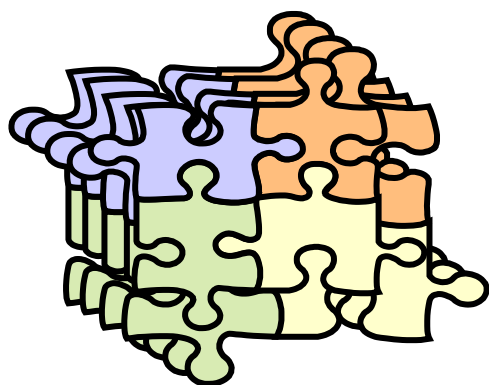


А.Г. Воронков, В.П. Ярцев

**ЭПОКСИДНЫЕ
ПОЛИМЕРРАСТВОРЫ
ДЛЯ РЕМОНТА И ЗАЩИТЫ
СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ
И КОНСТРУКЦИЙ**



◆ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ ◆

Министерство образования и науки Российской Федерации
ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

А.Г. Воронков, В.П. Ярцев

**ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРРАСТВОРЫ ДЛЯ РЕМОНТА И ЗАЩИТЫ
СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ
И КОНСТРУКЦИЙ**

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением вузов РФ
по образованию в области строительства
в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся
по направлению 270100 «Строительство»*



Тамбов
Издательство ТГТУ
2006

УДК 624:691.537(075)
ББК Н36я73
В753

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Строительные материалы»
Липецкого государственного технического университета
А.Д. Корнеев

Академик РААСН, доктор технических наук,

профессор кафедры «Строительное материаловедение»
Воронежского государственного
архитектурно-строительного университета
Е.М. Чернышев

Воронков, А.Г.

В753 Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций : учебное пособие / А.Г. Воронков, В.П. Ярцев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. – 92 с. – 100 экз. – ISBN 5-8265-0519-2.

Рассмотрены общие положения теории о строении и синтезе эпоксидных полимеров, методы прогнозирования долговечности (работоспособности) эпоксидных полимеррастворов при действии различных эксплуатационных факторов.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 270100 «Строительство», магистрантов и аспирантов строительных специальностей, а также других лиц, связанных со строительной отраслью.

УДК 624:691.537(075)
ББК Н36я73

ISBN 5-8265-0519-2

© Воронков А.Г., Ярцев В.П., 2006
© ГОУ ВПО «Тамбовский государственный
технический университет» (ТГТУ),
2006

Учебное издание

**ВОРОНКОВ Алексей Геннадьевич,
ЯРЦЕВ Виктор Петрович**

**ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРРАСТВОРЫ
ДЛЯ РЕМОНТА И ЗАЩИТЫ
СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ
И КОНСТРУКЦИЙ**

Учебное пособие

Редактор **Е.С. Мордасова**
Компьютерное макетирование **Т.Ю. Зотовой**

Подписано в печать 12.12.2006
Формат 60 × 84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman.
5,33 уч.-изд. л. Тираж 100 экз. Заказ № 821

Издательско-полиграфический центр ТГТУ
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидные смолы нашли широкое применение при производстве строительных полимерных композиционных материалов (ПКМ) – полимеррастворов, полимербетонов, клеев, защитных покрытий и др. Благодаря уникальному сочетанию комплекса эксплуатационных свойств, таких, как высокие прочностные характеристики, хорошая адгезия к различным материалам, высокая стойкость к действию агрессивных сред и прочее, эпоксидные ПКМ значительно превосходят традиционные составы, содержащие минеральные вяжущие, а также материалы на основе других синтетических смол (полиэфирных, фурановых, карбамидных и др.). Так, прочность при растяжении эпоксидных полимеров может достигать 150 МПа, при сжатии 400 МПа, при изгибе 220 МПа, модуль упругости 5000 МПа.

Композиты на основе эпоксидных смол используются при изготовлении несущих конструктивных элементов зданий и сооружений, защитно-конструкционных, гидроизоляционных и декоративных покрытий, устройстве полов, устройстве штукатурных покрытий со специальными свойствами, ремонте покрытий дорожных одежд и др. Отмечена высокая эффективность их применения при реконструкции и ремонте зданий, восстановлении и усилении строительных конструкций, устройстве стыков сборных элементов, при защите конструкций от действия окружающей среды и т.д.

Одним из преимуществ эпоксидных смол является широкая возможность модификации структуры для повышения эксплуатационных свойств эпоксидных полимеров и композитов на их основе. Наиболее широко применяются физико-химические методы модификации структуры эпоксидных полимеров путем регулирования состава эпоксидных строительных композитов (введением наполнителей, пластификаторов, ПАВ и других модификаторов), в результате чего возможно получение материалов с заданным комплексом эксплуатационных свойств.

В процессе эксплуатации эпоксидные растворы подвергаются комплексу внешних воздействий – нагрузке, температуре, действию агрессивной среды и т.д., что может привести к снижению первоначальных эксплуатационных свойств или даже разрушению материала. Поэтому, с практической точки зрения важным вопросом при проектировании строительных конструкций с применением эпоксидных композитов и определении допустимой области их применения является возможность надежного прогнозирования работоспособности (долговечности) эпоксидных композитов в строительных изделиях и конструкциях.

В учебном пособии рассмотрены общие положения теории о строении и синтезе полимерных материалов. Особое внимание уделено структуре и свойствам эпоксидных полимеров, а также способам их модификации как основы для создания материалов с заранее заданными свойствами. Рассмотрено влияние условий эксплуатации на свойства эпоксидных полимеррастворов. Приведена методика прогнозирования долговечности (работоспособности) эпоксидных полимеррастворов. Освещены основные направления использования эпоксидных полимеррастворов в строительстве.

1. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Полимерами называют высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа атомных группировок, соединенных химическим связями в длинные цепи [1].

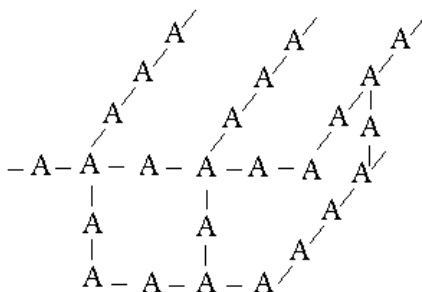
В зависимости от химического состава различают органические, неорганические и элементоорганические полимеры.

Эпоксидные полимеры относятся к классу органических соединений. Органическими называют соединения, в состав молекулярной цепи которых входят атомы углерода, а также могут входить атомы водорода, кислорода, азота, серы, галогенов. К органическим полимерам также относят полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, поликарбонаты, полиуретаны и др.

Исходное вещество, образующее полимер, называют мономером. Мономеры представляют собой низкомолекулярные вещества, молекулы которых способны вступать в химическую реакцию друг с другом или с молекулами других веществ с образованием полимера. Вступая в соответствующую химическую реакцию мономеры образуют мономерные звенья, при взаимодействии которых образуется полимерная цепь, называемая макромолекулой.

В зависимости от характера соединения мономеров в макромолекуле различают полимеры линейного, разветвленного и сетчатого строения. Эпоксидные полимеры являются типичными представителями сетчатых полимеров.

Сетчатыми или пространственно сшитыми называют полимеры, состоящие из длинных молекулярных цепей, соединенных между собой поперечными химическими связями [4]:



При получении полимеров сетчатого строения протекает реакция сшивания (структурирования), т. е. реакция образования поперечных химических связей между макромолекулами. Реакции сшивания могут протекать в процессе синтеза полимеров, а также при переработке уже полученных линейных полимеров. При получении сетчатых полимеров реакцию сшивания обычно называют отверждением.

После отверждения эпоксидных полимеров образуется пространственная сетка, накладывающая ограничения на перемещение макромолекул между собой, вследствие чего при нагревании эпоксидные полимеры не размягчаются, т.е. не происходит перехода из твердого в пластическое состояние. Такие полимеры называют терморезистивными или реактопластами.

Полимеры, у которых не образуется поперечных химических связей и которые способны обратимо размягчаться при нагревании и переходить из твердого в пластическое состояние, называют термопластичными или термопластами.

Эпоксидные полимеры относят к классу аморфных полимеров. В общем, полимеры могут находиться в четырех физических состояниях [3]: одном кристаллическом и трех некристаллических (аморфных) состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. В высокоэластическом состоянии полимеры характеризуются возможностью больших упругих (высокоэластических) деформаций. В вязкотекучем состоянии воздействие на полимерное тело механических нагрузок приводит к развитию необратимых деформаций. При стеклообразном состоянии аморфные полимеры являются твердым телом. Переход полимеров из вязкотекучего или высокоэластического состояния в стеклообразное называется стеклованием и характеризуется температурой стеклования полимера T_c . Стеклование полимеров может быть структурное и механическое. Структурное стеклование происходит при понижении температуры в отсутствие действия силовых полей. Механическое стеклование происходит при периодических (частотных) внешних воздействиях на полимер.

Полимеры с низкой температурой перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние называются эластомерами, с высокой – пластмассами. Температура стеклования

является важной эксплуатационной характеристикой полимерного материала, поскольку она соответствует верхней границе их теплостойкости.

Впервые эпоксидные олигомеры (смолы) получил швейцарский ученый Кастан (1936 г.) в результате реакции дифенилолпропана с эпихлоргидрином, а первые промышленные образцы на основе этих компонентов выпущены в 1946 г. фирмой «Циба». Дальнейшее развитие производства и расширение областей применения эпоксидных смол происходили очень быстро, появились новые типы смол, отвердителей и композиций.

В настоящее время эпоксидные соединения получают в промышленности в основном тремя способами [9]:

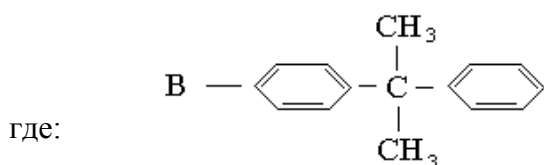
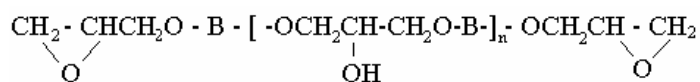
- взаимодействием двух- и многоатомных фенолов, спиртов, кислот, представляющих собой протонодонорные соединения, с эпихлоргидрином с последующей регенерацией эпоксидной группы на стадии дегидрохлорирования;

- прямым эпоксидированием непредельных соединений органическими надкислотами;

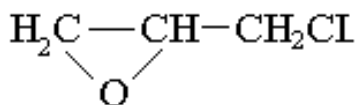
- путем реакции полимеризации и сополимеризации непредельных мономеров, имеющих в своем составе эпоксидные группы.

Основными видами сырья для производства эпоксидных смол служат [8]:

- дифенилолпропан (диан, бисфенол А):



- эпихлоргидрин (3-хлор-1,2-эпоксипропан):

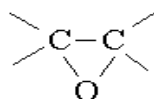


В промышленности эпихлоргидрин получают двумя методами: из глицерина и из пропилена; дифенилолпропан – конденсацией фенола с ацетоном в присутствии кислых катализаторов (серной или соляной кислоты).

Кроме того, для получения эпоксидных полимеров применяют многоатомные фенолы и спирты – резорцин, гидрохинон, 4,4'-диокси-дифенил, фенолфталеин, этиленгликоль, пропан-диол и др.

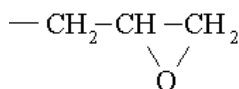
Эпоксидные смолы – это олигомеры или мономеры, содержащие в молекуле не менее двух

эпоксидных



или

глицидиловых групп,



которые располагаются на концах или вдоль основной цепи молекулы, либо в кольце алицикла. Благодаря высокой реакционной способности эпоксидные группы взаимодействуют со многими полифункциональными соединениями с образованием полимеров пространственного (сетчатого) строения.

В настоящее время выпускается более 30 марок литевых и пропиточных смол. Наибольшее распространение получили диановые смолы. Их выпуск в общем объеме производства

составляет более 90 %. Разработано более ста марок отвердителей для эпоксидных смол. Ведутся разработки в области создания новых типов эпоксиполимеров и отвердителей [4,5].

Существуют различные классификации эпоксидных олигомеров [10]. Исходя из химического строения, по типу эпоксидных групп различают две основные группы эпоксидных олигомеров:

- I – эпоксидная группа входит в состав алифатической цепи;
- II – эпоксидная группа связана с алифатическим пяти- или шестичленным циклом.

Также можно выделить III группу эпоксидных соединений, включающую эпоксидные группы различной реакционной способности (со смешанной функциональностью).

Также эпоксидные соединения классифицируют:

– по молекулярной массе: низкомолекулярные ($M_n < 900$), среднемoleкулярные ($M_n = 900 \dots 2000$), высокомолекулярные ($M_n = 2000 \dots 4300$);

– по физическому состоянию: жидкие (эпоксидные смолы с $M_n < 800$), твердые (эпоксидные смолы с $M_n > 800$);

– по функциональности: би- и полифункциональные.

Следует учитывать, что практически каждый синтетический полимер состоит из макромолекул различной длины. Это обусловлено случайным характером реакции их образования, деструкции и модификации. Поэтому молекулярная масса полимера является средней статистической величиной и определяется видом молекулярно-массового распределения и способом усреднения. Под молекулярно-массовым распределением понимают соотношение количеств макромолекул различной молекулярной массы в полимере [1].

Эпоксидные смолы приобретают технически важные свойства в результате превращения в сетчатый полимер (реакция отверждения). Отвердителями эпоксидных смол служат индивидуальные соединения или их смеси, олигомеры, а также смеси веществ разных молекулярных масс с различными реакционными группами. Химическое взаимодействие отвердителей с эпоксидным олигомером может происходить как по эпоксидным, так и по гидроксильным группам. Отверждение может быть осуществлено веществами щелочного (амины, амиды, основания Льюиса) или кислотного характера (ангидриды кислот, фенолы, кислоты Льюиса). Многие сшивающие агенты в определенных условиях оказывают каталитическое действие (имидазолы, основания Манниха, третичные амины).

По механизму процесса отверждения отвердители эпоксидных смол можно разделить на две группы [10].

Первая группа – отвердители поликонденсационного действия (сшивающие агенты, вступающие в реакцию поликонденсации с эпоксидным олигомером).

Поликонденсацией называется процесс соединения нескольких молекул одинакового или различного строения, сопровождающийся выделением простейших низкомолекулярных соединений (воды, хлористого водорода, аммиака и др.). При поликонденсации макромолекулы образуются в результате химического взаимодействия между функциональными группами, находящимися в молекулах исходных веществ. Для протекания реакции поликонденсации исходные мономеры должны содержать в молекуле не менее двух функциональных групп (группы OH, COOH, NH₂ и др.). Функциональность исходных соединений оказывает значительное влияние на строение и свойства получаемых полимеров. При поликонденсации бифункциональных соединений образуются линейные или циклические высокомолекулярные полимеры, три- и тетрафункциональных соединений – полимеры пространственного строения. Многофункциональные соединения образуют низкомолекулярные продукты.

Реакцию поликонденсации можно проводить в расплаве, растворе, эмульсии, суспензии, в твердой фазе и на границе раздела фаз [2].

Вторая группа – отвердители полимеризационного (каталитического) действия (катализаторы, вызывающие полимеризацию эпоксидных групп).

Полимеризация – это реакция соединения нескольких молекул (мономеров), не сопровождающаяся выделением побочных продуктов и протекающая без изменения элементарного состава. Полимеризации могут подвергаться такие мономеры, в молекулах которых содержатся кратные связи (или циклические группировки). За счет этих связей (или за счет

раскрытия цикла) у молекул исходного вещества образуются свободные валентности, которыми они соединяются между собой, образуя макромолекулы.

Различают цепную и ступенчатую полимеризацию.

При реакции цепной полимеризации развитие кинетической цепи сопровождается ростом молекулярной цепи. В процессе цепной полимеризации можно выделить следующие стадии:

1. Возбуждение (или инициирование) молекул мономера.
2. Рост цепи.
3. Передача цепи.
4. Обрыв цепи.

В роли активного центра в реакциях цепной полимеризации выступает радикал или ион, в связи с чем различают радикальную или ионную полимеризацию.

При радикальной полимеризации возбудителем реакции является свободный радикал – мономер, содержащий неспаренный электрон. Процесс превращения мономера (возбуждение мономера) в свободный радикал требует затрат энергии и может происходить под влиянием тепла, света, ионизирующего излучения, а также при введении в систему извне свободных радикалов или веществ, легко распадающихся на свободные радикалы (инициаторов). В зависимости от способа образования свободных радикалов различают термическую, фотохимическую, радиационную полимеризацию и полимеризацию под влиянием химических инициаторов.

При ионной полимеризации активными центрами, возбуждающими цепную реакцию являются ионы. В зависимости от заряда образующего иона различают катионную и анионную полимеризацию. Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов.

При катионной полимеризации катализаторами служат соединения, являющиеся сильными акцепторами электронов, а полимеризующийся мономер является донором электронов. Анионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов – доноров электронов.

Ступенчатой полимеризацией называется реакция соединения нескольких молекул, протекающая путем постепенного присоединения молекул мономера друг к другу за счет реакции между концевыми группами. При ступенчатой полимеризации рост цепей первоначально образовавшегося двухфункционального полимера с низким молекулярным весом происходит в результате миграции подвижного атома от одной молекулы к другой с образованием полимера с высоким молекулярным весом.

В промышленных условиях реакции полимеризации можно проводить различными способами. Среди наиболее известных можно выделить следующие способы проведения реакции полимеризации: полимеризация в газовой фазе; полимеризация в растворе; полимеризация в твердой фазе; блочная полимеризация и др [2].

Отвердители 1 группы классифицируют по типу функциональных групп: ангидриды карбоновых кислот; амины; амиды и аминоксиды; модифицированные виды аминов; изоцианаты; фенолы; модифицированные ангидриды карбоновых кислот. Тип функциональной группы отвердителей также может быть классифицирован по типу цепи, с которым связаны функциональные группы: ароматические полиамины; алифатические полиамины; ангидриды ароматических, алифатических и алициклических карбоновых кислот.

Для холодного отверждения (без подвода тепла) эпоксидных смол по механизму поликонденсации в качестве отвердителей применяют алифатические полиамины, а также продукты их модификации.

Алифатические полиамины применяют для отверждения эпоксидных клеев, герметиков, связующих, лаков и эмалей [1].

Отверждение диановых эпоксидных смол молекулярной массой до 1000 чаще всего проводят полиэтиленполиамином или гексаметилендиамином. Жизнеспособность композиций с такими отвердителями при 15...25 °С составляет 1...3 часа, длительность отверждения около 24 часов. Реакция смолы с алифатическими полиаминами экзотермична – температура самоподогрева отверждающихся композиций может превысить 200 °С. Недостатком эпоксидных

полимеров, отвержденных алифатическими полиаминами, является высокая хрупкость и наличие значительных внутренних напряжений в полимере после отверждения. Для холодного отверждения эпоксидных смол также используют олигоаминоамиды – продукты конденсации полиэтиленполиаминов с полимеризованными кислотами растительных масел. Эпоксидные полимеры, отвержденные олигоаминоамидами, более эластичны.

Для горячего отверждения (с подводом тепла) эпоксидных смол молекулярной массой до 1000 применяют ароматические ди- и полиамины (м-фенилендиамин и др.), а также ангидриды дикарбоновых кислот (фталефый, малеиновый ангидрид и др.). Отверждение проводят при температурах 100...180 °С в течение 24...8 ч. Продукты отверждения отличаются высокой механической прочностью, хорошими электрическими свойствами, тепло- и химической стойкостью. Такие отвердители применяют в составе связующих для армированных пластиков.

Для горячего отверждения эпоксидных смол с молекулярной массой более 1000 применяют синтетические смолы – феноло-формальдегидные (резольные и новолачные), мочевино- и меламино-формальдегидные смолы. Отвердители этого типа используются в составе лакокрасочных материалов, клеев и связующих.

Внутри 2 группы различают классы отвердителей по характеру полимеризационного процесса: отвердители анионной полимеризации и отвердители катионной полимеризации.

Для отверждения эпоксидных смол по механизму полимеризации наиболее широко применяют триэтаноламин, триэтаноламинотитанат, кислоты Льюиса и другие. Эпоксидные композиции с полимеризационными отвердителями отличаются повышенной адгезией к металлам и стеклу. Их используют в качестве клеев и связующих для армированных пластиков.

Структурную организацию эпоксидных полимеров рассматривают как набор постепенно усложняющихся подсистем (структурных элементов), которые разделяются на следующие уровни: молекулярный, топологический, надмолекулярный и микроуровень (коллоидно-дисперсный уровень организации системы) [11].

Под молекулярной структурой понимают химическое строение полимера – элементный состав повторяющихся структурных фрагментов, тип и положение функциональных групп, конфигурацию и конформацию участков полимерных цепей, входящих в повторяющийся фрагмент. Молекулярная структура эпоксидных полимеров определяется химическим строением олигомеров и отвердителей, используемых для получения полимера. Главным фактором молекулярной структуры является повторяющийся фрагмент полимерной сетки. Подвижность (жесткость) и полярность внутренних и боковых цепей в повторяющемся фрагменте представляет собой основные характеристики, определяющие влияние молекулярной структуры на более высокие уровни структурной организации и свойства эпоксиполимеров.

Топологический уровень структурной организации характеризует связность и разветвленность элементов, составляющих молекулярную структуру, без учета конкретного химического строения элементов. Макромолекулу можно представить в виде узловых точек, соответствующих разветвляющимся звеньям, от которых отходят отрезки линейных цепей в виде пространственной системы нитей. Количественное описание топологической структуры пространственных полимеров характеризуется большим числом параметров – наличием физических узлов, зацеплений и межмолекулярного взаимодействия, образованием циклов, неодинаковой функциональностью узлов, различными длинами и химическим строением цепей между узлами, а также протеканием побочных реакций, приводящих к образованию дефектов сетки. Для описания топологической структуры предложены различные модели. Достаточно полно описывает структуру пространственной сетки статистическая модель топологической структуры сетчатых полимеров. В основу структуры густосшитого полимера положено представление о сетке как о совокупности случайно связанных циклов. При этом основной характеристикой пространственной сетки является ее частота, которая выражается числом молей эффективных цепей в единице объема n_c или средней молярной массой цепей между узлами сетки

$$M_c / n_c = \rho / M_c,$$

где ρ – плотность полимера.

С уменьшением расстояния между узлами сетки и увеличением плотности упаковки сегментов цепи возрастает температура стеклования, повышается прочность, химическая и термостойкость, но при этом увеличивается хрупкость полимера [7].

Надмолекулярная структура характеризует такие структурные образования в полимерах, размеры которых значительно превосходят размеры молекул. Она определяет характер межмолекулярного взаимодействия структурных фрагментов и степень упорядоченности в их взаимном расположении, отражает характер упаковки и уровень физических взаимодействий в системе. Для эпоксидных полимеров характерно образование глобулярной надмолекулярной структуры. Глобулы (рис. 1) состоят из более плотного вещества, чем окружающая их матрица. Размер глобулярных частиц (порядка 20...90 нм) зависит от состава композиции и условий отверждения. С повышением температуры отверждения размер глобул уменьшается. При этом уменьшается плотность и повышается электрическая прочность полимера [11].

Глобулярная структура эпоксидных полимеров отражает флуктуации плотности упаковки и связана с гетерогенностью процесса отверждения. В начале процесса отверждения образуются отдельные пространственно-сшитые частицы (кластеры), которые растут беспрепятственно до взаимного соприкосновения. В точке гелеобразования кластеры соединяются между собой сеткой химических и физических связей, после чего возникают стерические затруднения для образования пространственной сетки. На последней стадии отверждения растет число химических связей как внутри кластеров, так и между ними. Таким образом, при отверждении в полимере возникают области с более плотной упаковкой, которые могут наблюдаться в виде глобул, и области с неравновесной упаковкой и напряженными цепями, представляющие собой межглобулярное пространство. Наличие глобулярной структуры в значительной степени определяет механические свойства и процесс разрушения эпоксидных полимеров.

Коллоидно-дисперсный или микроуровень отражает фазовую организацию системы (наличие фаз, микрофаз, промежуточных слоев, их состав, дисперсность, связность), существование поверхностей раздела и характер их взаимодействия (наличие полостей, микротрещин и микропор).

Взаимосвязь уровней структурной организации полимерной матрицы обуславливает комплекс эксплуатационных свойств эпоксидного полимера. Причем, основная роль в формировании структуры матрицы отводится главным образом химическому и топологическому строению полимера.

