT} - \lg a, \quad (2)$$

korzystniejszej przy zastosowaniach praktycznych [2]. Litera t oznacza czas, w którym następuje określona zmiana rozpatrywanej cechy tworzywa.

Podstawiając do (2)

$$\lg t = y, \quad \frac{10^3}{T} = x, \quad \frac{E \cdot 10^{-2}}{2,3 R} = b, \quad \lg a = c,$$

otrzymamy

$$y = bx - c, \quad (3)$$

a więc równanie kierunkowe prostej, które umożliwi ocenę trwałości tworzywa narażonego na termoutlenianie. Chcąc otrzymać prostą (3) doświadczalnie, trzeba znaleźć współrzędne co najmniej dwóch leżących na niej punktów, a więc dwie pary wartości x_1, y_1 oraz x_2, y_2 . Znając te wartości można skorzystać z równania

$$\frac{y - y_1}{y_2 - y_1} = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}, \quad (4)$$

które łatwo da się doprowadzić do postaci (3).

Dla uzyskania wymienionych współrzędnych potrzebne są badania polegające na nagrzewaniu co najmniej dwu serii próbek w komorach ciepła i dokonywaniu w ustalonych odstępach czasu oznaczeń wytrzymałości. Na podstawie takich badań można wykreślić krzywe starzenia termicznego ilustrujące zależność wytrzymałości zaprawy od temperatury i czasu nagrzewania, czyli funkcję $Q = f(T, t)$. Litera Q oznacza stosunek wytrzymałości początkowej R_0 (osiągniętej przez zaprawę w danym wieku i po odpowiedniej obróbce cieplnej) do wytrzymałości R_t , jaką zachowała zaprawa po działaniu temperatury T przez czas t . Przecinając krzywe starzenia termicznego prostą $Q = Q_d$ równoległą do osi t otrzymamy punkty, którym odpowiadają wartości T_1, t_1 i T_2, t_2 oraz poszukiwane współrzędne $x_1 = 10^3/T_1$, $y_1 = \lg t_1$ i $x_2 = 10^3/T_2$, $y_2 = \lg t_2$. Wielkość Q_d odpowiada dopuszczalnemu stopniowi termostrukcji i może wynosić np. 0,95.

W celu uzyskania pewniejszych danych do zbudowania równań (4) i (2), zapewnienia możliwości kontroli wyników i zabezpieczenia się przed awariami komór cieplnych należałoby przygotować i badać nie dwie, lecz cztery do pięciu serii próbek.

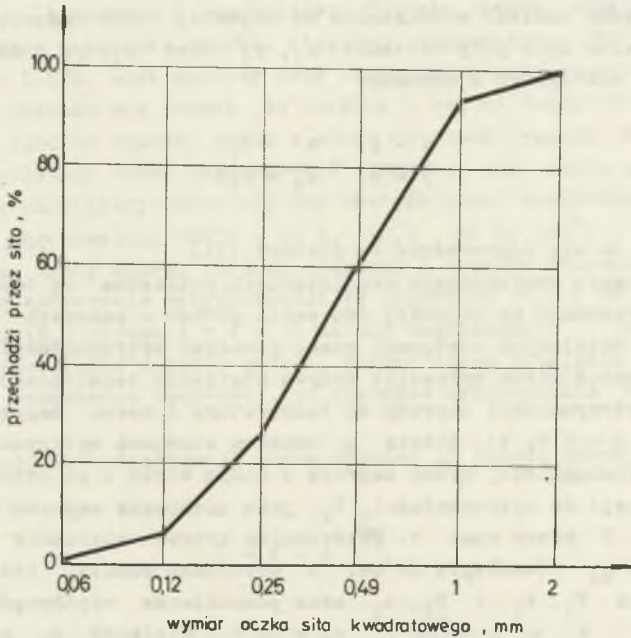
4.2. Realizacja badań

Badaniami objęto dwa rodzaje zaprawy epoksydowej - z utwardzaczem w postaci trójetylenoczeroaminy (rodzaj Z) i z utwardzaczem poliaminamidowym (rodzaj P), a ich receptury (w częściach ciężarowych) przedstawiały się następująco:

zaprawa Z (serie próbek o symbolach ZT, ZD i ZS):	
żywica Epidian 5	24,
utwardzacz Z-1	2,4,
piasek 0-2 mm	100,
zaprawa P (serie próbek o symbolach PT, PD i PS):	
żywica Epidian 5	15,

utwardzacz PAC 15,
 piasek 0-2 mm 100.

Piasek o uziarnieniu według krzywej przesiewu pokazanej na rysunku 1 był przed użyciem suszony w temperaturze 105°C przez jedną dobę.



Rys. 1. Krzywa przesiewu piasku 0-2 mm

Próbki wykonywano w formach stalowych smarowanych białą pastą podłogową, które zapełniano zaprawą, warstwowo zagęszczając każdą z dwu warstw prętём stalowym o średnicy 20 mm. Rozformowanie próbek następowało po upływie jednej doby. W okresie od rozformowania do rozpoczęcia badań przechowywano próbki w klimacie normalnym bez żadnych zabiegów pielęgnacyjnych.