Исследования влияния химической структуры на свойства эпоксидных полимеров показывают, что изменение всего комплекса свойств полимеров можно добиться изменением природы исходных олигомеров и отвердителей, а также их соотношением [9].

Так, например, для получения эпоксидных полимеров, обладающих высокой прочностью при растяжении и изгибе, используют эпоксидные смолы, содержащие в молекуле глицидиловые производные резорцина и диэпоксиды дициклопентенилового эфира отверждаемые м-фенилендиамином. Причем с увеличением содержания диамина (до 150 % от стехиометрического количества) прочность возрастает. Высокой прочностью при сжатии обладают полифункциональные эпоксидные смолы отверждаемые ароматическими диаминами.

Эпоксидные полимеры повышенной термостойкости (до 300 °С по Мартенсу) получают при использовании эпоксидных смол, содержащих в молекуле более двух эпоксидных групп и ароматического ядра, а в качестве отвердителей диангидриды ароматических тетракарбонных кислот. Полимеры с высокой термостойкостью (до 400 °С) получают на основе эпоксидных смол, модифицированных силоксанами.

Свойства эпоксидных полимеров в значительной степени определяются условиями отверждения. С увеличением степени сшивания происходит рост числа узлов пространственной сетки, усиливающих ограничение свободного вращения сегментов цепи, что приводит к повышению жесткости и температуры стеклования полимера, снижению температурного коэффициента расширения. Возрастание плотности упаковки сегментов способствует повышению прочности полимеров.

Плотность сшивания ограничивает подвижность молекулярной цепи эпоксидного полимера, что определяет релаксационные свойства полимеров. Основными факторами, определяющими гибкость макромолекул, являются величина потенциального барьера вращения, молекулярный вес полимера, частота пространственной сетки и температура. Для эпоксидных полимеров, которые являются аморфными полимерами, характерно два вида релаксационного процесса. Первый обусловлен кооперативным движением сегментов макромолекул, который происходит с повышением температуры (выше температуры стеклования T_g), когда полимер переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Второй вид является низкотемпературным релаксационным переходом, связанным с колебательным и вращательным движением отдельных группировок основной и боковых цепей и реализуется при температурах ниже -30 °С. Релаксационные свойства полимера во многом связаны с различными эксплуатационными характеристиками полимеров.

В таблице 1 представлены некоторые свойства немодифицированных диановых эпоксидных полимеров.

1. Физико-технические свойства диановых эпоксиполимеров [1]

Наименование	Показатель
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,16...1,25
Температура стеклования, °С	60...180
Теплопроводность, Вт/(м К)	0,17...0,19

Продолжение табл. 1

Наименование	Показатель
Удельная теплоемкость, кДж/(кг К)	0,8...1,2
Температурный коэффициент линейного расширения, °С ⁻¹	(45...65) 10 ⁻⁶
Теплостойкость по Мартенсу, °С	55...170
Прочность, МПа	
– при растяжении	40...90
– при сжатии	100...200
– при изгибе	80...140
Модуль упругости, МПа	2500...3500
Относительное удлинение, %	0,5...6
Ударная вязкость, кДж/м ²	5...25
Водопоглощение за 24 ч, %	0,01...0,1

Значительное изменение структуры и свойств возможно при применении различных способов модификации эпоксидных полимеров.

2. СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Основная тенденция промышленности пластмасс в настоящее время заключается не столько в разработке новых полимеров, сколько в модификации известных материалов. Модификация заключается в целенаправленном регулировании структуры и связанных с ней свойств полимера на различных уровнях технологического процесса. Целью модификации является улучшение технологических и эксплуатационных характеристик эпоксидных материалов: повышение жизнеспособности, снижение вязкости, улучшение деформационно-прочностных свойств, тепло-, био- и химической стойкости, повышение диэлектрических свойств, снижение горючести, совершенствование экономических показателей (сокращение расхода эпоксидных смол, уменьшение их стоимости, утилизация отходов производств).

Существующие методы модификации делятся на три основные группы: химические, физико-химические и физические. Используется и комбинация методов.

2.1. Химическая модификация

Химическая модификация проводится путем изменения химического строения олигомера, варьированием типа отвердителя, введением в систему реакционноспособных добавок, вступающих в химическую реакцию с молекулярной сеткой. Методы химической модификации можно классифицировать следующим образом:

1) модификация, основанная на химическом превращении уже синтезированных макромолекул;

2) модификация на стадии синтеза полимера.

Химическая модификация полимеров осуществляется путем введения в состав макромолекул небольших фрагментов иной природы. Изменение химической природы олигомеров и отвердителей позволяет увеличивать длину молекулярной цепи олигомера и отвердителя, варьировать строение межузловых участков отвержденной системы, модифицировать концевые группы макромолекул олигомера, меняя тем самым макроскопические свойства эпоксиполимера. Введение реакционноспособных добавок, способных вступать в химическую реакцию с полимером, позволяет в широком диапазоне регулировать физико-механические свойства эпоксидов, теплостойкость, стойкость к старению и др.

2.2. Физико-химическая модификация

К физико-химическим методам модификации относятся: введение твердых нерастворимых наполнителей, поверхностно-активных веществ (ПАВ), инертных пластификаторов и разбавителей, стабилизаторов, легирующих добавок.

Наполнение

Наполнение является наиболее широко применяемым и высокоэффективным способом направленного регулирования свойств эпоксидных полимеров, позволяющим повысить показатели механической прочности и жесткости, химической стойкости, теплостойкости, диэлектрических свойств и т.д.

В общем случае под наполнением полимеров понимают сочетание полимеров с твердыми и (или) газообразными веществами, которые относительно равномерно распределяются в объеме композиции и имеют четко выраженную границу раздела с непрерывной полимерной фазой (матрицей).

По своему действию наполнители делят на активные, которые образуют прочные негидролизующие химические связи с эпоксидным полимером, приводящие к повышению эксплуатационных свойств материала, и неактивные (инертные), используемые преимущественно с целью сокращения расхода вяжущего.

2. Основные свойства минеральных наполнителей

Наполнитель	Плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, см ² /г	Цвет
Баритовая мука	4,1	1,4...1,6	6500	Белый
Кварцевая мука	2,6	1,1...1,2	3200	Серый
Андезитовая мука	2,6...2,7	1,1...1,2	3400	Серый
Графитовая мука	2,3...2,6	0,55...0,75	5000	Черный
Каолин	2,5	0,35...0,4	11,8 м ² /г	Белый
Тальк	2,9	0,5...0,6	5,3 м ² /г	Белый
Аэросил	2,2	0,04...0,05	175 м ² /г	Белый
Кварцевый песок	1,3...1,6	1,3...1,6	–	Бесцветный

Для получения наполненных полимерных композиций в большинстве случаев применяют твердые тонкодисперсные наполнители с частицами сферической (стеклянные микросферы, золы-уноса), зернистой (сажа, кремнезем, древесная мука, мел, каолин), пластинчатой (тальк, графит, слюда), игольчатой (оксиды, соли, силикаты) формы, а также волокнистые наполнители (хлопок, стекловолокно, асбест, целлюлоза).

По химической природе наполнители классифицируются:

- органические (сажа, графит, целлюлоза, древесная мука);
- минеральные (каолин, кварц, асбест, оксиды металлов, мел, известняк);
- полимерные (резиновая крошка, порошок ПВХ, ПЭ);
- металлические (цинковая пыль, железный и медный порошок).

Основные свойства некоторых минеральных наполнителей приведены в табл. 2.

Наполненные композиты делятся на две группы с различными механическими свойствами.

К первой группе относятся малонаполненные ($\nu = 0...0,3$) композиты, обладающие высокими значениями деформативности и ударной вязкости, но низкой статической прочностью. Ко второй группе относятся высоконаполненные ($\nu = 0,3...0,7$) конструкционные композиционные материалы, обладающие высокими показателями жесткости и прочности при сжатии по отношению к ненаполненному полимеру.

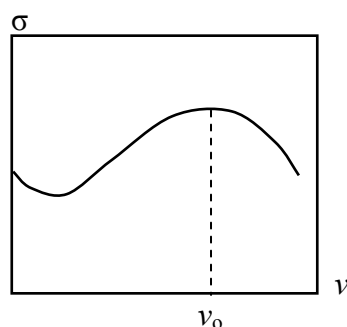


Рис. 2. Зависимость прочности полимерных композитов от объемного содержания наполнителя

Однако такие композиты отличаются высокой хрупкостью и малой предельной деформацией разрушения [13].

На эксплуатационные свойства эпоксидных наполненных композитов оказывают такие факторы как дисперсность и физико-химические характеристики наполнителя, степень на-

полнения, скорость адсорбционного взаимодействия системы наполнитель-полимер-ная матрица, условия формирования полимерного композиционного материала.

Наполнение приводит к кардинальным изменениям как реологических свойств неотвержденной полимерной смеси, так и прочностных характеристик готовых композитов. Особенностью композитов с дисперсным наполнителем является экстремальное изменение их прочности с увеличением объемной доли v наполнителя. Наиболее общая закономерность изменения прочности σ полимерного композита как функции v представлена на рис. 2.

Снижение прочности композитов в области малых степеней наполнения связано с возникновением различных технологических дефектов, таких как трещины и поры, образующиеся в процессе изготовления, а также с увеличением остаточных напряжений вызванного различием в термическом расширении наполнителя и матрицы. Увеличение степени наполнения до определенного значения, соответствующего оптимальной степени наполнения v_0 , приводит к повышению прочности композита.

На данный момент существует ряд теорий, описывающих механизм усиления прочности наполненных композиций.

С точки зрения статистической теории влияние дисперсного наполнителя на прочностные свойства полимеров объясняется характером распределения внутренних дефектов в твердом теле. Упрочняющее действие наполнителя связано с изменением условий перенапряжения на краях трещин, с релаксацией напряжений и перераспределением их на большее число центров прорастания микротрещин, что приводит к увеличению среднего разрушающего напряжения. Развитие микро-трещины может быть остановлено при контакте с препятствием в виде частичек наполнителя и ее дальнейшее движение потребует повышения напряжения. Чем большая концентрация наполнителя в полимере, тем больше создается препятствий для развития трещин. Кроме того, происходит снижение дефектов структуры полимера в тонких слоях на границе с наполнителем. При степени наполнения полимера близкой к оптимальной, частицы наполнителя образуют непрерывную коагуляционную структуру, пронизывающую весь объем композита. Таким образом, повышение прочности наполненных композитов происходит за счет образования двух структур: первичной структуры, которую образуют частицы наполнителя, и вторичной структуры, создаваемой макромолекулами полимера, ориентированными на поверхности частиц наполнителя и образующих поверхностный слой с измененными свойствами.

С позиции энергетической концепции, упрочнение наполненных композиций происходит вследствие увеличения энергии, требующейся на разрушение материала, на величину энергии, затрачиваемой на образование новой поверхности прохождения трещины (возникшей вследствие обвивания трещиной ряда частиц наполнителя) и на удлинение фронта трещины. Снижение прочности при меньшем или большем оптимального содержания наполнителя v_0 (рис. 2) является результатом неэффективного взаимодействия полимерной матрицы с частицами наполнителя. При малых степенях наполнения частицы сравнительно далеко удалены друг от друга в объеме композита, поэтому эффект задержки трещины значительно снижен. При высоких степенях наполнения частицы упакованы настолько плотно, что композит представляет сплошную среду, в которой фронт трещины перестает взаимодействовать с отдельными частицами.

Другая теория объясняет увеличение прочности тем, что в присутствии наполнителя происходит сшивание соседних частиц наполнителя в структуре композита макромолекулами полимера. В результате между частицами наполнителя появляются мостики индивидуальных цепочек макромолекул, что способствует ограничению числа возможных конформаций макромолекул и их сегментного движения, что приводит к повышению модуля упругости и прочности композита.

Эффект упрочнения композитов в присутствии наполнителя во многом определяется структурой граничного слоя и прочностью адгезионного взаимодействия частиц наполнителя с полимером. Слой полимера около поверхности раздела фаз отличается по своим свойствам и структуре от основной массы полимера. Адсорбционное взаимодействие проявляется в радиально-сферической ориентации структурных единиц полимерной матрицы у поверхности наполнителя (рис. 3).

Ошибка!

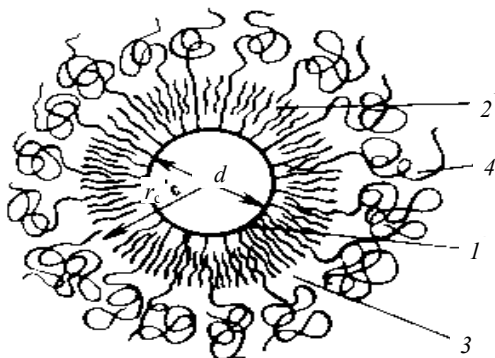


Рис. 3. Граничный слой полимера у поверхности частиц наполнителя:

- 1 – адсорбированный микрослой полимера (1...10 нм);
- 2 – ориентированный слой полимера ($\approx 0,7$ мкм);
- 3 – переходный (дефектный) слой полимера;
- 4 – полимер в объемной фазе; d – размер частицы наполнителя, r_c – радиус ближней корреляции

В ориентированном граничном слое плотность полимера выше по сравнению с объемной фазой. Плотность граничного слоя во многом определяется соотношением скоростей адсорбционного взаимодействия неотвержденного связующего с поверхностью наполнителя и структурообразования полимера. Если скорость отверждения превалирует над скоростью построения адсорбционных слоев, у поверхности наполнителя фиксируется более рыхлая и неравновесная структура, чем в объеме. Когда скорость адсорбционного взаимодействия выше, чем скорость образования пространственной сетки, формируется плотный адсорбционный слой, что положительно сказывается на эксплуатационных свойствах наполненного материала.

Таким образом, граничные слои у поверхности индивидуальной частицы наполнителя выступают в качестве элементарной квазичастицы новой фазы, так называемого фейзона. При малой концентрации наполнителя граничные слои удалены друг от друга и не оказывают влияния на свойства композита. С повышением степени наполнения отдельные частицы сближаются, и их граничные слои начинают взаимодействовать между собой, образуя в зазорах между частицами пленочную структуру матрицы (рис. 4). В виду того, что фейзонные слои полимера обладают ориентационно-упорядоченной структурированностью и повышенной кристалличностью, пленка отличается повышенной прочностью по сравнению со структурой объемной матрицы [14].

Ошибка!

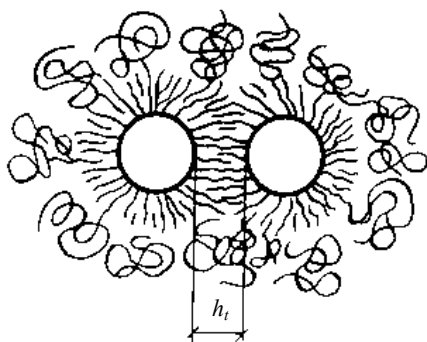


Рис. 4. Пленочная фаза полимера в зазоре между двумя частицами наполнителя

h_t – толщина пленки полимерной матрицы

При определенной степени наполнения происходит фазовый переход матрицы из объемного состояния в пленочное, затрагивающий весь объем композита, что приводит к повышению прочности композита. При высокой концентрации наполнителя значительно увеличивается дискретность пленочной структуры матрицы, что обусловлено дефицитом полимерного связующего и приводит к общему понижению прочностных характеристик материала.

Согласно полиструктурной теории композиционных материалов структура полимерных композитов с дисперсным наполнителем склонна к самоорганизации с образованием кластеров [13]. Под кластером понимается группа частиц наполнителя, разделенных тонкими прослойками полимера, полностью находящимися в пленочной фазе. Кластерные структуры из дисперсных частиц образуются вследствие протекания процессов (диффузионных, седиментационных и т.п.), связанных с самопроизвольным относительным перемещением частиц наполнителя, а также в результате вынужденного их движения при перемешивании. Процесс кластерообразования начинается с взаимодействия двух частиц. Ввиду того, что структура граничного слоя формируется в результате стремления частиц наполнителя снизить свою поверхностную энергию, энергетически более выгодно, когда граничные (фейзонные) слои отдельных частиц начинают взаимодействовать. Это приводит к неравномерному распределению частиц, но способствует компенсации энергетического избытка. Частицы начинают формироваться таким образом, чтобы полимер в пространстве между ними полностью переходил в ориентационно-упорядоченное состояние с образованием линейных кластеров (рис. 5).

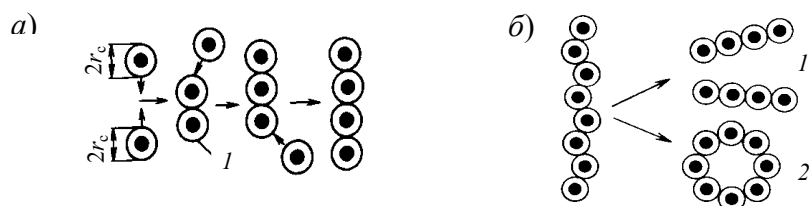


Рис. 5. Схема кластерообразования в полимерном композите:
а – образование линейного кластера (*1* – элементарный двухчастичный кластер); *б* – преобразование неустойчивого линейного кластера (*1* – линейный кластер, *2* – кольцеобразный кластер)

Увеличение длины линейных кластеров происходит до определенных размеров, после чего он становится гидродинамически неустойчивым и распадается на несколько малых линейных кластеров или образует кольцеобразный кластер (рис. 5, б). Кольцеобразные кластеры группируются между собой с образованием пространственных ячеистых кластеров, представляющие собой искаженные сферы, периферийный слой которых состоит из частиц наполнителя, чередующихся с пленочной фазой матрицы, а внутренняя область свободна от частиц и содержит матрицу в объемном состоянии. Если наполнитель полидисперсен, то в процессе его совмещения с полимером мелкие частицы «захватываются» поверхностью крупных частиц, в результате чего возникают плотные клубковые кластеры.

Кластеры, свободно распределенные в объеме материала и не связанные между собой, не производят упрочняющего действия. При разрушении они могут служить стопором трещин, снижая их скорость распространения, что приводит к повышению трещиностойкости композитов. Увеличение прочности происходит в том случае, когда в объеме композита образуется

пространственный каркас из частиц наполнителя и пленочной фазы матрицы, пронизывающий каркас объемной матрицы.

Переход от отдельных кластеров к каркасу происходит за счет объединения и укрупнения малых кластеров. На определенном этапе наполнения весь объем композита пронизывается одним бесконечным кластером с образованием пространственного каркаса, что приводит к увеличению прочности композита.

На прочность полимерных композитов значительное влияние оказывает дисперсность наполнителя. Основной величиной при этом является доля удельной поверхности наполнителя, приходящаяся на одну его частицу. Увеличение размера частиц наполнителя приводит к снижению их поверхностной энергии, а, следовательно, и энергии сцепления, что и приводит к снижению прочности композита. С увеличением дисперсности наполнителя прочность повышается. При дисперсном наполнителе, близки к размеру кристаллитов матрицы, такие частицы вызывают эффект, объясняемый тем, что с частицами, соизмеряемыми со структурными единицами матрицы, они неспособны создавать протяженные зоны искривления и увеличивать длину трещин. К тому же, дисперсность наполнителя чрезвычайно высокая, так как при этом повышается его склонность к агрегированию в сухом виде. Малые зазоры между частицами препятствуют затеканию полимерного связующего внутрь агрегатов. В результате при отверждении полимера происходит закапсулирование агрегатов частиц наполнителя в полимерной матрице, что приводит к понижению механических свойств полимерных композитов. Зависимость прочности полимерных композитов от среднего размера частиц наполнителя при постоянном его количественном содержании показана на рис. 6.

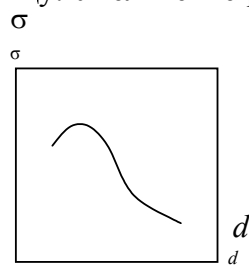


Рис. 6. Зависимость прочности полимерных композитов от среднего размера частиц наполнителя

энергии, а, когезии, что и приводит к композита. С увеличением прочность повышается. При дисперсным наполнителем, близки к размеру кристаллитов матрицы, такие частицы вызывают эффект объясняется тем, что с частицами, соизмеряемыми со матрицы, они неспособны влияния в матрице и тем самым длину трещин. К тому же, дисперсность наполнителя

увеличение прочности в значительной мере зависит от степени контакта частиц наполнителя с полимерной матрицей. Для обеспечения хорошей адгезии между эпоксидным полимером и наполнителем необходимо образование прочной негидролизуемой химической связи, т. е. на поверхности наполнителя должны быть группы, способные к химическому взаимодействию с функциональными группами эпоксидных связующих. Такие группы характерны для активных наполнителей (оксиды, силикаты и др.), на поверхности которых находится покров из гидроксильных групп. Молекулярное взаимодействие между полимером и наполнителем может протекать по различным механизмам. Основная роль отводится химическому взаимодействию между активными функциональными группами эпоксидной смолы и наполнителя с образованием прочных химических связей.

Кроме того, наблюдается существование всего спектра физических связей – от Ван-дер-Ваальсовых до водородных, обуславливающих явления смачивания, адгезии и образования межфазных слоев. Химическое взаимодействие эпоксидных смол с поверхностью наполнителя может протекать по нескольким механизмам [11]:

- 1) реакция поверхностных ОН-групп с эпоксидными группами;
- 2) реакция поверхностных ОН-групп с отвердителем;
- 3) реакция поверхностных ОН-групп с ОН- группами полимера;
- 4) взаимодействие различных поверхностных центров с полимером.

В результате реакции между смолой и полимером возникают в основном прочные химические связи типа С–О, которые в значительной степени обуславливают высокую адгезию эпоксидных полимеров. Однако такие связи легко гидролизуются, что является причиной малой водостойкости наполненных эпоксидных материалов. При химической модификации поверхности наполнителя эпоксидная матрица может взаимодействовать с привитыми на поверхности наполнителя бифункциональными молекулами с образованием негидролизуемых связей Si–O–Si и C–C, что значительно повышает водостойкость материалов. При взаимодействии эпоксидных смол с другими активными центрами, не содержащими ОН-группы, могут протекать и другие реакции.

Гидроксильные группы играют наибольшую роль при взаимодействии наполнителей с эпоксидными смолами. Однако кроме гидроксильных групп на поверхности наполнителя могут находиться адсорбированные из воздуха молекулы воды и других соединений, затрудняющих смачивание и взаимодействие полимера с наполнителем. С целью увеличения адгезионной связи на поверхности раздела, наполнитель подвергают обработке поверхностно-активными веществами (ПАВ).

Введение наполнителя приводит к повышению теплофизических характеристик полимерных композитов. Испытания эпоксидно-диановых полимеров, наполненных различными дисперсными наполнителями (асбофрикционные отходы – мелкодисперсный полиминеральный порошок $d = 4 \dots 12$ мкм (отходы производство асбестотехнической промышленности), керамзитовая крошка $d = 0,14 \dots 1,25$ мм и др.) при различных видах нагрузки показало, что с увеличением степени наполнения происходит увеличение прочности и теплостойкости композитов (рис. 7), повышение температуры стеклования T_c и снижение коэффициента термического расширения α (табл. 3).

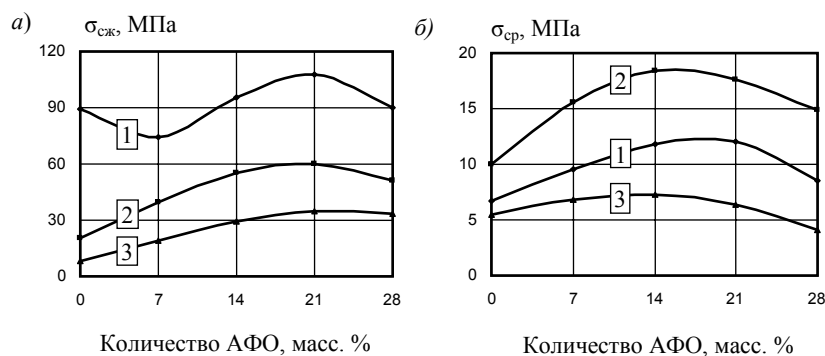


Рис. 7. Зависимость прочности ЭД-20 при сжатии (а) и срезе (б) от количества АФО: при температуре испытания: 1 – 20 °С, 2 – 40 °С, 3 – 60 °С

3. Влияние вида и количества наполнителя на теплофизические характеристики эпоксиполимера ЭД-20 [21]

Состав композиции, масс, %		$T_c, ^\circ\text{C}$	$\alpha_1 \cdot 10^6, \text{град}^{-1} *$	$\alpha_2 \cdot 10^6, \text{град}^{-1} **$	
ЭД-20		51	88	128	
ЭД-20	АФО	14 масс, %	57	70	106
		28 масс, %	59	72	97
	Керамзитовая крошка	27 масс, %	56	69	104
		48 масс, %	65	44	62

Примечание: * – ниже T_c , ** – выше T_c

Введение поверхностно-активных веществ (ПАВ)

ПАВ называют органические соединения, содержащие функциональные группы, способные взаимодействовать с полимерной матрицей и реагировать с активными центрами на поверхности наполнителя. ПАВ, реагируя с активными группами наполнителя, образует химические связи. Преобладающим типом связи считается водородная. Возможно также образование небольшого числа ковалентных связей. Теории, объясняющие действие ПАВ на прочность связи жесткой и полимерной фаз, основаны на предположении о том, что для уве-

личения прочности композита необходима эффективная передача внешнего усилия на все частицы наполнителя через границу раздела фаз. ПАВ способствуют увеличению контакта между наполнителем и матрицей, обеспечивают наиболее полное смачивание поверхности наполнителя полимером и образование на поверхности наполнителя слоев полимера, способных значительно деформироваться без разрушения. Кроме того, наличие ПАВ в композите способствует более полной лиофилизации поверхности наполнителя полимером, предотвращает скопление влаги на поверхности раздела, снижает седиментацию частиц наполнителя и уменьшает число пор и раковин, образующихся в процессе приготовления [15].