Do badań nad wpływem obróbki termicznej na wytrzymałość, odkształcalność i twardość zaprawy epoksydowej przygotowano dwie serie beleczek 4 x 4 x 16 cm, liczące po 45 sztuk. Próbki nagrzewane studzono przed dokonaniem pomiarów i oznaczeń do temperatury otoczenia. Kolejność czynności badawczych dla poszczególnych trójek próbek była następująca: ważenie, pomiar czasu przejścia fali ultradźwiękowej (za pomocą betonoskopu), oznaczenie twardości wg Brinella, oznaczenie wytrzymałości R_g i R_c . Terminy badań, parametry nagrzewania oraz wyniki pomiarów i oznaczeń podano w tablicach 1 i 2.

Tablica 1

Wpływ obróbki cieplnej na podstawowe własności zaprawy epoksydowej z utwardzaczem Z-1 (seria próbek ZT)

Wiek próbek (dni)	Czas na- grzewania w temp. 150°C h	Masa obję- tościowa ρ/cm^3	Czas przejścia fali ultra- dźwiękowej μs	Dynamiczny moduł sprę- żystości ¹⁾ $E_d \cdot 10^{-3}$ kg/cm^2	Twardość HB kg/mm^2	Wytrzymałość w kg/cm^2	
						R _g	R _c
1	-	1,99	46,17	244	26,20	128,4	740,0
	4	1,99	46,87	237	34,83	401,3	1110,0
	8	1,97	46,73	237	30,10	421,0	1122,0
3	-	1,97	46,07	242	27,73	205,3	805,7
	4	1,96	46,00	242	36,90	431,3	1114,3
	8	1,92	45,73	240	38,73	423,3	1112,7
7	-	1,98	45,00	255	28,48	207,7	765,3
	4	2,00	45,83	249	36,70	423,7	1230,0
	8	2,00	46,00	247	36,43	456,0	1226,7
14	-	2,03	45,00	262	28,57	227,3	884,0
	4	1,98	44,87	257	33,70	422,0	1048,0
	8	1,96	44,67	256	33,73	411,7	1072,0
28	-	1,97	48,57	219	27,10	268,0	925,3
	4	1,97	47,17	213	32,23	376,1	1074,7
	8	1,96	47,93	223	32,13	358,0	1082,7

1) Obliczamy ze wzoru $E_d = v^2 \rho$, gdzie: v - prędkość fali ultradźwiękowej cm/s,

ρ - gęstość zaprawy kg/cm^3 .

Tablica 2

Wpływ obróbki cieplnej na podstawowe własności zaprawy epoksydowej z utwardzaczem PAC (seria próbek Pt)

Wiek próbek (dni)	Czas nagrzewania w temp. 150°C h	Masa objętościowa g/cm ³	Czas przejścia fali ultradźwiękowej μs	Dynamiczny moduł sprężystości E _d · 10 ⁻³ kg/cm ²	Twardość HB	Wytrzymałość w kg/cm ²	
						R _g	R _c
1	-	1,860	60,00	135	-	221,0 ²⁾	369,0 ²⁾
	4	1,875	55,83	157	20,43	416,8	950,0
	8	1,885	56,83	152	23,00	385,5	983,3
3	-	1,868	54,77	163	17,53	296,8	763,3
	4	1,889	54,77	165	22,70	445,0	966,0
	8	1,880	54,83	164	24,07	429,3	948,0
7	-	1,870	54,00	168	21,30	298,0	794,0
	4	1,868	55,27	160	25,73	404,0	938,7
	8	1,868	54,97	162	23,23	409,7	931,3
14	-	1,850	54,17	164	20,63	326,7	777,3
	4	1,860	54,93	161	24,93	424,7	926,7
	8	1,860	55,33	159	23,23	416,7	942,0
28	-	1,870	53,23 ³⁾	172	21,23	314,3	860,7
	4	1,865	54,13	166	23,47	414,3	1009,3
	8	1,866	54,50	164	23,80	447,0	1013,3

2) Średnia z 2 próbek, gdyż jedna nie uległa złamaniu, lecz silnemu ugięciu.

3) Do pomiaru czasu przejścia fali ultradźwiękowej użyto innego betonu niż w poprzednich badaniach.