Как видно из рисунка 8 [13], зависимость прочности композитов от содержания ПАВ имеет экстремальный характер, что подтверждается многими исследователями. Малые количества ПАВ распределяются на поверхности наполнителя в виде пленочных островков, что способствует увеличению числа частиц наполнителя, свободно участвующих в образовании коагуляционных сетчатых структур. Это приводит к росту прочности (рис. 8, кривая 2). При большой концентрации ПАВ наблюдается адсорбционное насыщение слоя ПАВ на всей поверхности наполнителя в виде толстой полимолекулярной пленки. При этом ПАВ начинает проявлять свойства, характерные для его объемного состояния, и выделяется в независимый структурный компонент композита. В результате происходит снижение адсорбции полимера на наполнителе вследствие экранирования частиц наполнителя толстой прослойкой ПАВ, разрушение коагуляционной структуры и понижение прочности композита в целом (рис. 8, кривая 3). Суммарный эффект упрочнения дает экстремальную зависимость прочности от концентрации ПАВ (рис. 8, кривая 1).

ПАВ, играя роль сшивающего агента между наполнителем и матрицей, способствует уплотнению полимерной структуры и устранению дефектов на поверхности раздела, в результате чего снижается диффузия и повышается стойкость модифицированных эпоксидных композитов к действию агрессивных сред.

Повышенные деформационные характеристики прослойки ПАВ позволяют снижать концентрации напряжений у поверхности наполнителя, возникающие при усадке отверждаемого композита, а также за счет разницы коэффициентов линейного температурного расширения наполнителя и матрицы. К тому же ПАВ препятствует формированию крупных надмолекулярных образований полимера, что приводит к повышению прочности адгезионного взаимодействия композита с различными материалами.

Наибольшее применение находят силановые поверхностно-активные вещества, к которым относятся аминопропилтриэтоксисилан, винилбензилсилан, этилтриметоксисилан и др.

Эффективным способом введения ПАВ является совместный помол с наполнителем, поскольку свежееобразованная твердая поверхность обладает повышенной активностью и быстро покрывается пленкой ПАВ. Также применяется способ промывки частиц наполнителей растворами ПАВ, но при этом увеличивается расход ПАВ. Более перспективным является введение ПАВ непосредственно в связующее, что позволяет использовать различные их типы, независимо от степени растворимости, а также уменьшить концентрацию добавок.

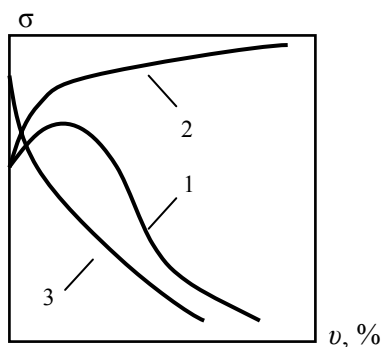


Рис. 8. Зависимость прочности σ композита от концентрации ПАВ v
Пластификация

С целью придания специальных эксплуатационных свойств полимерным материалам, а также улучшения технологичности их переработки, широкое применение находит пластификация эпоксидных полимеров. Пластификатором называют вещество низкомолекулярного, олигомерного или полимерного характера, которое вводится в полимер для изменения его структуры и свойств. Основной задачей пластификации является модификация эпоксидных полимеров, приводящая к облегчению переработки в изделия и улучшающая эластичность (обратимую деформативность) эпоксидных материалов [16].

В общем, задачами пластификации являются:

- перевод полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние с целью резкого повышения его деформационной способности;
- снижение температуры релаксационных переходов полимеров для уменьшения напряжений, возникающих при деформации, с целью предупреждения хрупкого разрушения;
- облегчение условий переработки полимеров путем снижения температуры текучести при заданном напряжении или эффективной вязкости при заданной температуре;
- повышение ударной прочности полимеров.

Введение в полимерную смесь пластификаторов позволяет изменять реологические характеристики композитов, увеличивать срок их службы, интенсифицировать технологический процесс и снижать энергоемкость производства, снижать стоимость материалов, экономить дефицитное сырье за счет вовлечения в производство крупнотоннажных отходов промышленности.

Пластификаторы уменьшают хрупкость, повышают морозостойкость и стойкость к резкому изменению температуры отвержденных композитов. Однако они снижают термостойкость, уменьшают прочность при изгибе, растяжении и сжатии, ухудшают диэлектрические характеристики эпоксидов.

На рисунке 9 приведены графики зависимости изменения прочности эпоксиполимера ЭД-20 от содержания пластификатора МСЭ (маточная смола эпоксидная – МСЭ – низкомолекулярный продукт отходов производства эпоксидных смол) при сжатии, изгибе и срезе. Как видно из рисунка 9 введение пластификатора приводит к снижению прочности композитов при сжатии и изгибе. При срезе, наоборот, происходит повышение прочности композита за счет снижения хрупкости и увеличения деформативности [21].

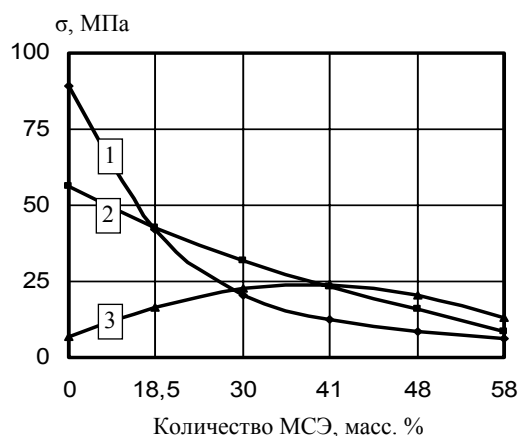


Рис. 9. Зависимость прочности ЭД-20 от количества МСЭ при:
1 – сжатии, 2 – изгибе; 3 – срезе.

Существует два основных метода модификации [1]:

- молекулярная пластификация, механизм которой сводится к преобразованию свойств системы на молекулярном уровне;
- структурная пластификация, при которой изменение механических свойств полимера происходит на уровне надмолекулярных образований полимера.

Под молекулярной пластификацией подразумевается изменение свойств полимеров путем введения в них веществ (главным образом низкомолекулярных), совмещающихся с полимером на молекулярном уровне. Принцип действия таких пластификаторов заключается в том, что благодаря взаимодействию полимера с молекулами пластификатора ослабляются силы взаимодействия макромолекул между собой. Это облегчает возможность взаимной перегруппировки звеньев макромолекул под влиянием внешних полей и увеличивает податливость системы.

Структурная пластификация полимеров связана с эффектом изменения механических свойств при введении относительно малых количеств низкомолекулярных веществ, практически несовместимых с полимером. Вводимый пластификатор распределяется между надмолекулярными структурными элементами, облегчая взаимные перемещения агрегатов макромолекул.

Для применения предлагается большой ассортимент пластификаторов (более 500) разных классов, избирательно улучшающих определенные эксплуатационные характеристики сетчатых полимеров. Однако промышленное значение имеют не более 100. К числу важнейших пластификаторов относятся эфиры ароматических и алифатических карбоновых кислот, эфиры гликолей и фосфорной кислоты, полиэфиры, эпоксицианированные соединения [16].

С целью снижения начальной вязкости реакционных смесей и повышения их жизнеспособности широко применяются различные виды разбавителей и растворителей. Применение реакционноспособных разбавителей (каменноугольные смолы, дегти, пеки, битумы, кубовые остатки ректификации сырого бензола, сланцевые масла и др.) дает значительное снижение стоимости полимерных композиций, а также улучшает их физико-механические свойства.

Разбавители, не вступающие в химическое взаимодействие с компонентами эпоксидного связующего, являются инертными. Фенолы и фенольные смолы вводятся как нереакционноспособные разбавители с аминными отвердителями, причем фенольные смолы как резольного, так и новолачного типов, используемые в смеси с полифункциональными аминами, дают возможность получать составы холодного отверждения при значительном ослаблении экзотермического эффекта.

Особый практический интерес представляет использование в качестве разбавителей крупнотоннажных отходов производств химической и нефтехимической промышленности. Их применение экономически выгодно, поскольку наряду с сокращением расхода дефицитных смол и отвердителей и снижением стоимости полимерных композиций решаются важные экологические задачи утилизации этих отходов.

При введении малых доз пластификаторов также может наблюдаться эффект антипластификации. При этом возрастает модуль упругости и прочность, снижается деформативность и ударная вязкость полимера, что противоположно изменениям, наблюдающимся при пластификации. В основе механизма антипластификации лежат несколько эффектов: усиление взаимодействия между полярными группами полимера и антипластификатора, происходящего за счет образования сольватных комплексов полимер-модификатор-полимер, уменьшение свободного объема и повышение жесткости полимера вследствие заполнения пустот молекулами антипластификатора.

Эластификация

Особое внимание уделяется повышению ударной прочности эпоксидных композитов. В настоящее время известны различные способы снижения хрупкости эпоксидных композиций.

Снижение хрупкости и повышение деформативности может достигаться введением гибкоцепных добавок, которые либо химически взаимодействуют с эпоксиполимером в ходе от-

верждения с образованием блок-привитых сополимеров, либо остаются непрореагировавшими в процессе структурообразования.

Одним из перспективных и эффективных способов эластификации эпоксидных полимеров является модификация их жидкими каучуками [10]. В результате такой модификации возрастает ударная прочность, удлинение при разрыве и работа разрушения, понижается хрупкость модифицированного полимера. Эффект упрочнения и повышения ударной прочности эпоксидных полимеров каучуками объясняется наличием нескольких механизмов: иницированием каучуком микротрещин (крейзообразование) в полимере, сдвиговой текучестью, перераспределением и релаксацией напряжений и др.

Наибольший эффект эластификации достигается введением в олигомерное связующее низкомолекулярных каучуков, способных химически взаимодействовать с компонентами связующего. Совместимость каучука с эпоксидной матрицей зависит от его полярности и природы реакционноспособных групп. В зависимости от скорости взаимодействия каучука с эпоксидным олигомером и его отверждения молекулы каучука могут быть диспергированы в структуре полимера или выделиться в виде дискретной фазы. Наличие второй фазы является необходимым условием обеспечения высокой эффективности модификации. Существенную роль также играет прочность химического взаимодействия частиц каучука с эпоксиолигомером. Наилучшими модифицирующими свойствами обладают сополимеры бутадиена с акрилонитрилом, содержащие реакционноспособные группы, которые могут образовывать прочные химические связи с эпоксидными группами.

Легирование

Одним из способов повышения деформационно-прочностных свойств эпоксидных полимеров является легирование. Механизм легирования широко исследован применительно к термопластам, в последнее время легирующие добавки используют и для модификации терморезистивных полимеров. Сущность его заключается в усилении межглобулярных зон в результате введения малых количеств нерастворимых в олигомере добавок (от 0,1 до 5 %), приводящих к повышению подвижности формирующихся полимерных цепей системы вследствие уменьшения ее вязкости, что способствует увеличению плотности сшивки и молекулярной упаковки пространственной сетки. В отвержденном полимере они присутствуют в виде дисперсионных включений, снижающих напряжения и препятствующих росту микротрещин, что увеличивает энергию разрушения и соответственно прочность композиций. В качестве легирующих добавок часто используются органические пигменты и красители.

Стабилизация

При эксплуатации, переработке и хранении в полимере происходит ряд химических и физических превращений, приводящих к потере им комплекса полезных свойств. Совокупность процессов, происходящих в полимере при длительной эксплуатации, принято называть старением полимера. Старение происходит в результате действия различных факторов: тепла, света, кислорода, под влиянием агрессивных сред и др. Причиной старения является окисление (деструкция) макромолекул полимера. Процессы деструкции при старении классифицируют по характеру воздействия на макромолекулу: термическое, термоокислительное, механохимическое, радиационное, фотодеструкция, хемодеструкция и др. [17].

С целью предотвращения старения полимеров широко используются различные методы стабилизации. Основным способом стабилизации является введение в полимер специальных добавок – стабилизаторов (антиоксидантов, светостабилизаторов, антирадов).

Воздействие кислорода и повышенных температур приводит к термоокислительной деструкции полимера. Экспозиция при повышенных температурах приводит к снижению механических и электрических свойств, происходит изменение окраски, появляется запах. Скорость процесса деструкции зависит от типа эпоксидного олигомера и отвердителя, температуры окружающей среды и продолжительности воздействия.

Причина термостарения эпоксидных материалов при их эксплуатации в условиях повышенных температур связана с радикальными реакциями окисления. Продуктами деструкции являются окись углерода, метан, формальдегид, акролеин, ацетальдегид, а также незначительные количества этана, этилена, пропана, пропилена и др. К числу активных частиц молекулярной природы относятся гидроперекиси, распад которых на радикалы инициирует вырожденное разветвление кинетических цепей окисления и распад макромолекул, сопровождаемый снижением молекулярной массы и потерей прочности полимера. Концентрация перекисей в смоле в значительной степени зависит от типа отвердителя. Эпоксидная смола, отвержденная полиэтиленполиамином, начинает окисляться с заметной скоростью уже при 150 °С, а смола, отвержденная малеиновым ангидридом, при 200 °С.

Вещества, повышающие устойчивость полимеров к действию кислорода, называются антиоксидантами (антиокислителями). По механизму действия эти вещества разделяют на несколько типов: ингибиторы окисления, обрывающие цепи реакции окисления с образованием малоактивных радикалов (ароматические амины, фенолы, бисфенолы), и восстановители, реагирующие с гидроперекисными группами без образования свободных радикалов (органические сульфиды, селениды, жирноароматические фосфиты).

4. Химическая стойкость некоторых полимеров при комнатной температуре [20]

Полимер	Кислоты			Щелочи		Углеводороды			Кетоны	Масла
	сла-бые	сильные	окисляю-щие	сла-бые	силь-ные	алифа-тичес-кие	хлорирован-ные	арома-тичес-кие		
Полиэтилен	+	+	–	+	+	+	–	0	0	+
Полистирол	+	0	–	+	+	0	–	–	–	0
Полиэфир-ные смолы	0	–	–	+	+	+	0	–	0	+
Эпоксид-ные смолы	+	–	–	+	0	+	0	+	0	+

Примечание: + (стойкий); 0 (условно стойкий); – (нестойкий)

Воздействие жидких агрессивных сред вызывает хемодеструкцию полимерных материалов. Наиболее типичными агрессивными средами являются вода, водные растворы кислот, солей и щелочей. Эпоксидные смолы по химической стойкости превосходят многие полимеры (табл. 4). Они устойчивы к действию слабых растворов кислот, щелочи, масел, органических растворителей.

Стойкость эпоксидного полимера к действию агрессивных сред в значительной степени зависит от типа олигомера и отвердителя, вида химического реагента, температуры, а также наличия модифицирующих добавок в полимере. Наименьшей стойкостью к воде и кислотам отличаются полимеры аминного отверждения, что связано с высоким содержанием гидроксильных групп. В то же время эти полимеры обладают высокой щелочестойкостью. Полимеры ангидридного отверждения обладают еще большей стойкостью к действию кислот и воды, что связано с наличием сложноэфирных связей и уменьшением содержания ОН-групп. Стойкость эпоксидных полимеров к действию органических растворителей зависит от природы растворителей: сорбция высокополярного ацетона протекает гораздо активнее сорбции толуола.

Одной из наиболее агрессивных жидкостей является вода, самая распространенная из всех традиционных сред, имеющая наименьший размер молекул. Это обуславливает возможность ее проникания в большее количество дефектов структуры и способность к образованию водородных связей с гидроксильными группами отвержденных эпоксидных полимеров, что приводит к существенному снижению их физико-механических свойств. При этом она может оказывать пластифицирующий эффект на матрицу, изменяя ее свойства, или атаковать поверхность раздела субстрат–матрица, вызывая ее разрушение. Кроме общей тенденции ухудшения физических свойств при воздействии воды могут наблюдаться более

сложные специфические эффекты: увеличение податливости и ударной вязкости эпоксидных композитов, смещение температуры релаксационных переходов и т.д. [20].

Вода также оказывает влияние на механические показатели эпоксидных композитов. Проникая в поры и микротрещины, вода при замораживании увеличивается в объеме, вызывая внутренние напряжения в теле полимера. С увеличением циклов замораживания-оттаивания происходит разуплотнение структуры полимера, что сказывается на снижении его деформационно-прочностных показателей.

Защита полимеров от воздействий агрессивных сред достигается путем химической модификации структуры эпоксидных смол и отвердителей, введением химически стойких наполнителей, легирующих добавок. На стойкость эпоксидных полимеров к действию химически активных реагентов влияет густота пространственной сетки макромолекул. С увеличением густоты сетки и увеличением плотности упаковки макромолекул химическая стойкость эпоксидных полимеров повышается. Существенное влияние оказывают условия отверждения полимера.

При воздействии солнечного света также протекают окислительные процессы, приводящие к старению полимера. При этом происходит снижение механических и электрических свойств полимера, наблюдается растрескивание поверхности, изменяется окраска. Наиболее вредное воздействие оказывает УФ излучение в диапазоне 290...400 нм. Энергия УФ-радиации обычно превышает уровень, необходимый для разрушения химических связей в полимерных цепях. В результате поглощения полимером УФ-излучения, как и в случае термической деструкции, происходит возбуждение макромолекулы. Поглощенная энергия вызывает разрушение наиболее слабых химических связей в цепях. При этом образуются активные свободные радикалы, инициирующие деструкцию полимера. Свободные радикалы также могут вызывать сшивание эпоксидного полимера. Присутствие атмосферного кислорода и воды ускоряет процесс деструкции. Повышение температуры приводит к возрастанию скорости окисления полимера.

Для защиты от действия света применяются светостабилизаторы, действие которых основано как на поглощении фотохимической активной компоненты солнечного света или на дезактивации возбужденных молекул, уже поглотивших квант света, так и на торможении темновых реакций, индуцированных светом. В качестве светостабилизаторов используют различные неорганические пигменты (TiO_2 , ZnS), органические УФ-абсорберы (эфиры салициловой кислоты, производные бензотриазола, резорцина, бензиимидазолы и др.), металлоорганические соединения [1].

Стойкость эпоксидных композитов к действию ионизирующего излучения повышается за счет введения антирадов. Наиболее эффективные антирады – различные ароматические соединения: углеводороды (нафталин, антрацен), амины, фенолы, тионафтолы, дифинилдисульфиды и др. Их действие основано на рассеивании в виде тепла энергии, поглощенной полимером, не претерпевая при этом значительных изменений.

Снижение горючести эпоксидных композитов достигается при использовании антипиренов, в качестве которых используют галогенсодержащие ароматические амины и полиамины, производные трифосфонитрилхлорида и др.

2.3. Физическая модификация

Наряду с описанными методами широко применяются физические методы модификации эпоксидных полимеров. К ним относятся: термическая обработка, модификация лучевыми методами, модификация вакуумно-компрессорной обработкой, периодическим деформированием, обработка полимеров в электрических и магнитных полях [18].

Физическую модификацию можно осуществлять на различных стадиях получения, переработки и применения полимеров: при синтезе, на стадии переработки полимера в изделие, при обработке готового материала до или во время его использования в определенных условиях. Часто физическую модификацию применяют совместно с химическими или физико-химическими методами модификации полимеров.

Одним из эффективных методов повышения эксплуатационных свойств эпоксидных материалов является термообработка. Термообработка существенно влияет на молекулярную

подвижность, структурную упорядоченность, скорость и глубину отверждения, что отражается на улучшении физических свойств эпоксидных материалов.

Термообработку проводят на воздухе, в инертных газах или жидких средах – теплоносителях: минеральном масле, кремнийорганических жидкостях, парафине, воде. Источниками тепла могут быть электрические, ИК и другие нагреватели.

Особое внимание уделяется выбору режимов отверждения эпоксидных композиций. Основными параметрами при этом являются – температура и продолжительность отверждения, а также скорость нагревания и охлаждения. Выбор температуры отверждения зависит от типа эпоксидного олигомера и применяемого отвердителя. Эпоксидные материалы, отвержденные при повышенных температурах, отличаются повышенной прочностью и жесткостью, что объясняется изменением надмолекулярной структуры эпоксиолигомера (рис. 10).

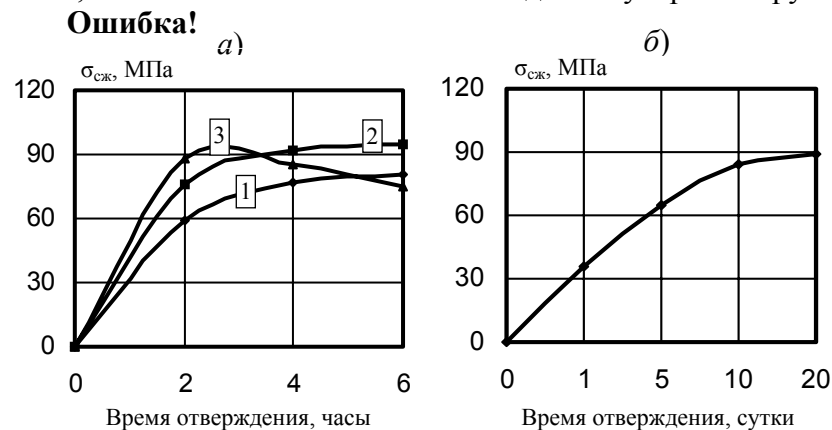


Рис. 10. Зависимость прочности ЭД-20 при сжатии от времени отверждения:

a – при повышенных температурах отверждения: 1 – 50 °С, 2 – 100 °С, 3 – 150 °С; *б* – при комнатной температуре 20 °С

Как видно из рисунка 10, *a*, экстремальный рост прочности полимера происходит в первые два часа термообработки, а затем замедляется. Причем при температуре 150 °С при термообработке свыше двух часов прочность даже снижается, что обусловлено процессами термической деструкции полимера. При комнатной температуре процесс отверждения и структурирования эпоксиолигомера стабилизируется лишь на 20 суток [21].

Температура отверждения оказывает существенное влияние на вид и размер надмолекулярных образований в полимере. С повышением температуры вследствие интенсификации теплового движения молекул уменьшаются размеры ассоциатов и время их жизни, что сказывается на уменьшении размера глобул. От размера глобул зависит плотность сетки, а, следовательно, и параметры упругих свойств полимеров. Полимеры с мелкоглобулярной структурой отличаются большей прочностью, поскольку уменьшение размера глобул повышает вероятность химического и физического взаимодействия молекул за счет функциональных групп, расположенных на поверхности. Увеличение глубины отверждения приводит к смещению температуры стеклования полимеров в область более высоких температур. Существенно снижаются сроки отверждения, что может значительно ускорить технологию эпоксидных материалов.

Также возможна температурная обработка уже отвержденных полимеров. При этом происходит уменьшение числа непрореагировавших функциональных групп олигомера и отвердителя вследствие доотверждения полимера, увеличивается глубина отверждения, что вызывает повышение эксплуатационных характеристик эпоксидных материалов.

Значительное влияние на структуру и свойства эпоксидных материалов оказывает их модификация периодическим деформированием. К этому методу модификации относятся ультразвуковая и вибрационная обработка.