Przyspieszonym badaniom starzenia termicznego poddano cztery serie beleczek 4 x 4 x 16 cm, liczące po 45 sztuk. Badania te rozpoczynano po 27 lub 28 dobach, określając wytrzymałość R_g i R_c , moduł E_d , gęstość oraz twardość trzech lub sześciu próbek nie nagrzewanych, po czym poddawano resztę próbek z danej serii obróbce cieplnej. Poszczególnym seriom przyporządkowane były następujące parametry obróbki: PD (180°, 48 h), ZD (190°C, 96 h), PS i ZS (200°C, 8 h). Po zakończeniu obróbki określano wymienione cechy dalszych sześciu lub trzech próbek w celu sprawdzenia jej efektywności. Pozostałe 36 próbek dzielono na 4 grupy i każdą z nich nagrzewano w innej temperaturze. Dysponowano dwiema komorami ciepła, można było więc nagrzewać jednocześnie dwie dziewiątki próbek. Po 48, 96 i 168 godzinach wyjmowano z komory ciepła trójki belek, studzono je, po czym określano wybrane ich cechy (wytrzymałość R_g i R_c oraz dodatkowo moduł E_d , twardość i gęstość). Znajomość wartości R_g i R_c pozwoliła wykreślić krzywe starzenia termicznego, odpowiadające danym temperaturom nagrzewania rys. 2 i 3 oraz 6 i 7). Po każdorazowym przecięciu tych krzywych prostą $q = R_t \cdot R_0^{-1} = 0,95$ (w punktach A, B, ...) otrzymano pary wartości $t_A - T_A$, $t_B - T_B$, ... stanowiące podstawę obliczenia współrzędnych punktów A', B', ... (tabl. 3 i 4) a następnie sporządzenia wykresów szybkości termodestrukcji (rys. 4 i 5 oraz 8 i 9).

5. Efekty obróbki termicznej

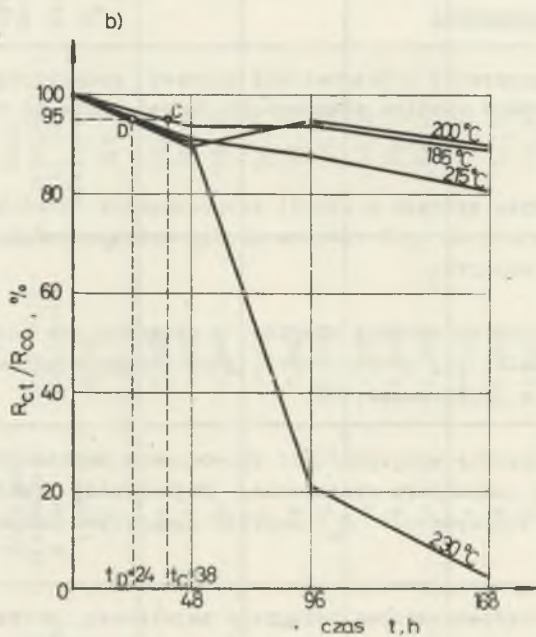
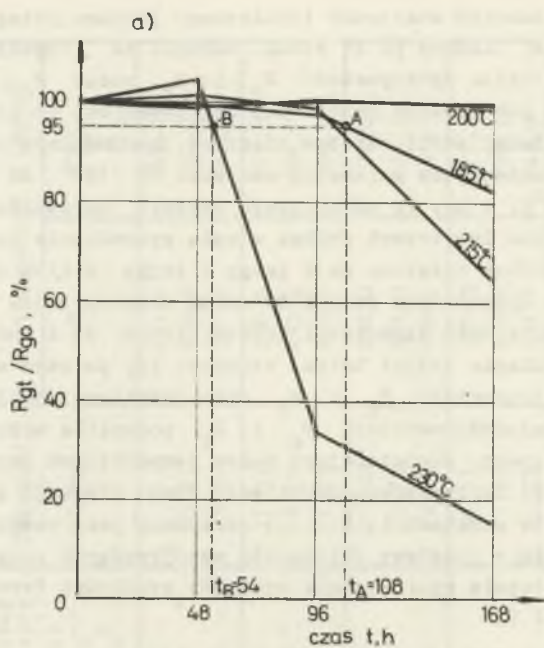
5.1. Największe przyrosty wytrzymałości zaprawy epoksydowej (od 74 do 228%) powodowała obróbka cieplna dokonana po jednej dobie od chwili zmieszania składników.

5.2. Im starsza była zaprawa w chwili rozpoczynania obróbki cieplnej, tym mniejsza stawała się na ogół różnica między wytrzymałością próbek nie nagrzewanych i nagrzewanych.

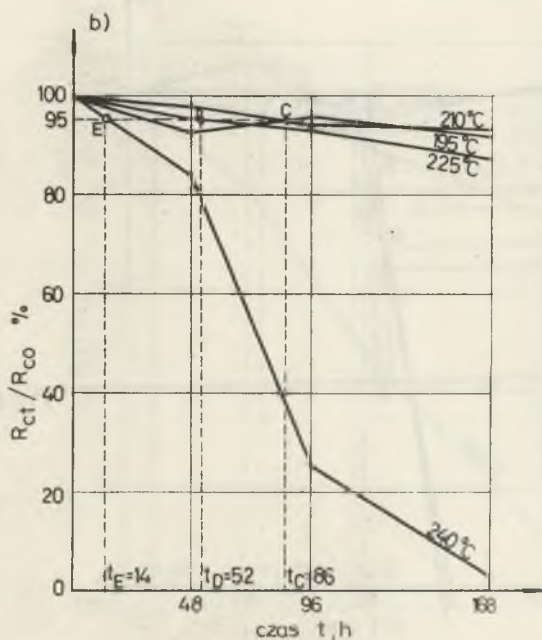
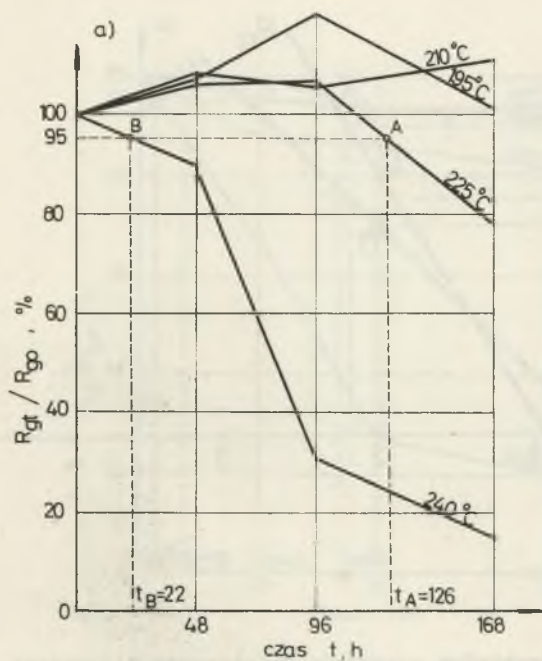
5.3. Przedłużenie czasu obróbki cieplnej z czterech do ośmiu godzin nie poprawiało wyraźniej jej efektywności, gdyż osiągnęte przez to przyrosty wytrzymałości nie przekraczały 8%.

5.4. Względne przyrosty wytrzymałości spowodowane nagrzewaniem zależą od rodzaju zaprawy i charakteru obciążenia. Najbardziej efektywnie wpływało nagrzewanie na wytrzymałość R_g zaprawy epoksydowo-aminowej (rodzaju Z).

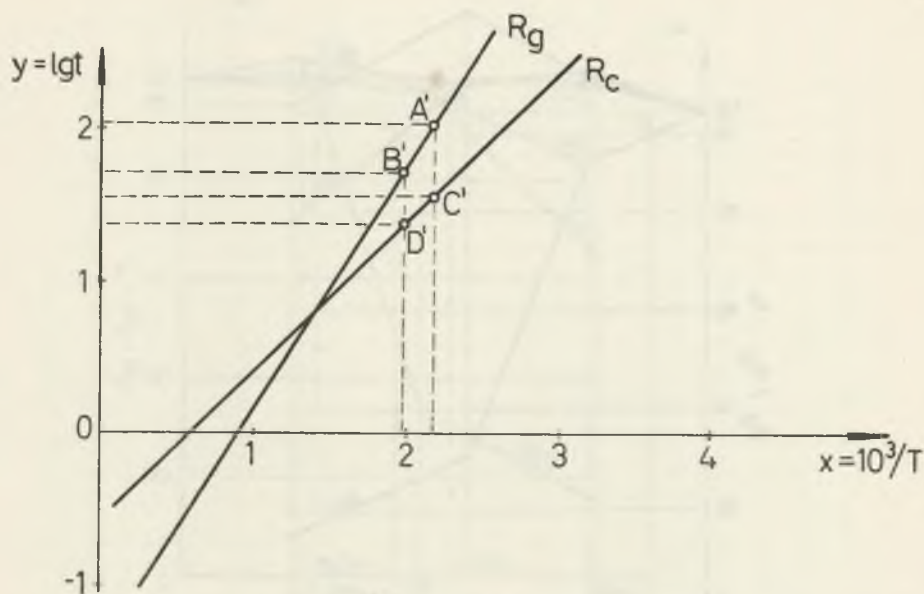
5.5. Zaprawa epoksydowo-aminowa osiągnęła największą wytrzymałość po obróbce cieplnej w wieku jednego tygodnia. Zaprawa epoksydowo-amidowa (ro-



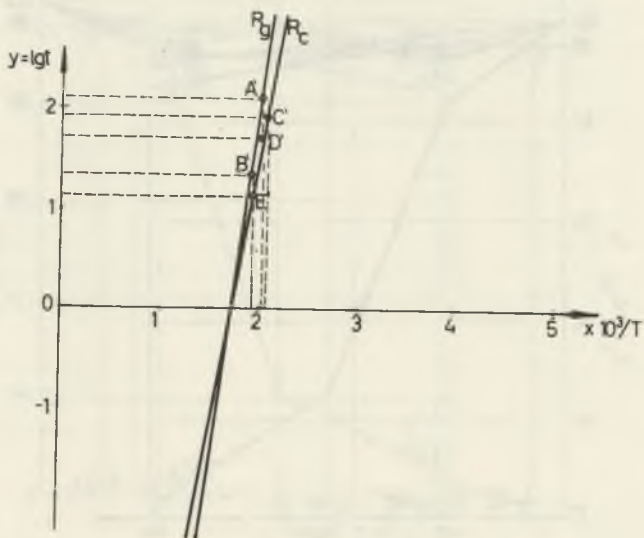
Rys. 2. Krzywe starzenia termicznego dla próbek z serii PD