Ультразвуковое воздействие рассматривается как один из путей совершенствования технологии полимерных материалов, особенно на стадии совмещения составляющих композита и формирования его структуры. Под действием ультразвука изменяются условия гомогени-

зации смеси, ее вязкость, время релаксации и кинетика отверждения эпоксидных смол. Обработка ультразвуком позволяет повысить деформационно-прочностные и адгезионные характеристики материалов, снижается уровень остаточных напряжений, увеличивается долговечность, к тому же значительно сокращается время отверждения.

Эффективным методом повышения эксплуатационных характеристик эпоксидных композитов является виброобработка. Под действием низкочастотных колебаний резко снижается вязкость композиций, улучшаются условия их гомогенизации и переработки. Вибрационное воздействие на олигомер перед его отверждением приводит к получению менее дефектной и более упорядоченной структуры, что способствует возрастанию прочности полимеров.

Достаточно широко используется обработка полимеров в магнитном поле. При воздействии магнитного поля снижается вязкость полимерной смеси, повышается ее однородность. В результате образования более упорядоченной структуры отвержденных композиций повышается их прочность, а также ряд других эксплуатационных характеристик. Аналогичные результаты дает радиационное отверждение эпоксидов.

Успешно применяются методы модификации низкотемпературной и электротермической обработкой, ультрафиолетовым и инфракрасным излучением и т.д. [18].

На практике для придания материалам ряда специальных свойств часто используется комбинация нескольких методов физической модификации одновременно с другими методами модификации.

3. ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе эпоксидных смол широко используются в различных областях строительной индустрии. В связи с этим, в широких пределах варьируются требования к эксплуатационным показателям эпоксидных ПКМ. Порой предъявляемые к ПКМ требования противоречат друг другу. Так, например, условия эксплуатации материала могут потребовать от ПКМ одновременного наличия таких свойств как высокая прочность, эластичность и термостойкость.

Получение ПКМ с требуемыми эксплуатационными характеристиками может быть достигнуто модификацией исходного эпоксидного полимера, в процессе которой происходит целенаправленное регулирование структуры и связанных с нею свойств на различных уровнях структурной организации полимера.

Получение эпоксидных полимерных композитов строительного назначения с заранее заданными свойствами, как правило, связано с применением физико-химических методов модификации: введение твердых нерастворимых наполнителей и заполнителей, ПАВ, инертных пластификаторов и разбавителей. Выбор того или иного модификатора или их комбинации вызывает необходимость выполнения комплекса экспериментальных исследований с целью определения и направленного регулирования свойств разрабатываемого материала и оптимизации его структуры.

3.1. Методы определения эксплуатационных свойств ПКМ

Адекватная оценка соответствия эксплуатационных свойств материалов предъявляемым требованиям предполагает проведение ряда экспериментальных исследований отдельных характеристик материала, в ходе которых должны быть получены сопоставимые экспериментальные данные. Для соблюдения этого условия при проведении испытаний (выборе размеров образцов для испытаний, режимов нагружения, методики обработки экспериментальных данных и т.д.) следует руководствоваться указаниями соответствующих ГОСТов на испытания пластмасс и других нормативных документов.

Ниже приведено описание экспериментальных методов определения основных свойств полимеров и полимерных композитов, наиболее часто используемых при выборе возможной области применения полимерных материалов строительного назначения.

3.1.1. Определение механических свойств ПКМ

Определение физико-механических характеристик полимеров и полимерных композитов предполагает проведение испытаний при кратковременном действии нагрузок. Результатом таких испытаний является определение разрушающего напряжения при различных видах на-

грузок, модуля упругости материала, значения относительного удлинения (деформации) и прочих характеристик. Кратковременные испытания следует проводить на универсальной разрывной машине для испытания пластмасс, оборудованной автоматическим графопостроителем, позволяющим фиксировать значения деформации образца при любой величине прикладываемой нагрузки.

Кратковременные испытания на поперечный изгиб

Для испытаний полимерных материалов на поперечный изгиб используют образцы в форме прямоугольной призмы с размерами $h \times b = 5 \times 10$ мм и длиной $L = 120$ мм [24]. Испытания проводят по трехточечной схеме с расстоянием между опорами равным 100 мм (рис. 11).

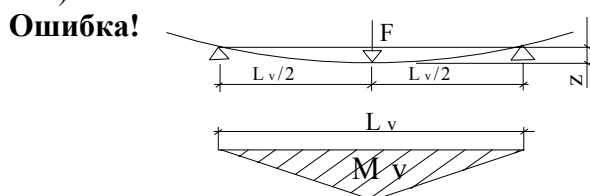


Рис. 11. Схема нагружения при поперечном изгибе

Скорость нагружения (деформации) определяют по формуле:

$$v = \frac{u \cdot L_v^2}{6h} = \frac{0,01 \cdot 100^2}{6 \cdot 5} = 3,3 \text{ мм/мин},$$

где $u = 0,01$ мм – скорость относительной деформации крайних волокон образца; $L_v = 100$ мм – расстояние между опорами; $h = 5$ мм – толщина образца.

По результатам испытаний определяют разрушающее напряжение σ (МПа), модуль упругости E (МПа) и значение относительной деформации ε (%) при изгибе при заданных температурах.

Разрушающее напряжение определяют по формуле [24]:

$$\sigma_u = \frac{3P_i L_v}{2bh^2} \left(1 + \frac{4z^2}{L_v^2} \right),$$

где P – нагрузка, Н; z – значение прогиба образца, мм; h, b – толщина и ширина образца, соответственно, мм; L_v – расстояние между опорами, мм.

Модуль упругости при изгибе ($E_{\text{изг}}$) в МПа вычисляют по формуле [26]:

$$E_{\text{изг}} = \frac{(F_2 - F_1)L_v^3}{4bh^3(z_2 - z_1)},$$

где F_2 – нагрузка, соответствующая относительной деформации 3 %; F_1 – нагрузка, соответствующая относительной деформации 1 %; z_2 – прогиб образца, соответствующий относительной деформации крайних волокон 3 %, мм; z_1 – прогиб образца, соответствующий относительной деформации крайних волокон 1 %, мм.

Значения F_2 и F_1 определяют по диаграмме нагрузка-деформация, построенной на графопостроителе разрывной машины.

Относительную деформацию крайних волокон (ε) вычисляют по формуле:

$$\varepsilon = \frac{6zh}{L_v^2},$$

где z – значение прогиба образца, мм; h – толщина образца, мм; L_v – расстояние между опорами, мм.

За результаты испытания принимают среднее арифметическое всех параллельных испытаний, но не менее пяти.

Кратковременные испытания на сжатие

Для испытаний на сжатие используют образцы в виде прямоугольной призмы с квадратным основанием, размером $a \times b = 10 \times 10$ мм [23].

Высоту образца определяют по формуле:

$$h = \frac{\lambda}{3,46} a = \frac{10}{3,46} \cdot 10 = 28,9 \approx 30 \text{ мм},$$

где $\lambda = 10$ – коэффициент гибкости образца.

Скорость нагружения v (мм/мин) вычисляют по формуле:

$$v = 0,03 \cdot \frac{h}{t} = 0,03 \cdot \frac{30}{1} = 0,9 \text{ мм/мин},$$

где $h = 30$ мм – высота образца; $t = 1$ мин.

По результатам испытаний определяют разрушающее напряжение σ (МПа), модуль упругости E (МПа) и значение относительной деформации ε (%) при сжатии при заданных температурах испытаний.

Разрушающее напряжение при сжатии (σ) в МПа вычисляют по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{A_0},$$

где P – разрушающая нагрузка, Н; A_0 – площадь минимального поперечного сечения, мм².

Минимальную площадь поперечного сечения вычисляют по минимальному значению ширины и толщины образца, измеренных не менее чем в трех местах по высоте образца.

Относительную деформацию сжатия при разрушении (ε) в процентах вычисляют по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100,$$

где Δh – уменьшение высоты образца в момент разрушения или при пределе текучести, мм; h_0 – начальная высота образца, мм.

Модуль упругости при сжатии (E_c) в МПа вычисляют по формуле [26]:

$$E_c = \frac{(F_2 - F_1) h_0}{A_0 (\Delta h_2 - \Delta h_1)},$$

где F_2 – нагрузка, соответствующая относительной деформации 3 %; F_1 – нагрузка, соответствующая относительной деформации 1 %; h_0 – начальная высота образца, мм; A_0 – площадь начального поперечного сечения образца, мм²; Δh_2 – изменение высоты, соответствующее нагрузке F_2 , мм; Δh_1 – изменение высоты, соответствующее нагрузке F_1 , мм.

Значения F_2 и F_1 определяют по диаграмме нагрузка-деформация, построенной на графопостроителе разрывной машины.

За результаты испытания принимают среднее арифметическое всех параллельных испытаний, но не менее пяти.

Кратковременные испытания на растяжение

Для испытаний применяют образцы в виде лопатки (рис. 12), размеры которых указаны в табл. 5.

5. Размеры образцов при испытаниях на растяжение [22]

Параметр	Размеры, мм
Общая длина l_1 , не менее	150
Расстояние между метками, определяющее положение кромок зажимов на образце l_2	115 ± 5
Длина рабочей части l_3	$60 \pm 0,5$
Расчетная длина l_0	$50 \pm 0,5$
Ширина головки b_1	$20 \pm 0,5$
Ширина рабочей части b_2	$10 \pm 0,5$
Толщина d	от 1 до 10
Радиус закругления r , не менее	60

Ошибка!

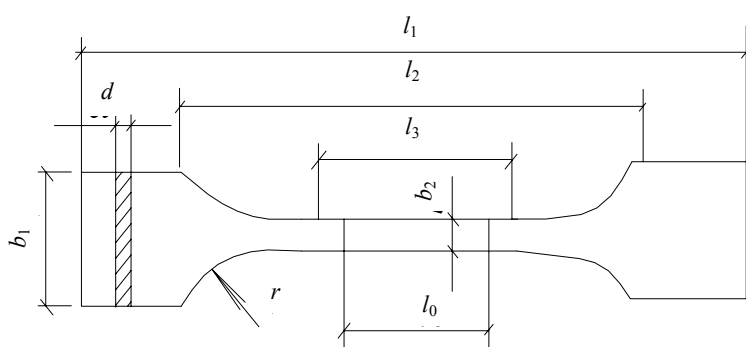


Рис. 12. Форма образцов для испытаний на растяжение

Толщину и ширину образцов измеряют в трех местах, в середине и на расстоянии 5 мм от положения кромок зажимов. Вычисляют среднее арифметическое, по которому вычисляют начальное поперечное сечение A_0 .

Значение прочности (σ) в МПа вычисляют по формулам:

- прочность при растяжении:

$$\sigma_{\text{рм}} = F_{\text{рм}} / A_0;$$

- прочность при разрыве:

$$\sigma_{\text{рр}} = F_{\text{рр}} / A_0;$$

- предел текучести при растяжении:

$$\sigma_{\text{рт}} = F_{\text{рт}} / A_0;$$

- условный предел текучести:

$$\sigma_{\text{рту}} = F_{\text{рту}} / A_0,$$

где $F_{\text{рм}}$ – максимальная нагрузка при испытании на растяжение, Н; $F_{\text{рр}}$ – нагрузка, при которой образец разрушился, Н; $F_{\text{рт}}$ – растягивающая нагрузка при достижении предела текучести, Н; $F_{\text{рту}}$ – растягивающая нагрузка при достижении условного предела текучести, Н; A_0 – начальное поперечное сечение образца, мм².

Удлинение (ϵ) в процентах вычисляют по формулам:

- относительное удлинение при максимальной нагрузке:

$$\epsilon_{\text{рм}} = \frac{\Delta l_{\text{ом}}}{l_0} \cdot 100 ;$$

- относительное удлинение при разрыве:

$$\varepsilon_{pp} = \frac{\Delta l_{op}}{l_0} \cdot 100;$$

– относительное удлинение при пределе текучести:

$$\varepsilon_{pt} = \frac{\Delta l_{от}}{l_0} \cdot 100,$$

где $\Delta l_{ом}$ – изменение расчетной длины образца в момент достижения максимальной нагрузки, мм; Δl_{op} – изменение расчетной длины образца в момент разрыва, мм; $\Delta l_{от}$ – изменение расчетной длины образца в момент достижения предела текучести, мм.

Модуль упругости при растяжении (E_p) в МПа вычисляют по формуле [26]:

$$E_p = \frac{(F_2 - F_1)l_0}{A_0(\Delta l_2 - \Delta l_1)},$$

где F_2 – нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,3 %; F_1 – нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,1 %; l_0 – расчетная длина образца, мм; A_0 – площадь начального поперечного сечения образца, мм²; Δl_2 – удлинение, соответствующее нагрузке F_2 , мм; Δl_1 – удлинение, соответствующее нагрузке F_1 , мм.

Значения F_2 и F_1 определяют по диаграмме нагрузка-удлинение, построенной на графо-построителе разрывной машины.

Кратковременные испытания при срезе

При испытаниях на срез применяют образцы в виде пластины следующих размеров: $l \times b = 20 \times 20$ мм и толщиной $h = 3 \dots 5$ мм [25].

Испытания можно проводить при помощи приспособления, схема которого показана на рис. 13.

Скорость нагружения ножа приспособления v (мм/мин) вычисляют по формуле:

$$v = 0,5h \cdot \frac{1}{t} = 0,5 \cdot 3 \cdot \frac{1}{1} = 1,5 \text{ мм/мин},$$

где h – толщина образца, мм; $t = 1$ мин.

Предел прочности при срезе ($\sigma_{ср}$) в МПа вычисляют по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{\pi h d},$$

где P – разрушающая нагрузка, Н; h – толщина образца, мм; d – диаметр перерезывающего стрежня, мм.

Ошибка!

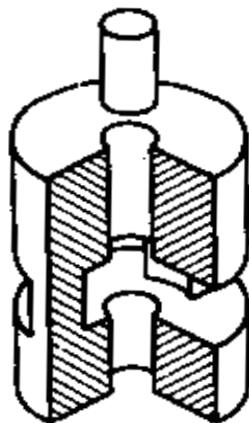


Рис. 13. Приспособление для испытаний на срез

Определение адгезии полимерраствора

Испытания адгезионной прочности эпоксидных растворов с различными материалами определяют по испытаниям на сдвиг и поперечный изгиб.

Форма и размеры образцов для испытаний приведены на рис. 14.

.Ошибка!

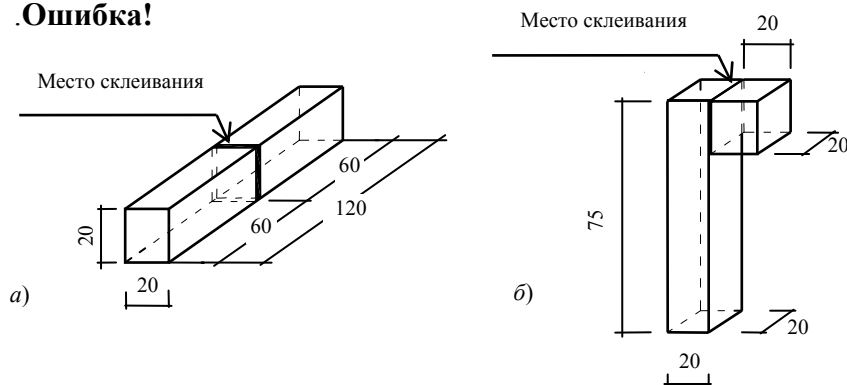


Рис. 14. Форма и размеры образцов для испытаний адгезионной прочности:
а – адгезионная прочность при изгибе; б – адгезионная прочность при сдвиге

Адгезионную прочность при сдвиге определяют по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{A_0},$$

где P – разрушающая нагрузка, Н; A_0 – площадь адгезионного шва, мм².

Адгезионную прочность при поперечном изгибе определяют по формуле:

$$\sigma_u = \frac{3P_i L_v}{2bh^2},$$

где P – разрушающая нагрузка, Н; L_v – расстояние между опорами, равное 100 мм.

3.1.2. Определение теплофизических характеристик ПКМ

Теплофизические характеристики играют существенную роль в строительной практике при выборе эпоксидных полимерных композитов в строительных изделиях и конструкциях для конкретных условий эксплуатации. К наиболее важным теплофизическим характеристикам ПКМ можно отнести теплостойкость, температуру стеклования и коэффициент термического расширения, теплопроводность и др. Так, температура стеклования полимерных материалов показывает верхний предел теплостойкости пластмасс и определяет максимальную температуру эксплуатации конструктивных ПКМ, коэффициент термического расширения полимеррастворов имеет существенное значение в клеевых соединениях, характеризуя величину внутренних напряжений в клеевом шве при колебаниях температуры эксплуатации, а также при изготовлении массивных строительных изделий и конструкций на основе полимерных смол и т.д.

Определение коэффициента линейного термического расширения

Коэффициент линейного термического расширения (α) эпоксидных композитов можно определить на оптическом дилатометре (рис.15). Оптический дилатометр представляет собой микроскоп с окулярным микрометром и термокамерой. Он состоит из крио-термокамеры 2, которая изготовлена из тугоплавкого металла, и микроскопа с окуляр-микрометром Биолам МОВ-1-15Х 5, установленных на теплоизолированном основании 4. Крио-термокамера содержит массивный корпус с электронагревательными элементами 6 и стальную планку 3, которая вкладывается в паз корпуса и укрепляется с помощью винта. Для наблюдения за удлинением образца 1 на планке предусмотрена смотровая щель 8 размерами 1 × 10 мм. Внутри корпуса под образцом для его освещения прорезан сквозной канал. Линейная скорость нагрева задается автотрансформатором ЛАТР 1М 220В-9А. Температура фиксируется термопарой или термометром, которые установлены в корпусе вблизи образца.

Испытания проводятся в следующей последовательности: образец помещается в паз корпуса и закрывается планкой, устанавливают мощность трансформатора так, чтобы камера дилатометра нагревалась с постоянной скоростью не более $1,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ или $50 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ и через заданный интервал времени с помощью окуляр микрометра фиксируют линейное удлинение образца с точностью 1 мкм.

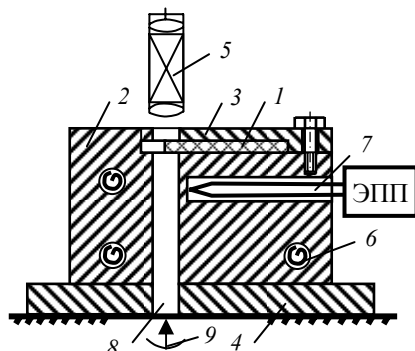


Рис. 15. Схема оптического дилатометра:

1 – образец, 2 – термокамера, 3 – прижимная планка, 4 – основание, 5 – микроскоп с окуляр микрометром, 6 – спиральный нагреватель, 7 – термонара с потенциометром, 8 – смотровая щель, 9 – подсветка

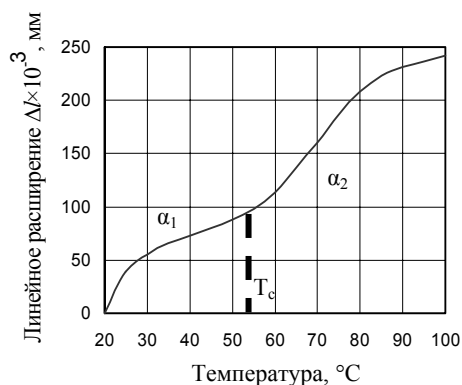


Рис. 16. Зависимость линейного термического расширения эпоксидных ПКМ от температуры:

α_1 , α_2 – коэффициент линейного термического расширения полимера соответственно ниже и выше температуры стеклования T_c .

Для испытаний используют образцы в виде прямоугольной формы, имеющей размеры: $h \times b = 5 \times 10$ мм и длиной $L = 30$ мм.

Коэффициент линейного термического расширения рассчитывается по формуле:

$$\alpha_{cp} = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{l_1 - l_0}{t_1 - t_0},$$

где l_0 и t_0 – первоначальная длина и температура образца соответственно; l_1 – длина образца при температуре t_1 .

В ходе дилатометрических испытаний по характеру изменения термического расширения образца также определяют температуру стеклования T_c полимерных композитов. Температура стеклования является температурой, выше которой происходит резкое увеличение величины термического расширения материала (рис. 16).

Как правило, под температурой стеклования понимают не конкретное значение температуры, а некоторый температурный диапазон в пределах $5 \dots 10 \text{ }^\circ\text{C}$. Температуру стеклования полимера принимают как среднее арифметическое результатов испытаний не менее трех образцов.

Определение теплостойкости по Мартенсу

Сущность метода заключается в определении температуры, при которой образец, нагреваемый с постоянной скоростью и находящийся под действием постоянного изгибающего момента, деформируется на заданную величину.

Образцы для испытаний должны иметь форму бруска прямоугольного сечения длиной 120 мм, шириной 15 мм, толщиной 10 мм [27].

Схема прибора для определения теплостойкости по Мартенсу показана на рис. 17.

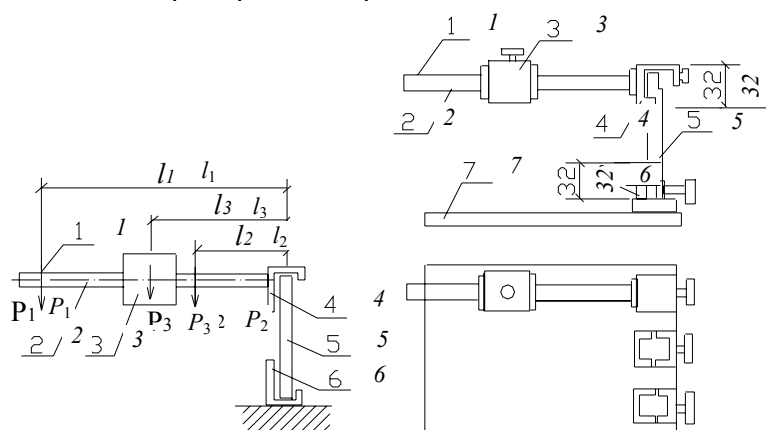


Рис. 17. Схема прибора для определения теплостойкости:

1 – ось указателя деформации, 2 – рычаг, 3 – подвижной груз, 4 – верхняя зажимная головка, 5 – образец, 6 – нижняя зажимная головка, 7 – опорная плита

Расстояние l_1 между продольной осью указателя деформации и продольной осью испытуемого образца должно быть равно 24 см. Для приложения необходимой нагрузки к образцу используют подвижной груз весом 0,65 кг, установленный на рычаге. Подвижной груз устанавливают в такое положение, чтобы максимальное изгибающее напряжение в образце (σ) равнялось $50 \pm 0,5$ кгс/см². Указатель деформации должен обеспечивать измерение перемещения конца рычага на $6,0 \pm 0,1$ мм.

Для определения положения P_3 на рычаге зажимного устройства для каждого образца вычисляют расстояние l_3 между центром тяжести подвижного груза и продольной осью испытуемого образца в сантиметрах по формуле:

$$l_3 = \frac{50bh^2}{6 \cdot 0,65} - \frac{l_1 P_1 + l_2 P_2}{0,65},$$

где P_1 – вес указателя деформации в кг; P_2 – вес рычага и верхней зажимной головки в кг; l_2 – расстояние между центром тяжести рычага, включая верхнюю зажимную головку, и продольной осью испытуемого образца в см; b – ширина образца в см; h – толщина образца в см; 50 – изгибающее напряжение в кгс/см²; 0,65 – вес подвижного груза в кг.

Прибор с установленным образцом помещают в термошкаф. Нагреватель термошкафа и система регулирования температуры должны обеспечивать равномерное повышение температуры воздуха на 5 ± 1 °С за 6 мин или на 50 ± 5 °С в час.

Для измерения температуры используют два ртутных термометра с ценой деления не более 1 °С. Термометры устанавливают так, чтобы шарики с ртутью находились в зоне расположения испытуемых образцов на уровне их середины.

За теплостойкость по Мартенсу испытуемого образца принимают температуру в момент, когда отсчет на указателе деформаций достигнет 6 мм. При этом снимают показания двух термометров и вычисляют среднее арифметическое двух показаний с округлением до целых градусов Цельсия не менее чем для трех образцов.

Определение температуры размягчения по Вика

Сущность метода заключается в определении температуры, при которой стандартный индентор под действием нагрузки проникает в испытуемый образец, нагреваемый с постоянной скоростью, на глубину 1 мм [28, 29].

Прибор для испытания по Вика состоит из прикрепленного к штативу металлического стержня с несущей пластиной, индентора и измерительного приспособления для измерения глубины вдавливания (рис. 18).

Определение температуры размягчения проводят в воздушной или жидкой средах.