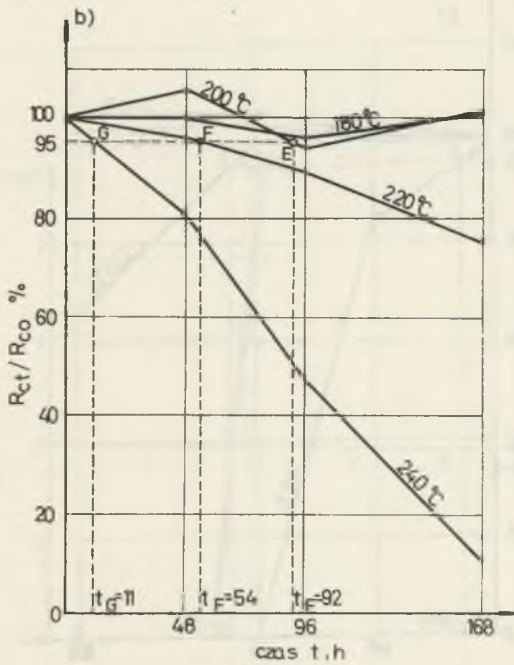
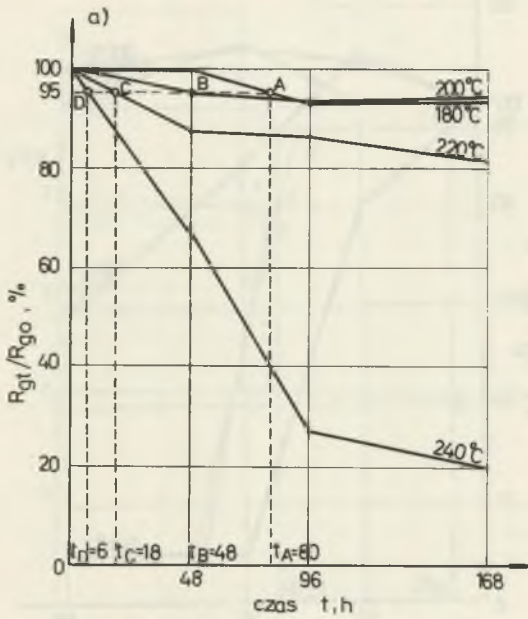
Rys. 3. Krzywe starzenia termicznego dla próbek z serii ZD



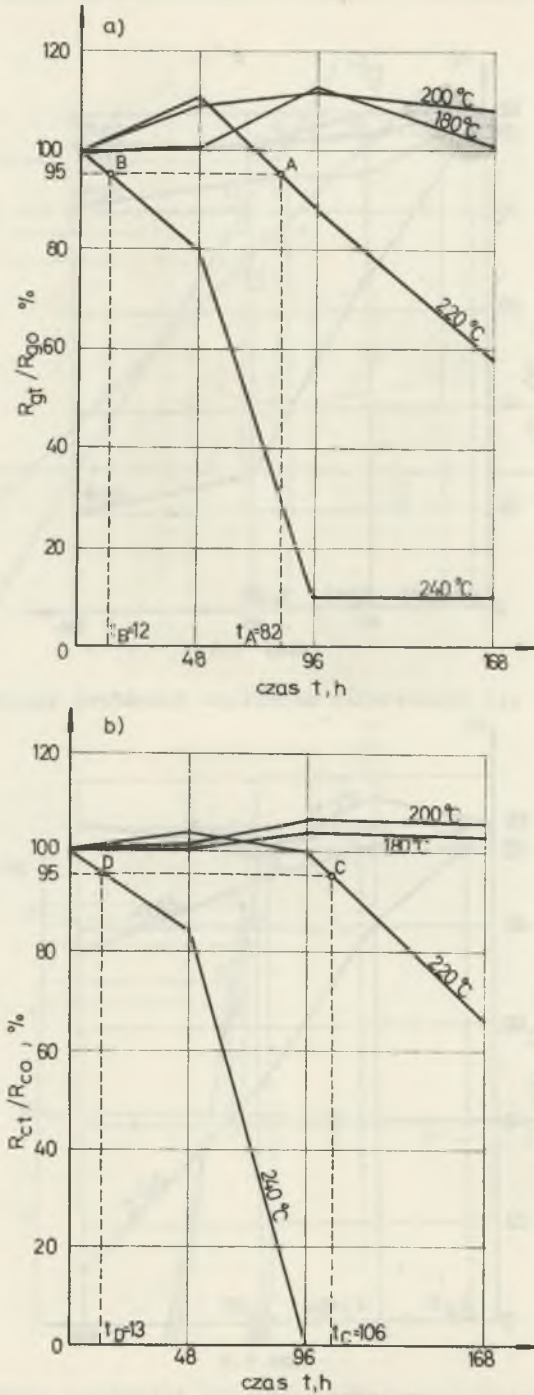
Rys. 4. Wykresy szybkości starzenia termicznego dla próbek z serii PD