Метод определения температуры размягчения в жидкой среде применяют для термопластов, в воздушной – для прочих пластмасс, в том числе пластмасс, температура размягчения по Вика которых выше 200 °С, и пластмасс, не стойких к действию жидких сред. В качестве

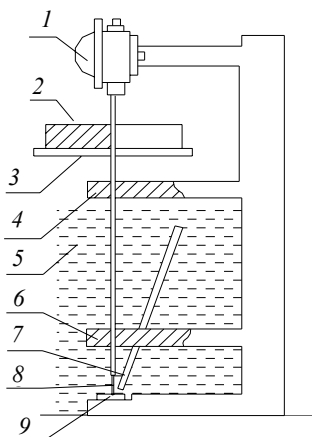
жидкости для термостатирования применяют парафиновое, трансформаторное, силиконовое масла, глицерин.

Для испытаний применяют образцы в виде пластины толщиной от 3 до 6,4 мм с размером испытательной поверхности не менее 10 мм по длине стороны прямоугольника.

Ошибка!

Рис. 18. Схема прибора для испытания по Вика

1 – измерительное устройство, 2 – груз, 3 – несущая пластина, 4 – металлический стержень, 5 – теплопередающая среда, 6 – направляющие втулки, 7 – измеритель температуры, 8 – индентор, 9 – образец для испытаний



Грузы вместе со значением предварительной нагрузки должны обеспечивать значения нагрузки 10 Н или 50 Н, в зависимости от твердости испытываемой пластмассы. Общая масса стержня с индентором и пластиной для груза не должна превышать 100 г для обеспечения предварительной нагрузки 1 Н.

Испытуемый образец помещают на поверхность основания штатива под ненагруженный индентор. Прибор с образцом ставят в термошкаф. Перед началом испытания температура среды вокруг образца должна быть равна 25 ± 5 °С. Устройство для измерения температуры помещают как можно ближе к образцу. Опускают индентор на образец и через 5 мин. отмечают показание измерительного устройства.

Затем, температуру термостата равномерно повышают со скоростью (120 ± 10) °С/час.

Температура, при которой индентор проникает в образец на глубину 1 мм, является температурой размягчения по Вика. Испытание должно проводиться не менее чем на трех образцах.

3.1.3. Длительные испытания ПКМ

Длительные испытания на поперечный изгиб

Длительные испытания на поперечный изгиб проводят на установке, схема которой показана на рис. 19. Установка представляет собой многопозиционный стенд, состоящий из станины и опорных стержней для образцов диаметром 6 мм. Расстояние между опорами принимают равным 100 мм. Необходимую температуру испытаний создают электронагревателями и регулируют при помощи ЛАТРа. Температуру вокруг образца измеряют ртутным термометром с ценой деления 1 °С.

Для испытаний используют образцы прямоугольной формы с размерами $h \times b \times L = 5 \times 10 \times 120$ мм. Перед испытанием образец измеряют штангенциркулем в трех сечениях (на опорах и посередине) с точностью до 0,1 мм. **Ошибка!**

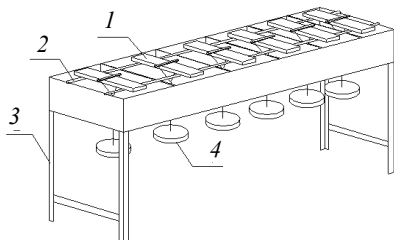


Рис. 19. Установка для проведения длительных испытаний на поперечный изгиб:

1 – образец; 2 – стержневая опора; 3 – станина; 4 – груз

Испытания на поперечный изгиб проводят при нескольких заданных постоянных напряжениях и температурах в следующей последовательности:

1. По заданному напряжению вычисляют значение прикладываемой нагрузки P (Н) по формуле:

$$P_i = \frac{2bh^2}{3L_v} \cdot \sigma_i,$$

где b и h – средние значения ширины и высоты образца соответственно, мм; $L_v = 100$ мм – расстояние между опорами; σ_i – величина прикладываемого напряжения, МПа.

2. Устанавливают образец на опоры стенда.
 3. Нагревают образец до заданной температуры испытания из расчета 10 мин на каждый миллиметр толщины образца.
 4. Прикладывают нагрузку и включают секундомер.
 5. Фиксируют время от момента нагружения до разрушения образца (долговечность).
- За результат испытания принимают среднее арифметическое значение долговечностей 6...12 образцов, испытанных при одинаковом напряжении и температуре.

Длительные испытания на срез

Для проведения длительных испытаний на срез можно использовать установку, схема которой показана на рис. 20. Установка состоит из опорного металлического столика и рычага. Температура вокруг образца поддерживается при помощи кольцевой печи и устанавливается ЛАТРом. Измерение температуры проводят ртутным термометром с ценой деления 1°C или термопарой.

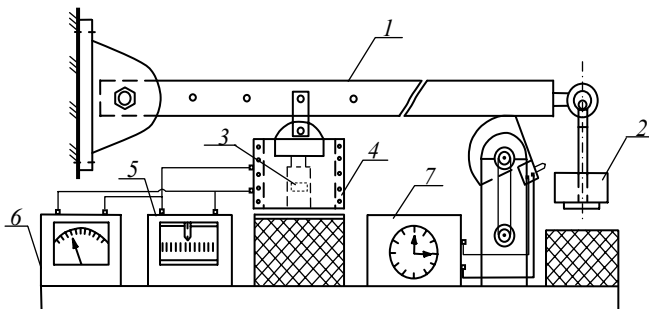


Рис. 20. Установка для проведения длительных испытаний на срез:

1 – рычаг; 2 – груз; 3 – образец; 4 – термокамера;
5 – ЛАТР; 6 – вольтметр; 7 – часовой механизм

Размеры образцов для испытаний принимают такие же, как и для кратковременных испытаний.

Испытания на срез проводят при нескольких заданных постоянных напряжениях и температурах в следующей последовательности:

1. По заданному напряжению вычисляют значение прикладываемой нагрузки P (Н) по формуле:

$$P_i = \pi d h \sigma_i,$$

где h – высота образца, мм; d – диаметр перерезывающего стрержня, мм; σ – величина прикладываемого напряжения, МПа.

2. Устанавливают образец в паз приспособления (рис. 13).
3. Приспособление устанавливают на опорный столик установки и нагревают образец до заданной температуры испытания из расчета 10 мин на каждый миллиметр толщины образца.
4. Прикладывают нагрузку и включают секундомер.
5. Фиксируют время от момента нагружения до разрушения образца (долговечность).

За результат испытания принимают среднее арифметическое значение долговечности 6...12 образцов, испытанных при одинаковом напряжении и температуре.

Испытания на длительное сжатие

Испытания на длительное сжатие проводят на установке, схема которой показана на рис. 21, используя наконечник, образующий параллельную плоскость с опорной плитой установки.

Установка состоит из металлической рамы (1), нагружающего устройства (5) и рычага с противовесом (2, 3). Для измерения вертикального перемещения к нагружающему устройству прикреплен индикатор часового типа (9) – ИЧ-10. Температура вокруг образца поддерживается при помощи кольцевой печи и регулируется ЛАТРОм (10). Измерение температуры проводят контактным термометром (8) с ценой деления 1 °С.

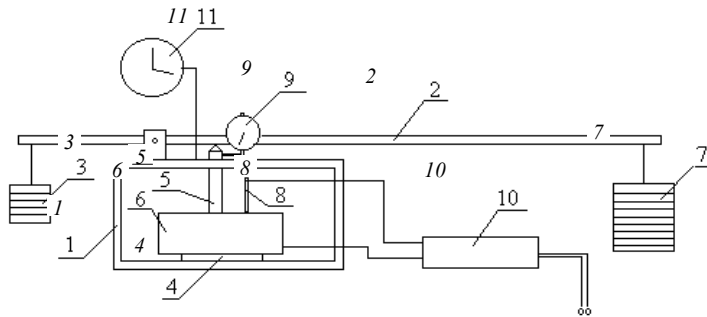


Рис. 21. Установка для проведения длительных испытаний на сжатие:

1 – станина; 2 – рычаг; 3 – протривовес; 4 – опорная плита; 5 – нагружающее устройство; 6 – термокамера; 7 – груз; 8 – контактный термометр;

9 – индикатор перемещений; 10 – термореле; 11 – часовой механизм

Образцы для испытаний имеют форму прямоугольной призмы с квадратным основанием, размерами $a \times b = 10 \times 10$ мм и высотой $h = 10$ мм.

Испытания проводят при нескольких заданных постоянных напряжениях и температурах в следующей последовательности:

1. По заданному напряжению вычисляют значение прикладываемой нагрузки P (Н) по формуле:

$$P_i = ab\sigma_i,$$

где a и b – ширина и толщина образца соответственно, мм; σ – величина прикладываемого напряжения, МПа.

2. Устанавливают образец на опорную площадку установки.

3. Подводят нагружающий поршень вплотную к образцу и устанавливают индикатор перемещений на нулевую отметку.

4. Нагревают образец до заданной температуры испытания из расчета 10 мин на каждый миллиметр толщины образца.

5. Прикладывают нагрузку и включают секундомер.

6. Фиксируют время от момента нагружения до достижения образцом критического значения деформации, определяемой по индикатору перемещений.

За результат испытания принимают среднее арифметическое значение долговечностей 3...5 образцов, испытанных при одинаковом напряжении и температуре.

Испытания на пенетрацию

Испытания на пенетрацию проводят на установке, схема которой показана на рис. 21, используя нагружающее устройство, схема которого показана на рис. 22.

Ошибка!

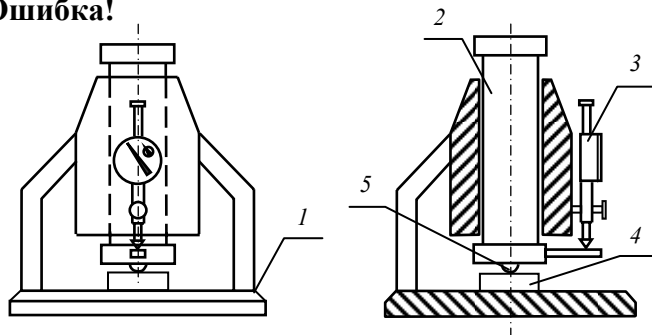


Рис. 22. Устройство для длительных испытаний на пенетрацию:
1 – станина; 2 – шток; 3 – индикатор часового типа; 4 – образец;
5 – шарик диаметром 3 мм

Образцы для испытаний на пенетрацию имеют форму пластины шириной 20 мм и толщиной 10...15 мм.

Испытания проводят при нескольких заданных нагрузках и температурах в следующей последовательности:

1. По заданному напряжению вычисляют значение прикладываемой нагрузки P (Н) по формуле:

$$P_i = \pi d h \sigma_i,$$

где h – толщина образца, мм; d – диаметр шарика, мм; σ – величина прикладываемого напряжения, МПа.

2. Устанавливают образец на опорную площадку установки.

3. Подводят нагружающий поршень к образцу, так чтобы шарик индентора касался верхней плоскости образца, и устанавливают индикатор перемещений на нулевую отметку.

4. Нагревают образец до заданной температуры испытания из расчета 10 мин на каждый миллиметр толщины образца.

5. Прикладывают нагрузку и включают секундомер;

6. По индикатору перемещений фиксируют глубину погружения индентора в тело образца за заданный промежуток времени.

За результат испытания принимают среднее арифметическое значение испытаний 3...5 образцов.

3.2. Оценка работоспособности эпоксидных композиционных материалов в строительных изделиях и конструкциях

В процессе эксплуатации строительные полимерные композиционные материалы (полимеррастворы, полимербетоны, клеи и др.) подвергаются воздействию сложных по своему характеру внешних факторов – нагрузки, температуры, действию агрессивных сред и прочее. Величина и характер воздействия указанных факторов оказывают влияние как на отдельные эксплуатационные показатели, так и на работоспособность ПКМ в целом.

Одним из основных параметров работоспособности материалов является долговечность. Согласно ГОСТ 27 – 2002 «Надежность в технике. Основные понятия. Термины и определения» долговечность рассматривается как свойство характеризующее надежность технических объектов, которое определяется сроком службы и ресурсом. Понятие надежности определяется как способность технического объекта выполнять заданные функции в определенных условиях в течение заданного отрезка времени. Показателем надежности является вероятность безотказной работы за заданный срок службы. В свою очередь под отказом понимают наступление такого предельного состояния, при котором происходит нарушение работоспособного состояния объекта, т.е. один из основных параметров объекта выходит за пределы установленных норм.

В строительной практике такое предельное состояние может характеризоваться разрушением материала или конструкции, или наступлением предельных деформаций, при которых их дальнейшая эксплуатация становится недопустима. Применительно к ПКМ, под долговечностью понимают продолжительность времени от момента приложения нагрузки до

разрушения или наступления критических деформаций полимерного тела. В этом плане, долговечность является фундаментальной характеристикой прочностных свойств материалов.

В ранних исследованиях прочность материалов рассматривалась на основе представлений классической механики о пластических деформациях. При этом разрушение твердых тел считалось критическим событием, наступающим, когда действующие в материале напряжения достигают некоторой предельной величины. Последующие исследования прочности широкого круга материалов (металлов, ионных кристаллов, полимеров) установили общую для всех твердых тел закономерность, выражающуюся в том, что прочность материалов зависит не только от величины приложенной нагрузки, но и от времени ее действия и температуры.

Аналитическое выражение зависимости долговечности от действующей на материал нагрузки при постоянной температуре имеет вид [30]:

$$\sigma = \beta \lg (A/\tau) \quad \text{или} \quad \tau = A \cdot e^{-\alpha\sigma}, \quad (1)$$

где A и α – константы материала при данной температуре, σ – напряжение.

Таким образом, выявлен универсальный характер временной зависимости прочности: долговечность материалов зависит от величины приложенной нагрузки и температуры, длительная прочность от времени действия нагрузки и температуры – принцип температурно-временной зависимости прочности твердых тел.

Роль температуры в процессах разрушения и деформирования материалов заключается в ускорении теплового движения атомов. Установлено, что тепловое движение атомов имеет флуктуационный характер, выражающийся в хаотических всплесках энергетической активности колебания атомов в объеме материала. Приложение внешней нагрузки вызывает напряжение в связях атомов и снижает энергию их взаимодействия, в результате чего повышается вероятность разрыва связей. С повышением температуры происходит увеличение энергии теплового движения атомов (молекул), вследствие чего увеличивается их подвижность и амплитуда колебаний. Совместное действие энергии теплового движения атомов и работы внешних сил, преодолевающей энергию связей, вызывает разрыв связей в местах флуктуаций кинетической энергии, возникающих при колебании атомов твердого тела или их групп. Отсюда вытекает принцип термофлуктуационной природы прочности твердых тел.

Влияние температуры на прочностные и деформационные свойства особенно сильно проявляется у полимеров. Важнейшей особенностью полимеров является гибкость длинных молекулярных цепей. Гибкость молекул реализуется благодаря свободе вращения молекулярных звеньев в пределах валентного угла. Большие размеры полимерных молекул, возможность их вращения в пределах валентного угла, а также наличие слабых физических связей между молекулярными цепями определяют деформационные свойства полимеров. В связи с этим, даже при небольших изменениях температуры (в пределах 10...20 °С) у полимерных материалов резко проявляется температурно-временная зависимость прочности.

При приложении внешней нагрузки в полимере одновременно протекают два процесса – деформирование и разрушение полимера. При этом, в твердом полимере, находящемся под нагрузкой, процессы деформирования и разрушения происходят одновременно, но с разной скоростью. Визуально обнаруживается тот процесс, для реализации которого требуется меньше времени [32]. Зависимость деформации от времени может быть разделена на три характерных участка (рис. 23) – начальной, установившейся и критической ползучести. Время достижения области критической ползучести (вынужденной эластичности), когда начинается резкое возрастание скорости накопления деформаций, называют деформационной долговечностью материала.

Механизм разрушения и деформирования имеет одинаковую термофлуктуационную природу. Согласно термофлуктуационной концепции разрушение и деформирование материалов происходит вследствие термоактивационной деструкции. Причем разрушение полимеров происходит в результате разрыва межатомных связей в основной полимерной цепи, а деформация возможна путем разрывов (и восстановления в других положениях) межмолекулярных связей между звеньями и сегментами цепи.

Ошибка!

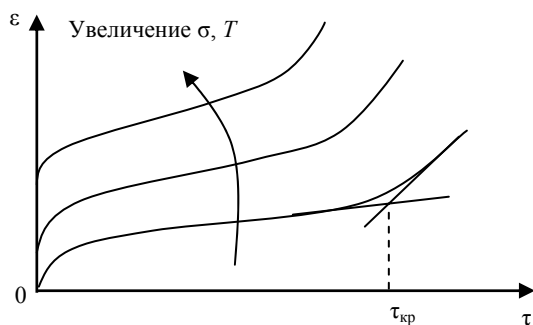


Рис. 23. Деформационные кривые конструкционных полимеров:

$\tau_{кр}$ – время достижения области критической ползучести

Изучив влияние нагрузки и температуры на долговечность материалов, С.Н. Журковым было получено уравнение, называемое уравнением долговечности:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U(\sigma)}{kT}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right), \quad (2)$$

где U_0 – энергия активации (разрыва) связей между кинетическими единицами, кДж/моль; γ – структурный коэффициент, кДж/(моль · МПа); τ_0 – период колебания кинетических единиц, равный 10^{-13} с; σ – приложенное напряжение, МПа; k – постоянная Больцмана; T – температура, К.

Структура формулы говорит о том, что вклад нагрузки в разрушение связей отражается величиной $\gamma\sigma$ (работа механического поля), а остальную (основную) часть работы производит тепловое движение, доля которого равна U , согласно формуле $U = U_0 - \gamma\sigma$. Отсюда следует, что разрушение связей вызывается совместным действием энергии теплового движения атомов и работы внешней силы, преодолевающих энергию связей.

Многочисленные исследования подтвердили термофлуктуационную природу прочности полимеров в широком диапазоне нагрузок и температур. Также было установлено, что период колебаний кинетических единиц (константа τ_0) для большинства полимеров намного превышает величину 10^{-13} сек (табл. 1). Это обусловлено большими размерами молекул полимеров и соответственно большим периодом их колебания, чем, например, у металлов, у которых константа τ_0 действительно равна 10^{-13} сек. Кроме того, согласно формуле (2) существование твердого тела (материала) возможно при любой температуре, что не может быть реализовано в действительности, т.е., не учитывается предельная температура существования материала, выше которой происходит разрушение всех химических связей за одно тепловое колебание [31].

Экспериментальные и теоретические исследования С.Б. Ратнера, В.П. Ярцева и других привели к модернизации формулы С.Н. Журкова, в результате чего уравнение долговечности приняло вид [32]:

$$\tau = \tau_m \exp\left[\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_m}\right)\right], \quad (3)$$

где τ_m – минимальное время разрушения материала при температуре, равной T_m , T_m – предельная температура существования материала.

Формула (3) выражает правило температурно-силовой временной эквивалентности, т. е. действие каждого параметра – температуры, нагрузки и времени – качественно одинаково: повышение или понижение любого из них можно компенсировать изменением любого из двух других. Отсюда следует, что работоспособность материала определяется комплексом из трех параметров – максимальной нагрузки, температуры и времени их воздействия (долговечности).

ТАКИМ ОБРАЗОМ, ПРИ ИЗВЕСТНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ИЗ УРАВНЕНИЯ (3) МОГУТ БЫТЬ ВЫРАЖЕНЫ ДВЕ ДРУГИЕ ГРАНИЦЫ РАБОТОСПОСОБНОСТИ МАТЕРИАЛА:

– прочность

$$\sigma = \frac{1}{\gamma} \left(U_0 - \frac{2,3 RT}{1 - T/T_m} \lg \frac{\tau}{\tau_m} \right), \quad (4)$$

– термостойкость

$$T = \left(\frac{1}{T_m} + \frac{2,3 R}{U_0 - \gamma \sigma} \lg \frac{\tau}{\tau_m} \right)^{-1}. \quad (5)$$

Для большинства полимеров зависимости долговечности от напряжения в координатах $\lg t - \sigma$ при различных температурах испытания имеют линейный характер, которые образуют семейство прямых, сходящихся при экстраполяции в одной точке (полюсе).

Такие зависимости были получены при определении долговечности эпоксиполимера ЭД-20 разрушением изгибом [21]. Как видно из рис. 24, значение константы $\tau_m = 10^{-6,4} \text{ с} > \tau_0 = 10^{-13} \text{ с}$, а предельная температура существования материала $T_m = 392 \text{ К}$. При определении двух других констант материала (U_0 и γ) долговечность τ эпоксидного полимера ЭД-20 в условиях изгиба может быть определена из выражения (3) при любых величинах действующих нагрузок и температурах эксплуатации.

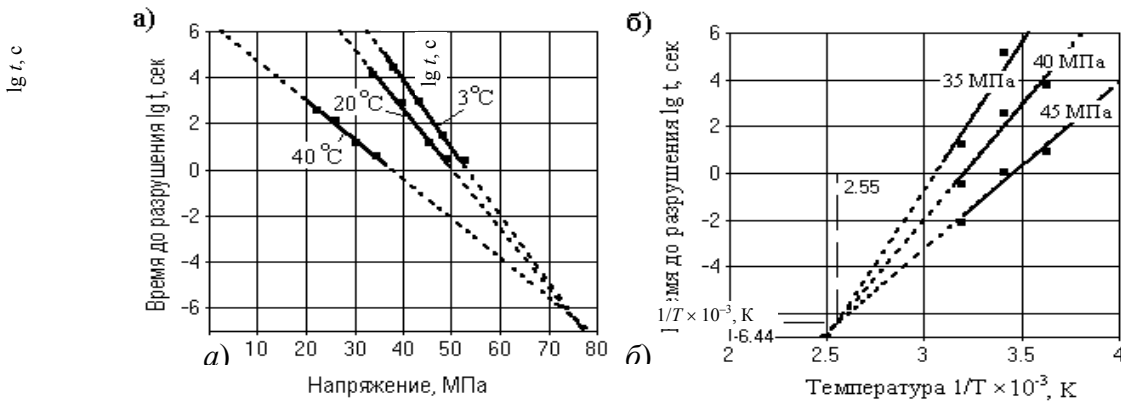


Рис. 24. Зависимость долговечности эпоксидной смолы ЭД-20 при разрушении поперечным изгибом: от напряжения (а) и температуры (б)

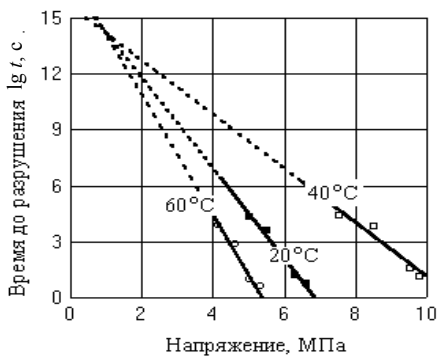


Рис. 25. Зависимость долговечности эпоксидной смолы ЭД-20 от напряжения при разрушении срезом

Для различных материалов, в том числе и для эпоксидных, встречаются случаи обращения пучка прямых в координатах $\lg t - \sigma$, когда прямые сходятся в полюс не при предельно высокой, а при предельно низкой температуре (рис. 25). Такой вид зависимостей наблюдается при разрушении эпоксидных полимеров в условиях среза.

В этом случае долговечность материала определяется выражением:

$$\tau = \tau_m^* \exp \frac{U_0^* - \gamma^* \sigma}{RT} \left(\frac{T_m^*}{T} - 1 \right), \quad (6)$$

где $U_0^*, \tau_m^*, \gamma^*, T_m^*$ – эмпирические константы материала.

При деформировании полимеры также подчиняются температурно-временной зависимости. Специфика деформационных процессов отражается на численной разнице констант уравнения долговечности при разрушении и деформировании, а также на характере их поведения при изменении состава и структуры материала. При разрушении значения $U_0, \tau_m, 1/T_m$ и γ меньше, чем при деформации. Причина более высоких значений U_0 при деформировании заключается в том, что разрушение (разделение тела на части) происходит вследствие развития магистральной трещины, т.е. последовательного разрыва межатомных связей в основной цепи полимера. При деформировании требуется одновременное перемещение многих звеньев, образующих сегмент цепи как его кинетическую единицу, т.е. за одну тепловую флуктуацию должен произойти разрыв многих физических связей в параллельных рядах звеньев. Значение τ_m при разрушении меньше, чем при деформировании, так как период колебания атомов гораздо меньше, чем сегментов. Температура полюса (T_m) является максимальной температурой, при которой процесс разрыва связей данного типа происходит за время τ_m при любой нагрузке и без нее. В случае разрушения T_m – температура, при которой происходит деструкция всех химических связей в основной цепи, т.е. максимальная температура существования полимера как вещества данного химического строения. При деформировании T_m является максимальной температурой размягчения, выше которой полимер не может вести себя как твердое тело. Различаются между собой и значения коэффициента γ , величина которого пропорциональна флуктуационному объему ω , который в случае разрушения равен 10^{-23} см³ (объем межатомной связи), а при деформировании – гораздо большей величине (объем колебания сегмента).