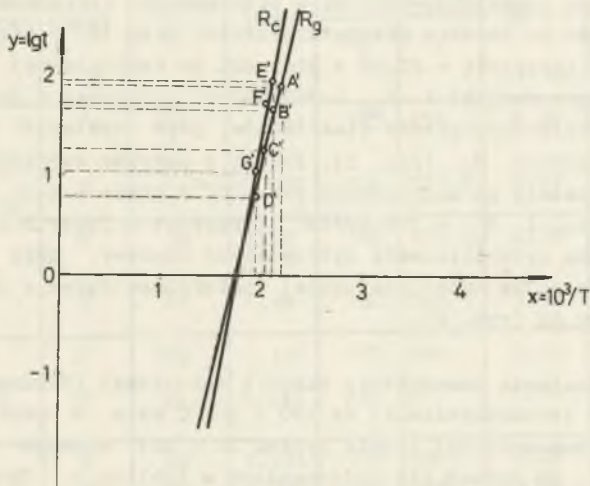
Rys. 5. Wykresy szybkości starzenia termicznego dla próbek z serii ZD



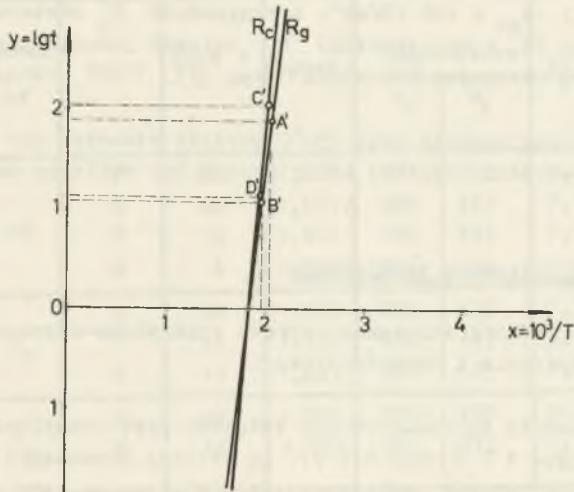
Rys. 6. Krzywe starzenia termicznego dla próbek z serii PS



Rys. 7. Krzywe starzenia termicznego dla próbek z serii ZS



Rys. 8. Wykresy szybkości starzenia termicznego dla próbek z serii PS



Rys. 9. Wykresy szybkości starzenia termicznego dla próbek z serii ZS

dziej P) miała największą wytrzymałość po nagrzewaniu w wieku 3 dób, natomiast maksymalną wartość R_c stwierdzono u niej po nagrzewaniu w wieku 4 tygodni.

5.6. Zaprawa epoksydowo-amidowa w próbkach PD, liczących około 4 tygodni osiągnęła po obróbce przedstarzeniowej przy 180°C przez 48 h $R_{co} = 1042 \text{ kg/cm}^2$ (przyrost o 22,5% w stosunku do analogicznej wytrzymałości próbek nie nagrzewanych) i $R_{go} = 362 \text{ kg/cm}^2$ (przyrost o 14%). Obróbka ta zakończyła praktycznie proces utwardzania, gdyż wystąpił później tylko nieznaczny przyrost R_s (rys. 2). Próbki z zaprawy epoksydowo-amidowej w serii PS wykazały po nagrzewaniu przy 200°C przez 8 h $R_{co} = 921 \text{ kg/cm}^2$ (przyrost o 14%) i $R_{go} = 392 \text{ kg/cm}^2$ (przyrost o 25%). I w tym przypadku obróbka cieplna ustabilizowała wytrzymałość zaprawy, gdyż przy dalszym nagrzewaniu (podczas badań starzenia) stwierdzono jedynie przyrost R_c nie przekraczający 6% (rys. 6).

5.7. Podniesienie temperatury obróbki termicznej (dokonywanej przed badaniem wpływu termoutleniania) do 190 i 200°C dało w odniesieniu do zaprawy epoksydowo-aminowej (serie próbek ZD i ZS) większe przyrosty wytrzymałości po 28 dobach niż uwidocznione w tablicy 1. Wytrzymałość R_c wzrosła odpowiednio o 33 i 30% a wytrzymałość R_s o 46 i 42%. Po obróbce przy 190°C przez 96 h zaprawa w próbkach serii ZD osiągnęła $R_{co} = 1326 \text{ kg/cm}^2$ i $R_{go} = 428 \text{ kg/cm}^2$. Pierwsza wartość nie została podczas późniejszych badań starzeniowych przekroczona, a druga wykazywała jeszcze przyrosty od 1 do 20% i spadała wyraźnie dopiero przy temperaturze 240°C (rys. 3). Po obróbce przy 200°C przez 8 h uzyskano dla próbek serii ZS $R_{co} = 1203 \text{ kg/cm}^2$ i $R_{go} = 466 \text{ kg/cm}^2$. Wytrzymałość R_c została później przekroczona tylko o 7%, a wytrzymałość R_s wzrosła jeszcze przy dalszym nagrzewaniu o 13%, osiągając 527 kg/cm^2 (rys. 7).