Связь деформационной долговечности (θ) с напряжением (σ) и температурой (T) может быть описана следующими выражениями [32]:

а) для прямого пучка:

$$\theta = \theta_m \exp \left[\frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \right], \quad (7)$$

где θ – время достижения критической деформации (деформационная долговечность); T_m – предельная температура размягчения, выше которой полимер не может себя вести как твердое тело; θ_m – период колебания кинетических единиц – сегментов; U_0 – максимальная энергия активации процесса размягчения; γ – структурно-механическая константа, характеризующая эффективность механического поля при действии нагрузки; σ – напряжение; T – температура; R – универсальная газовая постоянная.

б) для обратного пучка:

$$\theta = \theta_m^* \exp \frac{U_0^* - \gamma^* \sigma}{RT} \left(\frac{T_m^*}{T} - 1 \right), \quad (8)$$

где $\theta_m^*, \gamma^*, T_m^*, U_0^*$ – эмпирические константы.

При деформировании эпоксидных полимеров сжатием зависимости величины деформации от времени действия нагрузки до наступления критической ползучести (рис. 26) при перестроении в координаты $\lg \theta - \sigma$ образуют обратный пучок (рис. 27).

Уравнение (7) является уравнением температурно-временной зависимости предела вынужденной эластичности. Входящее в это уравнение время θ является деформационной долговечностью, аналогичной прочностной долговечности τ в уравнении (3) – температурно-временной зависимости прочности. Хотя физический смысл и значения констант, входящих в эти уравнения, несколько отличаются.

Ошибка!

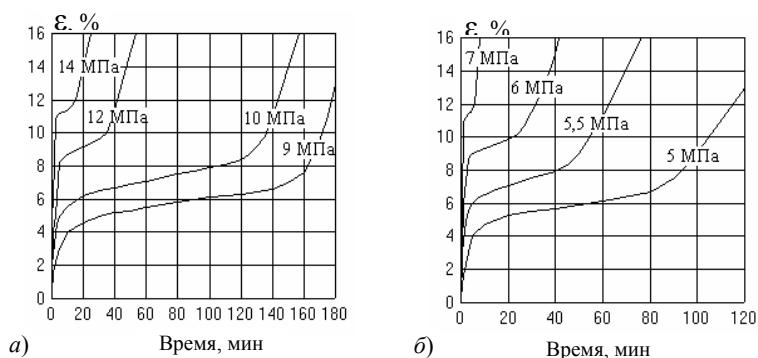
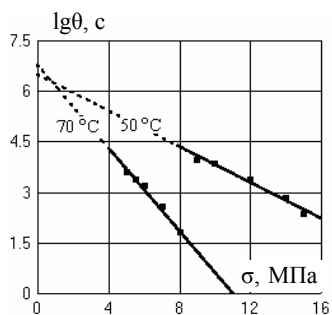


Рис. 26. Зависимость относительной деформации при сжатии ЭД-20 от времени действия нагрузки при температурах: 50 °С (а) и 70 °С (б)

Рис. 27. Зависимость деформационной долговечности от напряжения эпоксидной смолы ЭД-20 при сжатии



Для определения констант материала, входящих в уравнения прочностной и деформационной долговечности, проводят длительные испытания при определенном виде нагружения (изгиб, срез, сжатие и пр.) и определяют значения долговечности материала в режиме заданных постоянных нагрузок и температур. При этом, долговечность материала определяют не менее чем при трех значениях постоянной нагрузки. Подобные испытания проводят при вариации постоянных температур (не менее двух температур испытания).

При определении прочностной долговечности материала определяют время от момента нагружения до разрушения образца, при определении деформационной долговечности – время от момента нагружения до наступления критической ползучести. Методика определения констант, входящих в уравнения прочностной и деформационной долговечности, одинаковая.

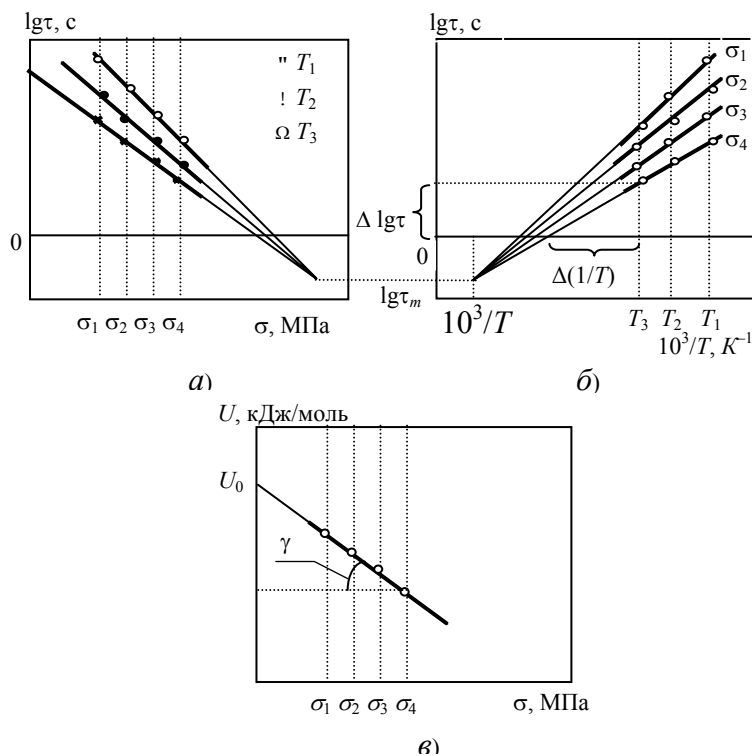


Рис. 28. Схема определения физических констант уравнения долговечности (прямой пучок)

КОНСТАНТЫ МАТЕРИАЛА ОПРЕДЕЛЯЮТСЯ ГРАФОАНАЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ В СЛЕДУЮЩЕЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ:

1. Полученные значения долговечностей материала при заданных нагрузках и одинаковой температуре испытаний откладывают в полулогарифмических координатах «время до разрушения – нагрузка» $\lg \tau - \sigma$ (рис. 28, а).

2. Задаваясь значениями напряжений (не менее трех) перестраивают зависимость $\lg \tau - \sigma$ в координаты $\lg \tau - 1/T$ (рис. 28, б). Отсюда, исходя из положения полюса, определяют константы τ_m и T_m .

3. ДЛЯ КАЖДОЙ ПРЯМОЙ В КООРДИНАТАХ $\lg \tau - 1/T$ РАССЧИТЫВАЮТ ЗНАЧЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ U ПО УРАВНЕНИЮ:

$$U(\sigma) = 2,3 R \frac{\Delta \lg \tau}{\Delta(10^3 / T)}.$$

4. ПО НАЙДЕННЫМ ЗНАЧЕНИЯМ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ U СТРОЯТ ГРАФИК В КООРДИНАТАХ $U - \sigma$ (РИС. 28, в). ПРИ ЭКСТРАПОЛЯЦИИ ПРЯМОЙ $U - \sigma$ НА ОСЬ ОРДИНАТ ($\sigma = 0$) ОПРЕДЕЛЯЮТ ЗНАЧЕНИЕ МАКСИМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ U_0 , А ПО ТАНГЕНСУ УГЛА НАКЛОНА – ВЕЛИЧИНУ γ .

В СЛУЧАЕ ОБРАЩЕНИЯ ПОЛЮСА (ОБРАТНЫЙ ПУЧОК) МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ УРАВНЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ОСТАЕТСЯ ТА ЖЕ (РИС. 29).

На практике не редки случаи, когда материал подвергается воздействию вдавливающих нагрузок (фундаменты под оборудование, опорные площадки конструктивных элементов и прочее). Имитацию таких воздействий при определении сопротивляемости материала вдавливающим нагрузкам проводят при испытаниях на пенетрацию.

ПРИЧЕМ МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПЕНЕТРАЦИИ АНАЛОГИЧЕН СЖАТИЮ, С ТЕМ ОТЛИЧИЕМ, ЧТО ПРИ ПЕНЕТРАЦИИ ВНЕДРЕНИЕ ИНДЕНТОРА ПРОИСХОДИТ НЕ ПО ВСЕЙ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦА. КРОМЕ ТОГО, В ВЕРШИНЕ ИНДЕНТОРА ПРОИСХОДИТ КОНЦЕНТРАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ.

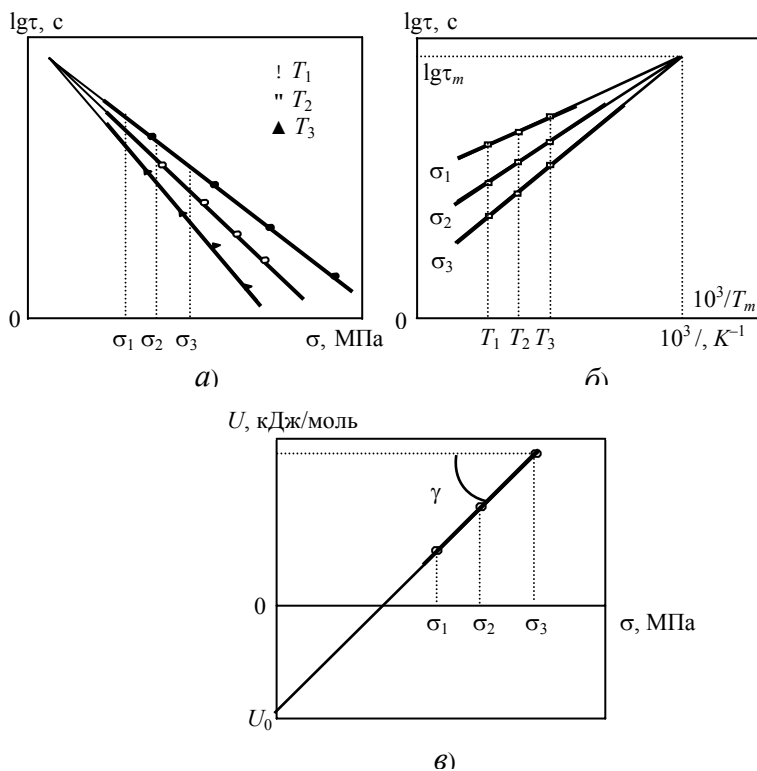


Рис. 29. Схема определения эмпирических констант уравнения долговечности (обратный пучок)

В целом, при пенетрации процесс разрушения и деформирования материала имеет термоактивационную природу и развивается в результате разрыва отдельных межатомных и более слабых межмолекулярных связей и раздвижения сегментов макромолекул под поверхностью индентора.

Зависимость скорости внедрения индентора при пенетрации от времени при заданных значениях нагрузки и температуры имеет экспоненциальный характер и может быть описана уравнением вида Аррениуса, преобразованным по аналогии с обобщенной формулой С.Н. Журкова для долговечности [32]:

– для прямого пучка

$$v = v_{o(d)} \exp \left[- \frac{U_{0(d)} - \gamma_{(d)} \sigma}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m(d)}} \right) \right];$$

– для обратного пучка

$$v = v_{o(d)}^* \exp \left[- \frac{U_{0(d)}^* - \gamma_{(d)}^* \sigma}{RT} \left(\frac{T_{m(d)}^*}{T} - 1 \right) \right],$$

где $v_{o(d)}$ ($v_{o(d)}^*$) – начальная кажущаяся скорость деформирования материала; $U_{0(d)}$ ($U_{0(d)}^*$) – максимальная энергия активации деформирования; $\gamma_{(d)}$ ($\gamma_{(d)}^*$) – структурно-механический фактор; $T_{m(d)}$ ($T_{m(d)}^*$) – предельная температура существования материала; R – универсальная газовая постоянная; σ – напряжение; T – температура.

Константы уравнения определяются графоаналитическим способом из зависимостей, показанных на рисунке 30, в следующей последовательности:

1. По экспериментальным данным испытаний строятся кинетические кривые в координатах: деформация (ϵ) от времени (τ) (рис. 30, а).
2. Проекция кинетических кривых на ось абсцисс (рис. 30, а) разбивают на отрезки, близкие к прямолинейным.

3. На горизонтальной оси зависимости в координатах $v - \tau$ отмечают полюс H_v на расстоянии 20 мм от начала оси (рис. 30, б), через который до пересечения с осью v (скорость деформации) проводятся прямые, параллельные заданным в точках касательным.

4. Через точки пересечения этих прямых с осью ординат проводят прямые, параллельные оси абсцисс до пересечения с соответствующими значениями ординат (время τ). Полученная кривая является зависимостью скорости деформации от времени (рис. 30, б).

5. Зависимость $v - \tau$ дифференцируется и перестраивается в координатах $v - \varepsilon$.

Ошибка!

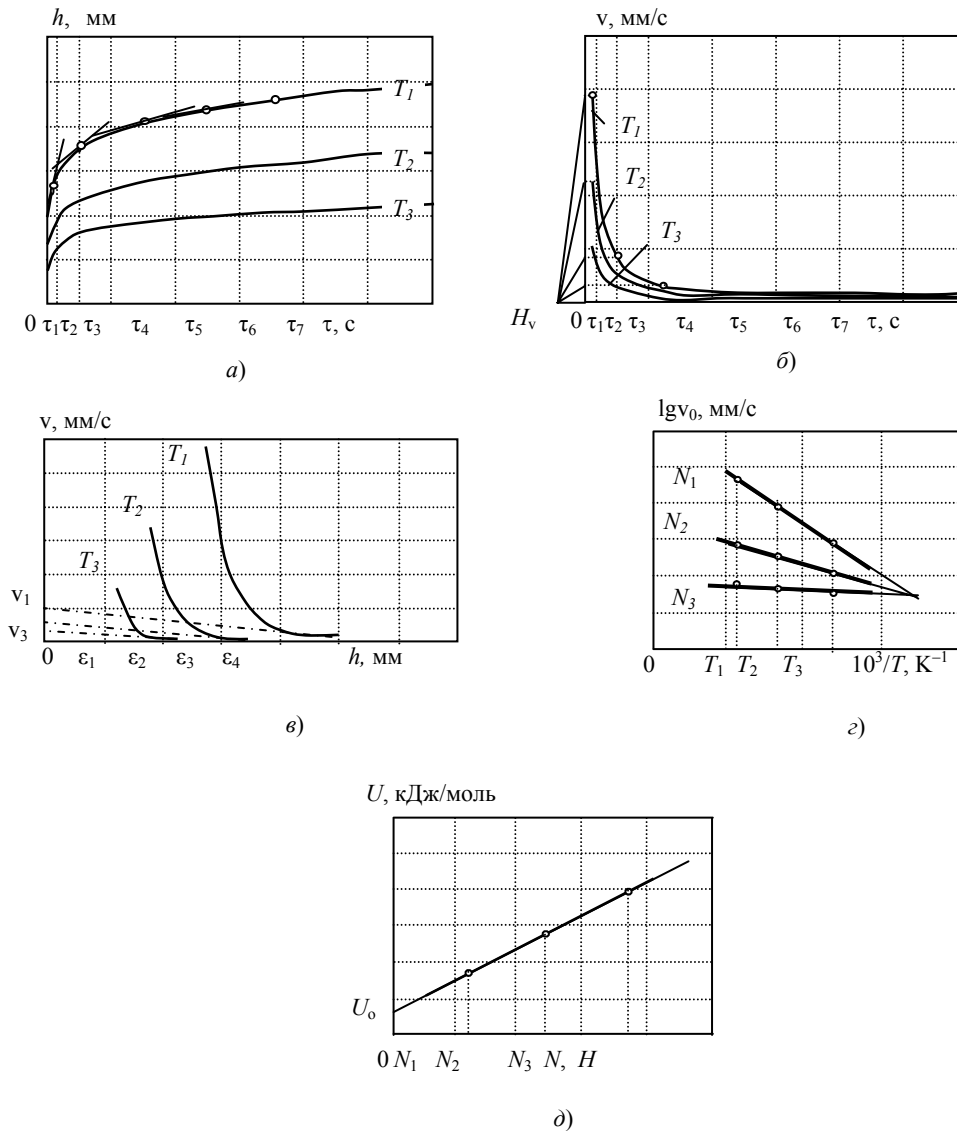


Рис. 30. Схема определения констант методом графоаналитического дифференцирования:

A – ЗАВИСИМОСТЬ ГЛУБИНЫ ВНЕДРЕНИЯ ИНДЕНТОРА ОТ ВРЕМЕНИ ПРИ N_1 ;
Б – ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ОТ ВРЕМЕНИ ПРИ N_1 ; **В** – ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ОТ ГЛУБИНЫ ВНЕДРЕНИЯ ИНДЕНТОРА ПРИ N_1 ;
Г – ЗАВИСИМОСТЬ ЛОГАРИФМА СКОРОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ОТ ОБРАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ; **Д** – ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРНО-СИЛОВОГО ФАКТОРА ОТ НАПРЯЖЕНИЯ

6. При экстраполяции линейных участков кривых скоростей пенетрации на ось ординат (v) определяют начальные кажущиеся скорости (v_0) (рис. 30, ϵ);
7. По полученным значениям v_0 строят график зависимости $\lg v_0 - 1/T$ (рис. 30, ζ).
8. Определяют величину температурно-силового фактора по формуле:

$$U = 2,3 R \frac{\Delta(\lg v_0 \cdot 10^2)}{\Delta(10^3/T)}$$

и строят график зависимости энергии активации от напряжения в координатах $U - \sigma$ (рис. 30, δ). Экстраполяцией данной зависимости на ось ординат определяют величину U_0 .

Таким образом, вышеприведенные теоретические положения кинетической концепции прочности и деформирования и основанные на них практические методы оценки основных эксплуатационных параметров полимерных композитов (долговечности, длительной прочности, термостойкости) открывает широкие возможности для оценки и прогнозирования работоспособности ПКМ при любых видах напряженного состояния в широком диапазоне нагрузок и температур эксплуатации.

Прогнозирование долговечности эпоксидных композитов следует вести в следующей последовательности [31]:

1. Определяются внешние эксплуатационные воздействия на материал: характер и величина действующего напряжения (σ) и температура эксплуатации (T).
2. Устанавливается характер зависимостей разрушения (или деформирования) и вычисляются константы материала.
3. Задаваясь величиной внешних эксплуатационных параметров (σ и T) рассчитывается долговечность материала.

Рассмотрим пример прогнозирования долговечности эпоксидного полимерраствора, применяемого при восстановлении несущей способности деревянной балки перекрытия [21].

Деревянная балка перекрытия прямоугольного сечения размером 18×25 см и длиной 4,5 м изготовлена из сосны 2 сорта. Тело балки повреждено сквозными трещинами, возникшими при высыхании древесины (рис. 32, a). В соответствии с расчетом трещины в балке снижают ее несущую способность на 45 %, что вызвало необходимость проведения мероприятий по усилению балки.

Балка работает на изгиб от действия равномерно распределенной нагрузки. Расчетная схема балки показана на рис. 31.

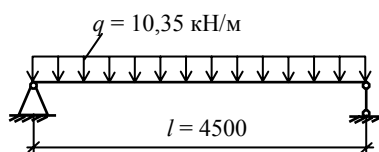


Рис. 31. Расчетная схема балки перекрытия

Полная нагрузка на перекрытие:

$$g = 2,3 \text{ кН/м}^2.$$

При шаге балок перекрытия $a = 4,5$ м равномерно распределенная нагрузка, воспринимаемая одной балкой, составляет:

$$q = g a = 2,3 \times 4,5 = 10,35 \text{ кН/м}.$$

При заделке трещин и восстановлении несущей способности балки использован эпоксидный полимерраствор (рис. 32, b). В состав полимерраствора входят следующие компоненты: связующее (эпоксидная смола ЭД-20), минеральный наполнитель, пластификатор, отвердитель (полиэтиленполиамин).

Термофлуктуационные константы полимерраствора при разрушении изгибом: $U_0 = 420$ кДж/моль, $\gamma = 7$ кДж/(моль \times МПа), $\tau_m = 10^{-6}$ с, $T_m = 390$ К.

Температурный режим эксплуатации балки: $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\varphi=45\%$.

Ошибка!

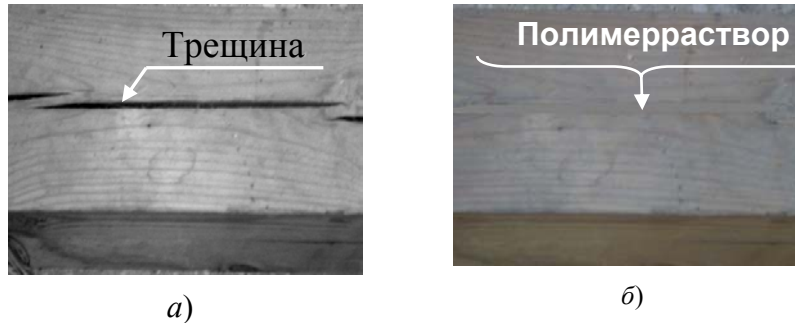


Рис. 32. Восстановление несущей способности деревянной балки перекрытия эпоксидным полимерраствором:

a – до заделки трещины полимерраствором; *б* – после заделки

Термофлуктуационные константы полимерраствора при разрушении изгибом: $U_0 = 420$ кДж/моль, $\gamma = 7$ кДж/(моль \times МПа), $\tau_m = 10^{-6}$ с, $T_m = 390$ К.

Температурный режим эксплуатации балки: $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\varphi=45\%$.

Исходя из условия совместной работы балки и полимерраствора, максимальное напряжение в теле балки от действия изгибающего момента равно:

$$\sigma_u = \frac{M}{W} = \frac{26,2 \cdot 10^{-2}}{18,75 \cdot 10^{-3}} = 13,97 \text{ МПа,}$$

где изгибающий момент –
$$M = \frac{q l^2}{8} = \frac{10,35 \cdot 4,5^2}{8} = 26,2 \text{ кН}\cdot\text{м;}$$

момент сопротивления –
$$W = \frac{b \cdot h^2}{6} = \frac{0,18 \cdot 0,25^2}{6} = 18,75 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3;$$

b – ширина балки; h – высота балки.

Тогда, при известных значениях термофлуктуационных констант материала по уравнению (3) находим:

$$\tau = \tau_m \exp \left[\frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \right] = 10^{-6} \times$$

$$\times \exp \left(\frac{420 - 7 \cdot 13,97}{8,4 \cdot 10^{-3} \cdot 293} \left(1 - \frac{20}{390} \right) \right) = 10^{9,46} \text{ с} \approx 90$$

Таким образом, при заданных значениях эксплуатационных параметров – температура эксплуатации $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и величина действующего напряжения $\sigma = 13,97$ МПа – гарантированное время работы полимерраствора составляет 90 лет.

3.3. Пути повышения работоспособности эпоксидных полимеррастворов

Согласно кинетической концепции основные параметры работоспособности материалов (силовой, временной и температурный) определяются четырьмя константами, входящими в уравнение долговечности: U_0 , τ_m , T_m и γ . Из уравнения (3) вытекает, что для повышения параметров работоспособности (σ , τ и T) необходимо увеличивать константы U_0 , τ_m , T_m и уменьшать γ [31].

Некоторые значения физических и эмпирических констант эпоксидных полимеров и композитов на их основе приведены в табл. 6.

6. Значения физических и эмпирических констант эпоксидных композитов при разрушении и деформировании [21]

Состав композиции, масс. %		Вид нагрузки	$U_0 (U_0^*)$, кДж/моль	$T_m (T_m^*)$, К	$\tau_m (\tau_m^*)$, θ_m^* , с	$\gamma (\gamma^*)$, кДж/(моль \times МПа)
ЭД-20		Изгиб	402	392	$10^{-6,4}$	5,3
		Сжатие	-21	309	$10^{6,3}$	-36
		Срез	129	332	$10^{14,3}$	53
ЭД-20	21 % АФО	Изгиб	420	415	$10^{-5,7}$	9,4
		Сжатие	-23	309	$10^{6,3}$	-31
	30 % МСЭ	Срез	12	276	$10^{19,5}$	-113
		Сжатие	-27	303	$10^{6,1}$	-48
	35 % керамзит	Изгиб	459	398	$10^{-5,3}$	12,7
		Сжатие	-19	311	$10^{6,5}$	-41

Примечания: при изгибе и срезе приведены прочностные константы материала, при сжатии – деформационные

Исследования закономерностей поведения физических и эмпирических констант эпоксидных полимеров при различных способах модификации позволили установить характер их изменения при разрушении и деформировании при различных условиях нагружения (табл. 7).