5.8. Podczas nagrzewania przy 150°C obróbki stawały się ciemniejsze. Po zakończeniu obróbki cieplnej kolor próbek był zbliżony do brązowego.

6. Wyniki badań starzenia termicznego

6.1. Podczas badania starzenia zaprawy epoksydowo-aminowej współdziałały procesy utwardzania i termodestrukcji.

6.2. Z szybkością termodestrukcji związane jest nachylenie prostych o równaniu (3) (rys. 4 i 5 oraz 8 i 9). Im wolniej przebiegał proces termodestrukcji próbek zaprawy epoksydowej, tym większe są kąty zawarte między osią x i wymiennymi prostymi. Najmniejszy wpływ wywierało termoutlenianie na wytrzymałość R_g próbek ZD z zaprawy epoksydowo-aminowej, naj-

Tablica 3

Współrzędne punktów
do wykresów szybkości starzenia termicznego próbek z serii PD i ZD

Seria próbek	Cecha zaprawy	Punkt	Czas t h	lgt=y	Temperatura		$\frac{10^3}{T} = x$	Równania prostych z rys. 4 i 5, czas starzenia przy 20°C
					°C	°K		
PD	R _g	A'	108	2,033	185	458	2,18	y=1,5x-1,27
		B'	54	1,732	230	503	1,99	t ₂₀ =282 doby
	R _c	C'	38	1,58	185	458	2,18	y=1,05x-0,72
		D'	24	1,38	230	503	1,99	t ₂₀ = 30 dób
ZD	R _g	A'	126	2,100	225	498	2,01	y=12,5x-23
		B'	22	1,342	240	513	1,95	t ₂₀ =4,8·10 ¹⁵ lat
	R _c	C'	86	1,934	210	483	2,07	y=6,7x-11,87
		D'	52	1,716	225	498	2,01	t ₂₀ =9,3·10 ⁶
		E'	14	1,146	240	513	1,95	lat

Tablica 4

Współrzędne punktów
do wykresów szybkości starzenia termicznego próbek serii PS i ZS

Seria próbek	Cecha zaprawy	Punkt	Czas t h	lgt=y	Temperatura		$\frac{10^3}{T} = x$	Równania prostych z rys. 8 i 9, czas starzenia przy 20°C
					°C	°K		
PS	R _g	A'	80	1,903	180	453	2,207	y=3,62x-6,10
		B'	48	1,681	200	473	2,115	t ₂₀ =21,05 lat
		C'	18	1,255	220	493	2,028	
		D'	6	0,778	240	513	1,95	
	R _c	E'	92	1,964	200	473	2,115	y=5,59x-9,86
		F'	54	1,732	220	493	2,028	t ₂₀ =0,181·10 ⁶
		G'	11	1,041	240	513	1,95	lat
ZS	R _g	A'	82	1,914	220	493	2,028	y=10,7x-19,79
		B'	12	1,079	240	513	1,95	t ₂₀ =6,55·10 ¹² lat
	R _c	C'	106	2,025	220	493	2,028	y=11,7x-21,69
		D'	13	1,114	240	513	1,95	t ₂₀ =2,18·10 ¹⁴ lat

szybciej zaś następowało osłabianie struktury zaprawy w próbkach PD, co wyraziło się szczególnie szybkim spadkiem wytrzymałości R_c .

6.3. Zaprawa epoksydowo-amidowa okazała się bardzo niejednorodna pod względem odporności (czy podatności) na starzenie termiczne. Świadczy o tym duża różnica w nachyleniu prostych na rysunkach 4 i 8.

6.4. Przy temperaturze 230° i 240°C proces termodestrukcji był bardzo szybki. Po 48 godzinach na próbkach widoczne były liczne rysy. Próbki poddawane działaniu tych temperatur przez 96 i 168 godzin były po wyjęciu z komór miękkie i spęczniałe, a po ostudzeniu stawały się kruche. W przekroju próbki oglądanym po jej złamaniu, widoczne były liczne pory.