7. Зависимость физических и эмпирических констант эпоксидных композитов от различных факторов при хрупком разрушении (P) и деформировании (Д) [21]

Фактор	Физические и эмпирические константы								Параметры работоспособности	
	τ_m		T_m		U_0		γ		P	Д
	P	Д	P	Д	P	Д	P	Д		
Наполнение	↑	≈	↑	>>	=↑	≈	↓↑	↓↑	↑	↑
Пластификация	≈↑	≈↑	↓	↓	≈↓	≈↓	↓	↓	↓	↓
Вид нагрузки	≈	≈	≈	≈↑	≈	≈↓	↓↑	↓↑	↑↓	↓↑

Примечание: ↑ – повышается; ↓ – снижается; >> – незначительно повышается; ≈ – почти неизменно; = – неизменно

Как видно из таблицы 7, основным путем повышения работоспособности полимеров является наполнение. Введение наполнителя способствует повышению механических и теплофизических свойств полимера, снижению внутренних напряжений при отверждении и др.

В соответствии с представлениями о механическом разрушении полимерных материалов как процессе разрыва химических связей в полимере, введение химически инертных добавок не должно влиять на основной потенциал прочностной работоспособности U_0 , равный энергии активации термодеструкции E_a .

Исследования долговечности эпоксидных композитов показали, что наполнение не влияет на величину энергии активации U_0 , при этом наблюдается увеличение значений τ_m и T_m (табл. 7), снижается величина структурного коэффициента γ , что приводит к повышению основных параметров работоспособности полимерных композитов (в соответствии с уравнением (3)).

Существенное влияние на работоспособность эпоксидных полимерных композитов оказывает дисперсность наполнителя. Увеличение среднего размера частиц наполнителя приводит к снижению значений γ и τ_m (рис. 33), а наибольшим упрочняющим эффектом обладают наполнители со средним размером частиц 50...200 мкм.

Кроме того, сопротивление материалов механическому разрушению тесно связано с коэффициентом линейного термического расширения α согласно уравнениям [32]:

$$U_0 = \frac{c}{\alpha} \varepsilon_*; \quad \gamma = \frac{c}{\alpha} \cdot \frac{\beta}{E_y}; \quad \frac{1}{T_m} \approx \frac{c}{A \rho^n} + 3n\alpha,$$

где c – теплоемкость; ε_* – предельное расстояние между атомами, приводящее к разрыву связи; β – коэффициент локальной перегрузки связей; E_y – модуль упругости; ρ – плотность при $T = 0$; A – константа, характеризующая интенсивность силы притяжения; α – коэффициент линейного термического расширения; $n = 2...3$.

Отсюда следует, что введение твердых наполнителей, обладающих меньшим коэффициентом термического расширения, чем полимер, приводит к уменьшению α полимерной матрицы, увеличению значения T_m и повышению работоспособности композита в целом (табл. 7).

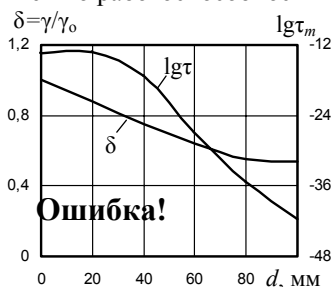


Рис. 33. Зависимость физических констант пластмасс от среднего размера частиц наполнителя

С введением полимерных дисперсных наполнителей существенно изменяется лишь силовая константа γ , остальные три константы композитов (U_0 , τ_m и T_m) практически не меняются.

Пластификация не оказывает влияния на величину U_0 при разрушении. При этом, вследствие изменения физической структуры и снижения концентрации напряжений в материале увеличивается силовой фактор γ , а из-за уменьшения интенсивности межмолекулярного взаимодействия снижается термостойкость T_m .

Таким образом, на основании характера поведения термофлуктуационных констант материала при различных видах модификации эпоксидного полимера можно установить направление наиболее эффективного способа повышения работоспособности эпоксидных композитов применительно к конкретным условиям эксплуатации.

При этом, на первых этапах разработки строительных полимерных композиционных материалов (полимеррастворов, полимербетонов и прочее) целесообразно определить значения термофлуктуационных констант для первоначального (базового) состава композита. По найденным значениям констант материала определяют параметры его работоспособности при критических (максимально возможных) значениях эксплуатационных воздействий (нагрузки, температуры) и строят номограмму (рис. 34), с помощью которой можно установить допустимые границы применения материала при любых заданных значениях нагрузок и температур, а также по известному характеру поведения констант эпоксидных композитов при модификации полимера, произвести окончательную оптимизацию состава композита с заданными параметрами работоспособности и эксплуатационными характеристиками.

Тем не менее, определение качественного и количественного содержания используемых компонентов ПКМ может потребовать достаточно сложных и трудоемких исследований, которые не всегда приводят к желаемому результату. В особенности подбор состава ПКМ, пинально определиться со выбрать конкретный чающий предъявляемым

Снижение объема исследований при достижается за счет математического применение которых

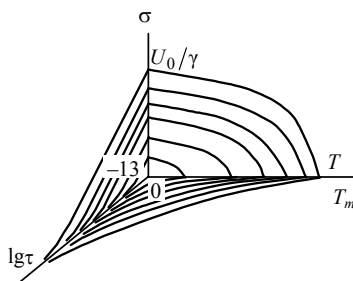


Рис. 34. Схема границ работоспособности композитных материалов

приводят к желаемому это касается первых этапов когда необходимо принци-способом модификации или модификатор, наиболее отве-требованиям.

экспериментальных оптимизации состава ПКМ использование методов планирования экспериментов, позволяет получить

достоверные данные при минимально возможном количестве экспериментов.

Для получения более наглядного отображения результатов экспериментального поля может быть использован способ графоаналитической оптимизации, который дает возможность прогнозировать характер изменения свойств разрабатываемых материалов при применении различных способов модификации ПКМ с учетом интер- и экстраполяции экспериментальных данных в широком диапазоне содержания в материале различных модификаторов.

Рассмотрим пример оптимизации состава ПКМ на основе эпоксидной смолы ЭД-20 модифицированной наполнителем и пластификатором. В качестве наполнителя использованы асбофрикционные отходы (АФО) – мелкодисперсный полиминеральный порошок размером частиц 4...12 мкм (отходы производства асбестотехнических изделий). Пластификатором служит маточная смола эпоксидная (МСЭ) – отходы производства эпоксидных смол. Отверждение композиций проводили полиэтиленполиамином (ПЭПА).

Для оптимизации состава ПКМ принят ортогональный композиционный план второго порядка для двух факторов, в качестве которых приняты содержание в ПКМ наполнителя и пластификатора. В соответствии с разработанным планом эксперимента проводим кратковременные испытания и получаем экспериментальные зависимости прочности ПКМ от степени наполнения (рис. 35) и содержания пластификатора (рис. 9) при сжатии, изгибе и срезе.

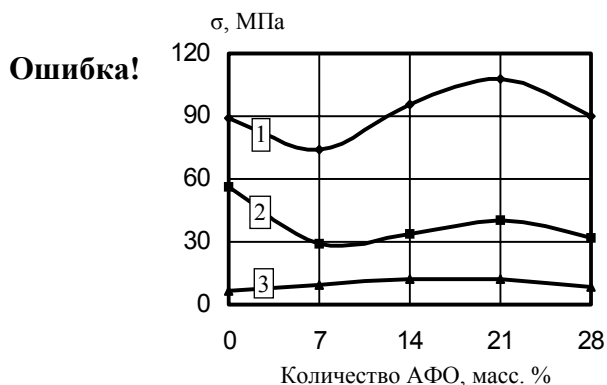


Рис. 35. Зависимость прочности ПКМ от количества АФО при:

1 – сжатии, 2 – изгибе; 3 – срезе

Для каждого вида зависимости находим уравнения регрессии полиномиального типа:

$$y = a_n x^n + \dots + a_2 x^2 + a_1 x + b.$$

Основываясь на принципах полиструктурной теории композиционных материалов предполагаем, что эксплуатационные показатели ПКМ при прочих равных условиях определяются количественным соотношением введенных модификаторов. Тогда, при совместном решении регрессионных уравнений для наполненных и пластифицированных композиций при соответствующих видах нагрузки и заданном шаге вариационных факторов получаем эмпирические зависимости влияния пластификатора и наполнителя на прочностные свойства ПКМ. Графическое представление полученных трехмерных моделей зависимости прочности ПКМ от количества введенного наполнителя (АФО) и пластификатора (МСЭ) при различных видах нагрузки показаны на рис. 36–38.

Оптимизацию состава композиций проводим по критерию максимальной прочности. Для этого, при совмещении трехмерных моделей зависимостей прочности композитов от количества введенных модификаторов строится обобщенная модель прочности ПКМ (рис. 39), на которой находим экстремум прочностных показателей ПКМ при исследуемых видах нагрузки.

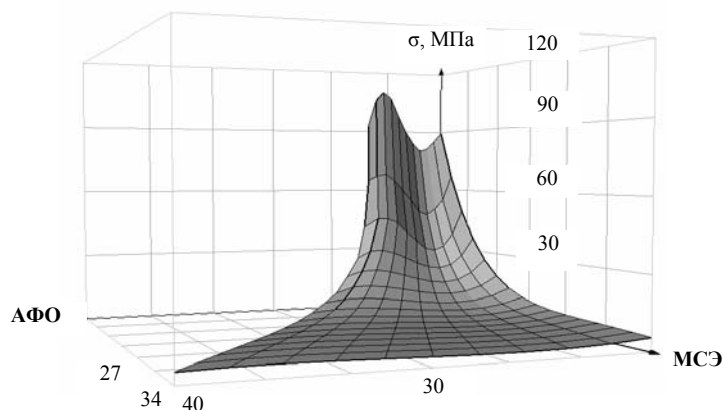


Рис. 36. Зависимость прочности при сжатии ЭД-20 от содержания наполнителя АФО и пластификатора МСЭ (масс. %)

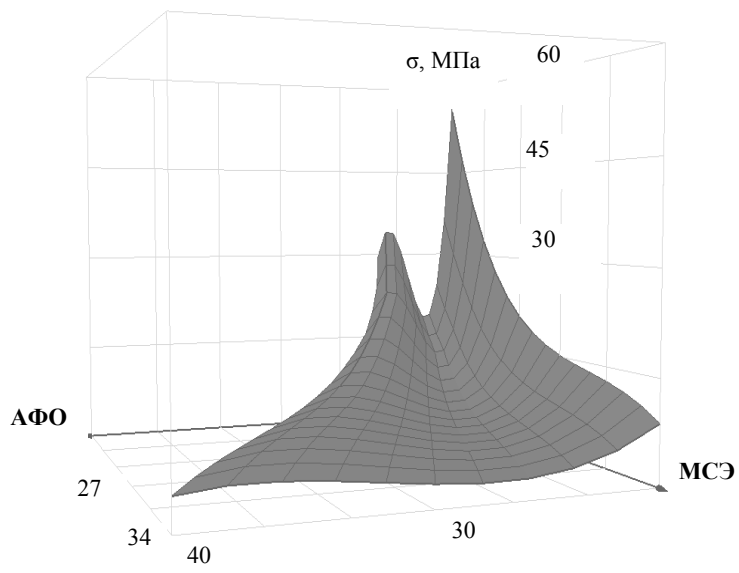


Рис. 37. Зависимость прочности при изгибе ЭД-20 от содержания наполнителя АФО и пластификатора МСЭ (масс. %)

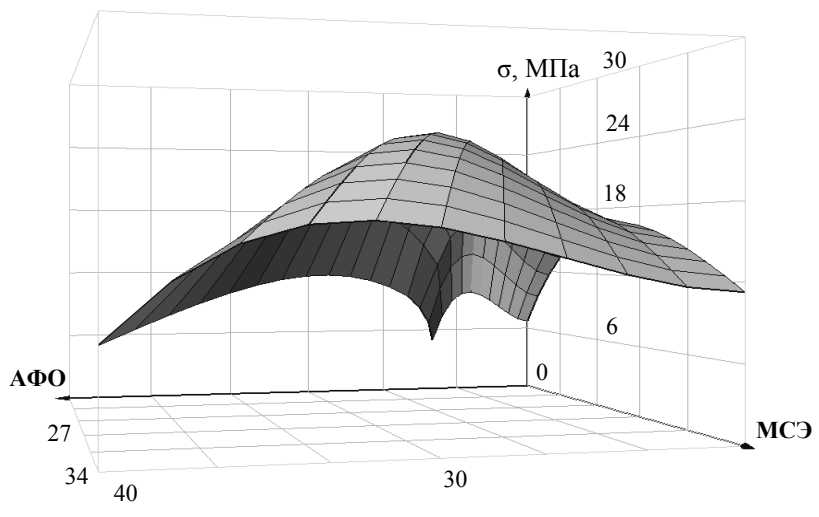


Рис. 38. Зависимость прочности при изгибе ЭД-20 от содержания наполнителя АФО и пластификатора МСЭ (масс. %)

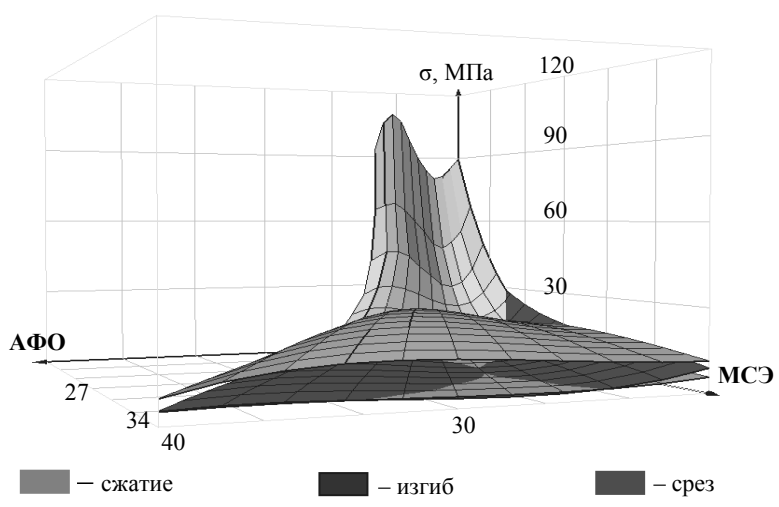


Рис. 39. Зависимость прочности при срезе ЭД-20 от содержания наполнителя АФО и пластификатора МСЭ (масс. %)

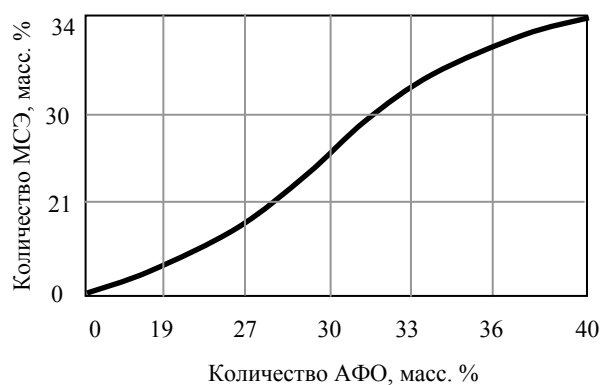


Рис. 40. Диаграмма для определения оптимального состава эпоксидного ПКМ

На основании обобщенной модели прочности может быть построена диаграмма для определения оптимального состава ПКМ (рис. 40). По диаграмме, задаваясь одним из параметров варьирования (содержание наполнителя или пластификатора), определяется оптимальный состав ПКМ, обладающий максимальной прочностью.

Таким образом, использование метода графоаналитической оптимизации состава ПКМ наряду с методами математического планирования эксперимента позволяет значительно сократить количество вариантов оптимизационных составов ПКМ и повысить качество разрабатываемых материалов. При этом, используя положения термофлуктуационной концепции при разработке новых составов ПКМ, появляется возможность направленного регулирования структуры ПКМ на каждом этапе модификации в широком диапазоне эксплуатационных параметров и получения материалов с заранее заданными свойствами при минимальной трудоемкости экспериментальных исследований.

4. ПРИМЕНЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Широкие возможности модификации и направленного регулирования эксплуатационных характеристик эпоксидных смол позволяют создавать эффективные высококачественные материалы на их основе с заранее заданными свойствами, которые успешно применяются в самых различных областях строительного производства.

В настоящее время промышленностью предоставляется широкий ассортимент материалов на основе эпоксидных смол: лаки и эмали, клеи, компаунды, грунтовки, шпатлевки, герметики и мастики, защитно-конструкционные полимеррастворы, полимербетоны, конструкционные материалы различного назначения.

Эпоксидные лаки и эмали отличаются высокими защитными свойствами, благодаря чему они широко применяются для противокоррозионной защиты металлических изделий и конструкций, бетона, деревянных изделий, эксплуатируемых в различных атмосферных условиях, пресной и морской воде, грунте и т.д. Покрытия характеризуются высокой химической стойкостью, твердостью, механической и адгезионной прочностью, за счет чего обеспечивается долговременное защитное действие [33].

Наибольшее применение в производстве эпоксидных лаков и эмалей находят диановые эпоксидные смолы. Лаки и эмали получают путем растворения пленкообразующего (эпоксидной смолы) в органических растворителях (простые эфиры гликолей, ароматические углеводороды, кетоны, спирты). В состав лаков входят добавки, улучшающие розлив (мочевино-фоормальдегидные смолы, кремнийорганические жидкости), отвердители, ускорители твердения (фенолы, фосфорная кислота). В состав эмалей могут также входить наполнители, пигменты, пластификаторы, тиксотропные добавки (бентонит, аэросил). В качестве красителей обычно используют химически стойкие неорганические пигменты – двуокись титана, сажа, окись хрома и др., наполнителями служат тальк, асбест, барит, слюда.

По форме выпуска различают однокомпонентные и двухкомпонентные составы. При использовании в качестве отвердителей мочевино- или меламино-формальдегидных смол, их добавляют к раствору эпоксидной смолы, получая готовую к применению однокомпонентную смесь. При использовании аминных (полиэтиленполиамин, гексаметилендиамин) или изоцианатных отвердителей, лаки выпускают в двух упаковках (лаковая основа и отвердитель), содержимое которых смешивают в определенной пропорции перед нанесением на поверхность [1].

Чаще применяются двухкомпонентные составы с аминными или полиамидными отвердителями. Эпоксидно-аминные и эпоксидно-поли-амидные покрытия характеризуются хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, высокой стойкостью к действию агрессивных сред. Теплостойкость эпоксидно-аминных покрытий находится в пределах 130...160 °С.

Широкое применение находят покрытия, в которых эпоксидные смолы совмещаются с другими пленкообразующими: алкидными смолами и нитроцеллюлозой (нитроэпоксидные эмали), жидкими тиоколами (эпоксидно-тиоколовые эмали), каменноугольной смолой (эпоксиднокаменноугольные эмали). Для повышения адгези-

онных свойств эпоксидные смолы часто добавляют в перхлорвиниловые лаки и эмали, а также в материалы на основе полиакрилатов.

Промышленностью также выпускаются эпоксидные вододисперсионные составы, лаки и эмали на основе эпоксиэфиров, порошковые эпоксидные краски. Вододисперсионные составы могут быть одноупаковочными (на основе эпоксиэфиров) и двухупаковочными (пленкообразующее – диановая смола, отвердитель – низкомолекулярный полиамид), которые применяются в качестве грунтовок для нанесения по влажным покрытиям и защитных покрытий по металлу и бетону. Эпоксиэфирные покрытия применяются при грунтовке автомобилей, окраске и защите металлических изделий. Порошковые краски широко используются для защиты газопроводов, химического оборудования и т.д.

Эпоксидные клеи обладают высокой адгезионной прочностью в широком интервале температур, малой усадкой при отверждении, что способствует образованию клеевых пленок с невысоким уровнем напряжений. Эпоксидные клеи имеют хорошие технологические характеристики и могут использоваться как в жидком, так и в твердом состоянии (порошки, прутки, пленки). В отличие от других клеев, свойства соединений на эпоксидных клеях мало чувствительны к изменению толщины клеевой прослойки и отличаются высокой стабильностью в условиях эксплуатации. Эпоксидные клеи используют при склеивании трехслойных панелей, железобетонных конструкций мостов, создании клеесварных соединений, сборке сотовых конструкций и прочее [34].

Эпоксидные клеи представляют собой композиционные материалы, в состав которых входят: связующее (эпоксидная смола), отвердитель, наполнители, модификаторы, пластификаторы, растворители. В качестве отвердителей используют полиамины, аминамиды, кислоты Льюиса, феноло-формальдегидные и кремнийорганические смолы и др. Наполнителями эпоксидных клеев служат кремнезем, окись алюминия, сажа, алюминиевый и никелевый порошки, окись цинка, окись ванадия, стеклянные и синтетические волокна. В качестве пластификаторов применяют эфиры фталевой и фосфорной кислот, каучуки, олигоамиды и др. Растворителями для эпоксидных клеев служат спирты, ксилол, ацетон, тиоколы.

Механические и другие свойства клеевых соединений существенно зависят от температуры склеивания. В зависимости от состава отверждение клеев происходит в широком интервале температур (15...300 °С). В зависимости от температуры склеивания различают: клеи, отверждаемые без нагрева; клеи, отверждаемые в диапазоне температур 60...120 °С; клеи горячего отверждения (140...300 °С).

Наиболее часто в строительстве используют клеи холодного отверждения. Клеевые соединения, отверждаемые без нагрева, обладают невысокими прочностными характеристиками: прочность при отрыве составляет – 130...250 кгс/см², при сдвиге – 60...90 кгс/см². Максимальная рабочая температура – 50...80 °С.

Для повышения прочностных свойств клеевых соединений холодного отверждения используют модифицированные эпоксидные связующие, получаемые при совмещении с другими полимерными смолами (полисульфидными, эфиракрилатными). Прочность клеевых соединений из стали на эпоксидно-олигоэфиракрилатных клеях составляет 380 кгс / см². Эти клеи образуют жесткие клеевые соединения, обладающие высокой атмосферостойкостью. Их применяют для склеивания строительных конструкций из асбоцемента и металлов.

Для получения эластичных клеевых соединений строительных конструкций используют клеи холодного отверждения на основе жидких эпоксидных смол, модифицированных бутадиеннитрильными каучуками.

Ассортимент эпоксидных клеев постоянно возрастает, разрабатываются новые теплостойкие эпоксидно-полиимидные, эпоксидно-карбо-рановые клеи, клеи, отверждающиеся при низких температурах, в водной среде и др. [34].

Эпоксидные компаунды по всему комплексу свойств превосходят аналогичные материалы на других типах связующих. Одним из преимуществ является их способность хорошо работать в условиях стесненной деформации без нарушения сплошности. Эпоксидные компаунды обладают малой усадкой, высокой адгезией, отверждаются без выделения летучих продуктов, отличаются высокими механическими и диэлектрическими характеристиками. Компаунды выполняют различные функции – воспринимают механические нагрузки, играют роль диэлектрика, объединяют элементы конструкции в одно целое, защищают конструкции от влаги и т.д., что привело к необходимости разработки большого числа марок компаундов [35].

До настоящего времени преимущественное применение при возведении зданий различного назначения, специальных инженерных сооружений, мостов, туннелей, трубопроводов и т.д. находит бетон и железобетон. Как правило, бетонные конструкции работают в неблагоприятных условиях – атмосферные воздействия, действие агрессивных сред, высокие эксплуатационные нагрузки. Поиск путей повышения прочности, плотности, химической стойкости и долговечности бетона привели к созданию обширной группы полимербетонов (П-бетонов) – бетонов с добавками полимеров или на основе полимеров.

П-бетоны делятся на следующие виды [36]:

- минералополимерные бетоны – бетоны с минеральными наполнителями, обработанными полимерами;
- полимернаполненные бетоны – бетоны с минеральным и полимерным наполнителем;
- модифицированные бетоны – бетоны с малыми добавками полимеров;
- полимерцементные бетоны – содержат помимо цементного вяжущего полимерное;
- полимерсиликатные бетоны – кислотостойкие бетоны на основе жидкого стекла, в состав которых вводят полимерные добавки;

– бетонополимеры – цементные бетоны, которые после завершения процессов твердения и структурообразования подвергаются сушке и пропитке различными мономерами или олигомерами с их последующей полимеризацией;

– полимербетоны – высоконаполненные композиции на основе синтетических смол и химически стойких наполнителей и заполнителей.