6.5. Zakładając, że przy temperaturach występujących podczas użytkowania zaprawy epoksydowej proces termodestrukcji będzie podlegał - przynajmniej w przybliżeniu - prawu Arrheniusa, można z równania (3) obliczyć czas, w którym nastąpi określony spadek wytrzymałości, np. 5-procentowy. Wykorzystując empiryczne równania prostych (tabl. 3 i 4) obliczono dla $\rho_d = 0,95$ i $T = 273,15 + 20 = 293,15^\circ\text{K}$ ($x = 3,44$) wartości t_{20} podane w ostatniej kolumnie wymienionych tablic. Okazuje się, że przy temperaturze 20°C zaprawa epoksydowo-amidowa (z utwardzaczem PAC) może stracić z powodu termodestrukcji 5% wytrzymałości na ściskanie już po 30 dobach. W przypadku zaprawy epoksydowo-aminowej (z utwardzaczem Z-1) użytkowanej przy 20°C taki spadek wytrzymałości R_c mógłby nastąpić dopiero po upływie co najmniej $9,3 \cdot 10^6$ lat.

7. Wnioski

7.1. Jeśli istnieją warunki do zastosowania obróbki cieplnej, to należałoby jej poddawać zaprawę epoksydową już po jednej dobie. Dodatkowe badania mogą wykazać, że obróbkę taką da się zrealizować jeszcze wcześniej. W praktyce wystarczy nagrzewanie 4-godzinne. Temperaturę nagrzewania trzeba dostosować do możliwości technicznych i przeznaczenia tworzywa.

7.2. Trudno jest rozdzielić zjawiska dotwardzania i termodestrukcji zaprawy epoksydowej. W warunkach użytkowania, kiedy znajdzie się ona pod wpływem promieniowania słonecznego lub w zasięgu różnych temperatur wewnętrznych, zjawiska te występować będą jednocześnie. Dzięki dotwardzaniu wpływ termodestrukcji jest osłabiany a jego skutki objawiają się z opóźnieniem.

7.3. Biorąc pod uwagę realne warunki i okresy eksploatacji obiektów budowlanych oraz inżynierskich można stwierdzić, że termodestrukcja zaprawy epoksydowo-aminowej nie ma praktycznie wpływu na jej właściwości.

7.4. Przy stosowaniu utwardzacza PAC o gwarantowanej jakości i należy- tym wykonaniu zaprawa epoksydowo-amidowa wykazuje również wysoką odpor- ność na termodestrukcję (tabl. 4). Przed zastosowaniem do celów konstruk- cyjnych (przejmowania sił), wymaga ona jednak odpowiedniego sprawdzenia.

7.5. Podczas procesu starzenia termicznego występuje sumowanie się skut- ków termoutleniania z efektami działania naprężeń wewnętrznych oraz zmian modułu sprężystości i granicznych wartości odkształceń jednostkowych.

7.6. Ze względu na termodestrukcję niekorzystna jest zawartość w za- prawach epoksydowych rozcieńczalników i plastyfikatorów obojętnych lub ma- ło aktywnych.

7.7. Termoutlenianie nie jest jedyną przyczyną starzenia zapraw epo- ksydowych. Jego skutki będą sumować się ze skutkami działania innych czyn- ników, takich jak promieniowanie ultrafioletowe, wilgoć itp.

7.8. Do badań starzenia przyspieszonego zapraw epoksydowo-aminowych by- łyby potrzebne komory ciepła o zakresie temperatur nieco wyższym niż 250°C.

LITERATURA

- [1] Friejdin A.S.: Procznost' i dołgowiecznost' klejowych sojedinienij. Izd. "Chimija", Moskwa 1971.
- [2] Kardaszow D.A.: Sintietičeskiye klei. Izd. "Chimija", Moskwa 1968.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА И ТЕРМОСТАРЕНИЕ
ЭПОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ

Р е з ю м е

Основной целью предпринятых испытаний было определение скорости термодеструкции эпоксидных растворов холодного отверждения алифатическим амином или полиаминоамидом. Для того, чтобы во время ускоренного старения (168 ч) могли появиться следствия термоокисления, нужно было осуществить предварительно наиболее полное отверждение образцов, для чего послужило успешно подготовительное нагревание при 180–200°C в течение 8–96 ч. Термическая обработка при 150°C в течение 4 ч. или 8 ч. ускоряла решительно процесс отверждения, но не сумела закончить его полностью. На основе испытаний можно сказать что эпоксидно-аминный раствор практически не подчиняется термодеструкции. Эпоксидно-амидный раствор оказался относительно неоднородным и более чувствительным к термическому старению.

THERMAL WORKING AND THERMAL WEATHERING OF EPOXY MORTARS

S u m m a r y

In the paper determination of thermodestruction rate of two kinds of epoxy mortars (triethylenetetraamine and polyamineamide cold hardened) was been presented. To observe results of thermooxidation during accelerating test (168 hours) it was necessary to reach possibly complete hardening of samples by heating them to a temperature 180–200° during 8 to 96 hours. Heating treatment at 150°C during 4 to 8 hours definitely accelerated hardening process but did not complete it. Epoxy mortars were found to be resistant to thermodestruction. Epoxy - polyamineamide mortar was less resistant to weathering than the latter one.