Полимербетоны обладают более высокими характеристиками по сравнению с другими видами П-бетонов, благодаря чему нашли наибольшее практическое применение. Полимербетоны могут быть получены как на основе термореактивных, так и термопластичных полимеров. Полимербетоны, предназначенные для несущих строительных конструкций, изготавливают в основном на основе термореактивных смол. Термопластичные полимеры используются для полимербетонов, применяемых в качестве защитных облицовок и в виде декоративно-отделочных материалов [37].

Наиболее широкое применение в строительстве получили полимербетоны на основе эпоксидных, полиэфирных, карбамидных и фурановых смол. Основные свойства полимербетонов определяются химической природой синтетической смолы, видом и содержанием мелкодисперсной фракции. В своем составе полимербетоны содержат не менее трех фракций наполнителей и заполнителей. Наполнители представляют собой мелкодисперсные порошки (минеральные или полимерные) с размером частиц менее 0,15 мм и удельной поверхностью в пределах 2500...5000 см²/г. В качестве наиболее распространенных наполнителей полимербетонов используют порошки андезита, диабазы, маршаллита, цемента, графита и др. К заполнителям относят песок с крупностью зерен до 5 мм и щебень (гравий) с размером зерен до 50 мм. Заполнителями полимербетонов служат гранитный щебень, базальтовый щебень, известковый щебень, бой кислотоупорного кирпича, речной гравий, а также легкие заполнители – керамзит, перлит, пемза, аглопорит, туфы и другие искусственные и естественные пористые заполнители. Наряду с использованием наполнителей и заполнителей для повышения прочностных характеристик полимербетонов применяют армирующие материалы. Для армирования используют стальную, алюминиевую, стеклопластиковую арматуру, стекловолокно. Армируют полимербетоны по принципу цементных бетонов.

Полимербетоны на основе эпоксидных смол характеризуются высокими физико-механическими свойствами, стойкостью к действию агрессивных сред, малой усадкой при отверждении, хорошей адгезией к различным материалам, высокими диэлектрическими показателями и прочее [38]. В качестве связующего для эпоксидных полимербетонов чаще всего используют диановые эпоксидные смолы (ЭД-16, ЭД-20), отверждаемые аминными отвердителями (полиэтиленполиамин). Некоторые составы эпоксидных полимербетонов и их свойства приведены в табл. 8 и 9 [36].

8. Составы эпоксидных полимербетонов

Компонент	Размер фракции, мм	Содержание компонентов по массе, %	
		Состав на плотных заполнителях	Состав на пористых заполнителях
Гранитный щебень	20...40	49...50	–
	10...20	1...2	–
Пористый щебень	10...20	–	20...21
	5...10	–	14...15
Песок кварцевый	0,15...5	18...19	30...31
Наполнитель	< 0,15	15...16	15...19
Эпоксидная смола ЭД-20	–	11...12	13...14
Отвердитель (ПЭПА)	–	2,2...2,4	2,5...2,7

9. Физико-механические показатели эпоксидных полимербетонов

Показатель	Значение показателя	
	Состав на плотных заполнителях	Состав на пористых заполнителях
Плотность, кг/м ³	2200...2400	1500...1800

Прочность, МПа:		
– при сжатии	90...110	50...80
– при растяжении	9...11	3...9
Модуль упругости при сжатии $\times 10^3$ МПа	32...38	12...18
Линейная усадка при отверждении, %	0,05...0,08	0,06...0,1
Водопоглощение за 24 ч, %	0,01	0,2...0,5
Теплопроводность, Вт/м·К	0,65...0,75	0,25...0,5
Термостойкость по Мартенсу, °С	120	120

Эпоксидные полимербетоны могут применяться при изготовлении строительных конструкций зданий и сооружений – фундаменты, колонны, плиты перекрытия и покрытия, стеновые панели, фермы, балки и прочее. Полимербетонные конструкции обладают повышенными механическими свойствами, высокой коррозионной стойкостью, более низкой материалоемкостью по сравнению с аналогами на цементном бетоне.

Учитывая высокую стойкость полимербетонов к действию агрессивных сред эпоксидные полимербетоны незаменимы в строительстве подземных инженерных сооружений, гидротехническом и гидромелиоративном строительстве. Полимербетоны используют при устройстве дренажных систем, очистных сооружений, коллекторов, сетей ливневой и сточной канализации. Особенно эффективно их применение на предприятиях химической отрасли, в животноводстве, нефтеперерабатывающих производствах.

Эпоксидные полимербетоны широко используются в качестве покрытий полов производственных помещений с интенсивными нагрузками. К преимуществам полимербетонных покрытий следует отнести высокие механические показатели (прочность, износостойкость, ударостойкость), высокую сопротивляемость действию химических реагентов, высокую морозостойкость и т.д. Диэлектрические свойства полимербетонов позволяют их использовать в качестве напольных покрытий в помещениях с повышенной пожаро- и взрывоопасностью, где предъявляются требования по отсутствию искр от покрытия.

Высокие адгезионные характеристики и быстрое схватывание обеспечило применение полимербетонов для ремонта дорожных покрытий.

Также полимербетоны применяются в качестве звукоизоляционных материалов при изготовлении шумозащитных экранов на автомобильных магистралях, декоративного и отделочного материала.

Наряду с полимербетонами успешно применяются различные полимеррастворы. В отличие от полимербетонов полимеррастворы не содержат крупного заполнителя. Полимеррастворы применяются в качестве защитно-конструкционных (противокоррозионные, гидроизоляционные составы) и защитно-декоративных покрытий, для устройства бесшовных полов, при склеивании и омоноличивании монтажных узлов строительных изделий и конструкций, при усилении и восстановлении несущей способности конструкций зданий, а также при разработке новых конструктивных строительных решений [41].

Основными компонентами полимеррастворов служат: базовый компонент (связующее), наполнитель, пластификатор, растворитель (разбавитель), отвердитель, а также другие модифицирующие добавки.

В качестве базового компонента применяют: кремнийорганические соединения, фурановые и фенолформальдегидные смолы, полиимиды, полиуретаны, полиэфир, каучуки, эпоксидные смолы и др.

Эпоксидные смолы в качестве связующего для полимеррастворов выгодно отличаются от других синтетических смол уникальным сочетанием свойств: легкость отверждения практически при любой температуре (в зависимости от типа отвердителя); малая усадка; отсутствие выделения летучих веществ; низкая вязкость; высокая адгезионная прочность; высокие показатели стойкости к агрессивным воздействиям (щелочам, кислотам, органическим растворителям); хорошие диэлектрические свойства; эластичность; полная нетоксичность в отвержденном состоянии [39].

Высокопрочные эпоксидные полимеррастворы применяются при устройстве стыков сборных железобетонных элементов (свай, колонн). Такие стыки обладают рядом технико-экономических преимуществ перед традиционными сварными стыками с последующим омоноличиванием бетоном: снижается трудоемкость устройства стыка и материалоемкость, отпадает необходимость в сварочных работах, высокая химическая стойкость эпоксиполимера к действию агрессивных сред и герметичность стыка позволяет дополнительно защитить арматуру от коррозии.

При усилении бетонных конструкций зданий успешно используется адгезионная обмазка эпоксидными растворами (рис. 41), нанесение которой значительно повышает связь нового бетона с материалом конструкции [40].

Достаточно разработаны и широко применяются методы восстановления и усиления полимеррастворами бетонных и железобетонных элементов конструкций зданий. Применение эпоксидных растворов вместо цементно-песчаных обеспечивает высокую прочность, герметичность шва, возможность деформаций без нарушения сплошности сцепления с основанием, высокую коррозионную стойкость.

Одним из эффективных способов применения эпоксидных растворов является заделка стыков стеновых панелей, плит покрытия и перекрытия.

В таблице 10 приведены примеры наиболее часто встречаемых дефектов и повреждений железобетонных конструкций, их причины и способы устранения [41].

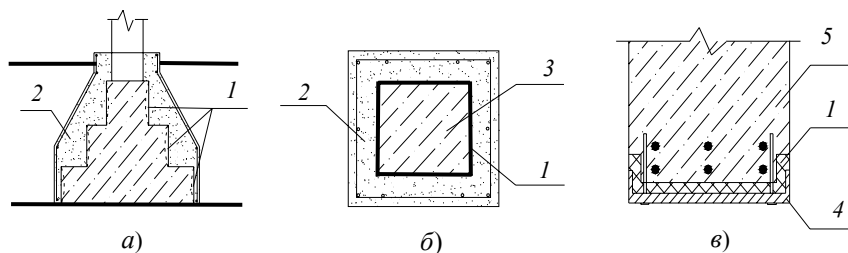
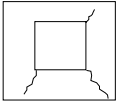
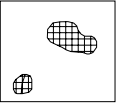


Рис. 41. Усиление конструкций зданий с использованием полимеррастворов:

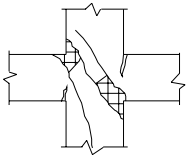
a – фундаменты, *б* – колонны, *в* – балки;
 1 – адгезионная обмазка, 2 – новый бетон, 3 – колонна,
 4 – стальной лист, 5 – балка

10. Дефекты железобетонных элементов и способы их устранения

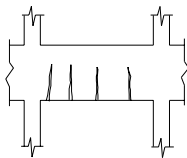
Вид повреждения	Причины повреждений	Способы восстановления и усиления
1 Трещины в панелях стен, перекрытий и стыках 	Нарушение технологии изготовления, транспортировки, складирования и монтажа. Нарушение режима эксплуатации. Просадка грунтов	Инъектирование полимеррастворов в трещины
2 Раздробление бетона с выпучиванием арматуры 	Низкая марка бетона. Температурно-влажностные и усадочные воздействия	Оштукатуривание полимерраствором. Устройство железобетонной рубашки с обеих сторон

Продолжение табл. 10

Вид повреждения	Причины повреждений	Способы восстановления и усиления
3 Трещины (наклонные и вертикальные) в блоках, а также по всей высоте здания 	Нарушение технологии изготовления, транспортировки, складирования и монтажа. Нарушение режима эксплуатации. Ошибки проектирования и производства работ. Просадка грунтов	Инъектирование полимеррастворов в трещины, заделка трещин
4 Разрушение блоков 	Нарушение режима эксплуатации. Температурно-влажностные и усадочные воздействия	Устройство армированной торкретированной рубашки из полимерраствора. Заделка трещин полимерраствором
5 Трещины в кирпичных стенах и перегородках 	Нарушение режима эксплуатации здания. Неравномерная просадка грунтов	Инъектирование или заделка трещин полимерраствором

<p>6 Трещины, раздробление бетона в теле колонны</p> 	<p>Нарушение технологии изготовления, транспортировки, складирования и монтажа. Нарушение режима эксплуатации. Ошибки проектирования и производства работ. Перезагрузка конструкций. Просадка грунтов</p>	<p>Инъектирование или заделка трещин полимерраствором. Заполнение поврежденных участков бетона полимерраствором с предварительным праймированием внутренних поверхностей</p>

Продолжение табл. 10

Вид повреждения	Причины повреждений	Способы восстановления и усиления
<p>7 Трещины в ригелях рам, балках, перемычках</p> 	<p>Ошибки проектирования и производства работ. Перезагрузка конструкций. Просадка грунтов</p>	<p>Инъектирование полимеррастворов в трещины, заделка трещин</p>

Хорошо зарекомендовали себя полимеррастворы в качестве защитных покрытий строительных конструкций. Благодаря высокой стойкости эпоксидных смол к действию различных агрессивных жидкостей эпоксидные растворы широко применяются при гидроизоляции и антикоррозионной защите конструкций. Причем полимеррастворы могут применяться как отдельно, так и совместно с традиционными (на основе битума) гидроизоляционными материалами.

На рисунке 42 приведен пример использования полимеррастворов при усилении гидроизоляционного слоя бетонных фундаментов строящегося здания.

В таблице 11 приведены рецептуры некоторых составов эпоксидных полимеррастворов различного назначения.

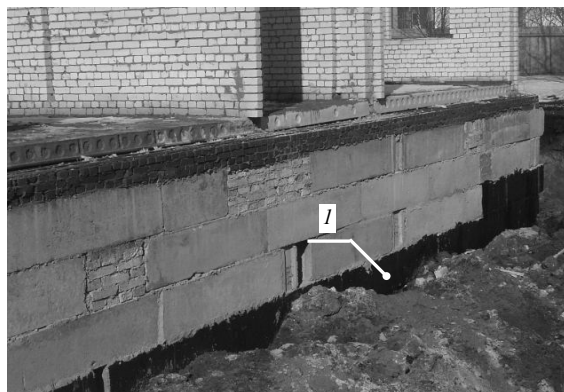


Рис. 42. Устройство гидроизоляции стен подвала полимерраствором:
1 – место нанесения гидроизоляционного покрытия

Компонент	Содержание компонентов в составах классов, масс. ч					
	НК-3	НК-4	СК-3	СК-4	ВК-3	ВК-4
Связующее: ЭД-20	100	100	100	100	100	100
Отвердитель: ПЭПА АФ-2	15 –	– 35	15 –	– 40	15 –	– 40
Модификатор: полиэфир МГФ-9	–	20	–	15	–	15
дибутилфталат силановые ПАВ	15 –	– –	10 –	– –	10 3	– 5
Растворитель: ацетон фурфурол толуол	5 – –	– 10 –	– – 5	– – –	– – –	– – –
Наполнитель: кварцевый песок	–	–	100	–	400	400
гранитная мука	–	–	100	–	100	100
аэросил	–	–	500	–	–	50
портландцемент	–	–	–	100	–	50
маршалит	–	–	–	50	50	–

Составы классов НК применяют для инъектирования трещин, полостей, каналов, приклеивания элементов усиления с различными коэффициентами расширения, клееболтовых соединений.

Составы классов СК используют для бетонирования с адгезионной обмазкой, ремонте отколов и раковин, омоноличивания элементов конструкций при монтаже, тампонаже.

Составы классов ВК применяют при ремонте отколов и раковин полимерраствором, анкеровки арматуры, бессварочных соединений выпусков арматуры.

Также разработаны составы, используемые для защиты помещений от рентгеновского излучения, защитные кислотостойкие полимеррастворы, для устройства бесшовных полов и т.д.

Одной из причин, ограничивающей массовое применение эпоксидных полимеррастворов в строительстве, является их относительно высокая стоимость. Основной вклад в себестоимость полимеррастворов вносит стоимость сырьевых компонентов состава. Хороший экономический эффект дает использование в качестве компонентов полимеррастворов (наполнителей, пластификаторов и пр.) вторичных ресурсов – отходов промышленного производства.

Применение отходов промышленности позволяет значительно сократить затраты на добычу, переработку и транспортировку сырьевых компонентов полимеррастворов, что в свою очередь сказывается на снижении себестоимости материалов. Однако, предварительно необходимо производить тщательный анализ применяемых отходов – химико-минералогический состав, агрегатное состояние, объем производства и т.д. Достаточно полную информацию о возможности применения утилизируемых отходов в качестве компонентов полимеррастворов дает оценка их свойств по шести уровням:

1-й уровень – оценка по токсичности: токсичность отходов оценивается путем сравнения состава с ПДК канцерогенных веществ и элементов;

2-й уровень – оценка по химико-минералогическому составу: определяется органическая и минералогическая часть, вид органики (масла, дегти, смолы и т.п.), выявляется наличие аморфных компонентов, а также элементарный состав;

3-й уровень – выбор из числа отходов готовых строительных материалов и их компонентов;

4-й уровень – выбор из числа отходов готовых сырьевых смесей для производства строительных материалов;

5-й уровень – оценка по агрегатному состоянию: твердые – сыпучие, волокнистые, листовые; жидкие – эмульсии, сточные воды; пастообразные – концентрированные эмульсии, шламы;

6-й уровень – оценка по объему образования: многотоннажные и малотоннажные.

12. Рецептура эпоксидных ремонтно-строительных полимеррастворов [21]

Компонент	Содержание компонентов в составах, ч по массе		
	ПЭД-1	ПЭД-2	ПЭД-3
ЭД-20	100	100	100
ПЭПА	10	15	15
Наполнитель: – асбофрикционные отходы (АФО) – минераловатная крошка	30 –	75 –	– 35
Пластификатор: – маточная смола эпоксидная (МСЭ)	–	50	100

С использованием отходов промышленности разработаны составы эпоксидных растворов, предназначенные для ремонта и защиты деревянных строительных изделий и конструкций. В состав эпоксидных растворов входят (табл. 12): связующее – эпоксидно-диановая смола ЭД-20, отвердитель – полиэтиленполиамин (ПЭПА), наполнитель и пластификатор.

В качестве наполнителя и пластификатора использованы отходы промышленных производств, что позволило до 50 % снизить себестоимость полимеррастворов по сравнению с промышленными аналогами. Наполнителем служат асбофрикционные отходы (АФО) – мелкодисперсный порошок серого цвета (отходы производства асбесто-резиновой промышленности), минераловатная крошка – отходы производства теплоизоляционных изделий. В качестве пластификатора использована маточная смола эпоксидная (МСЭ) – низкомолекулярный продукт, получаемый при производстве эпоксидных смол.

Полимерраствор ПЭД-1 может быть использован в качестве защитно-конструкционного материала при ремонте (восстановлении несущей способности) элементов деревянных конструкций, устройстве адгезионных соединений (стыков, клееболтовых соединений, анкеровки арматуры и пр.); ПЭД-2 применяется при ремонте и защите деревянных конструкций (защитная обмазка, инъецирование трещин, заделка дефектов древесины); ПЭД-3 – герметизация и уплотнение стыков (соединений) между древесиной и различными материалами (металл, бетон и пр.). Физико-механические характеристики эпоксидных растворов приведены в табл. 13.

13. Основные свойства эпоксидных ремонтно-строительных полимеррастворов [21]

Наименование показателя	Полимерраствор		
	ПЭД-1	ПЭД-2	ПЭД-3
Прочность, МПа			
– при сжатии	108	26,2	22,3
– изгибе	40,7	23,3	23,6
– срезе	12,5	18,6	17,3
Модуль упругости, МПа			
– при сжатии	2260	880	420
– изгибе	3670	1220	920
Температура стеклования T_c , °С	58	53	53
Коэффициент линейного термического расширения			
$\alpha_1, \times 10^6, \text{град}^{-1}$	69	82	77
$\alpha_2, \times 10^6, \text{град}^{-1}$	101	91	62

14. Основные свойства полимерраствора ПЭБ [21]

Наименование показателя	Значение показателя
Прочность, МПа	
– при сжатии	26,7
– изгибе	20,6
– срезе	12,1
Модуль упругости, МПа	
– при сжатии	920
– изгибе	1440
Температура стеклования T_c , °С	53
Коэффициент линейного термического расширения	
$\alpha_1, \times 10^6, \text{град}^{-1}$	73

Для ремонта бетонных и железобетонных конструкций может быть использован полимерраствор ПЭБ следующего состава, масс. %: эпоксидная смола ЭД-20 – 27,4, наполнитель (керамзитовая крошка) – 54,8, пластификатор (МСЭ) – 13,7, отвердитель (ПЭПА) – 4,1.

Основные свойства полимерраствора приведены в табл. 14.

Для защиты строительных конструкций, технологического оборудования и персонала от действия гамма-излучения успешно применяют высоконаполненный полимерраствор на основе диановых эпоксидных смол. В качестве наполнителя в полимеррастворе используются полиминеральные порошки, являющиеся отходами оптической промышленности.

Основные свойства полимерраствора: средняя плотность, кг/м^3 – до 4400; прочность при сжатии, МПа – до 140; линейная усадка – безусадочный; водопоглощение через 12 месяцев, % – менее 0,15; водостойкость (1 мес.), R/R_0 – не менее 0,95; водостойкость (12 мес.), R/R_0 – не менее 0,85; коэффициент ослабления гамма-лучей, $1/\text{см}$ – до 0,3.

Также полимерраствор может быть использован в качестве высокопрочных химически-, радиационно- и газостойких покрытий и облицовок.

В последнее время наблюдается увеличение использования отходов промышленности при производстве эпоксидных полимеррастворов. Большой ассортимент эпоксидных полимеррастворов с использованием отходов промышленности представлен в патентной литературе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров : в 3 т. / под ред. В.А. Кабанова. – М. : Советская энциклопедия, 1977.
2. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – М. : Химия, 1986. – 536 с.
3. Бартнев, Г.М. Физика и механика полимеров: учеб. пособие для втузов / Г.М. Бартнев, Ю.В. Зеленов. – М. : Высш.школа, 1983. – 391 с.
4. Аскадский, А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев. – М. : Химия, 1983. – 248 с.
5. Эпоксидные смолы и полимерные материалы на их основе : каталог / под ред. И.М. Шологона. – Черкассы : НИИТЭХИМ, 1989. – 56 с.
6. Мошинский, Л.Я. Отвердители для эпоксидных смол : обзорная информ. / Л.Я. Мошинский, Э.С. Беляя. – Серия : Эпоксидные смолы и материалы на их основе. – М. : НИИТЭХИМ, 1983. – 38 с.
7. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х. Ли, К. Невилл; пер. с англ.; под ред. Н.В. Александрова. – М. : Энергия, 1973. – 415 с.
8. Пакен, А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / А.М. Пакен. – Л. : Госхимиздат, 1962. – 963 с.
9. Благонравова, А.А. Лаковые эпоксидные смолы / А.А. Благонравова, А.И. Непомнящий. – М. : Химия, 1970. – 248 с.
10. Зайцев, Ю.С. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю.С. Зайцев, Ю.С. Кочергин, М.К. Пактер, Р.В. Кучер // Отд-ние физикохимии и технологии горючих ископаемых Ин-та физ. химии им. Л.В. Писаржевского / Мин-во хим. пром-ти. Укр. НИИ пласт. масс. – Киев : Наук. думка, 1990. – 200 с.
11. Чернин, И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. – М. : Химия, 1982. – 232 с.
12. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – 2-е изд. / Ю.С. Липатов. – М. : Химия, 1977. – 304 с.
13. Соломатов, В.И. Полимерные композиционные материалы в строительстве / В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев, К.Г. Химмлер. – М. : Стройиздат, 1988. – 312 с.
14. Синергетика композитных материалов / А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин, В.И. Соломатов. – Липецк : НПО «Ориус», 1994. – 153 с.
15. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение / А.А. Абрамзон. – Л. : Химия, 1975. – 246 с.
16. Барштейн, Р.С. Пластификаторы для полимеров / Р.С. Барштейн, В.И. Кириллович, Ю.Е. Носовский. – М. : Химия, 1982. – 198 с.
17. Старение и стабилизация полимеров / под ред. М.Б. Неймана. – М. : Наука, 1964. – 129 с.
18. Кестельман, В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов / В.Н. Кестельман. – М. : Химия, 1980. – 224 с.
19. Джонсон, Н. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке: Методы планирования эксперимента / Н. Джонсон, Ф. Лион; пер. с англ. – М. : Мир, 1981. – 516 с.

20. Соломатов, В.И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев. – М. : Стройиздат, 1987. – 264 с.
21. Воронков, А.Г. Эпоксидные растворы с повышенными эксплуатационными свойствами для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций: Дис. ... канд. техн. наук / А.Г. Воронков. – Воронеж, 2004. – 201 с.
22. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение.
23. ГОСТ 4651-82. Пластмассы. Метод испытания на сжатие.
24. ГОСТ 4648-71. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб.
25. ГОСТ 17302-71. Пластмассы. Метод определения прочности на срез.
26. ГОСТ 9550-81. Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе.
27. ГОСТ 15089-69. Пластмассы. Метод определения теплостойкости по Мартенсу.
28. ГОСТ 15088-83. Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика (в жидкой среде).
29. ГОСТ 15065-69. Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика при испытании в воздушной среде.
30. Регель, В.Р. Кинетическая природа прочности твердых тел / В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. – М. : Наука, 1974. – 560 с.
31. Ратнер С.Б., Физическая механика пластмасс. Как прогнозируют работоспособность? / С.Б. Ратнер, В.П. Ярцев. – М. : Химия, 1992. – 320 с.
32. Ярцев, В.П. Физико-технические основы работоспособности органических материалов в деталях и конструкциях: Дис. ... д-ра техн. наук / В.П. Ярцев. – Воронеж, 1998. – 350 с.
33. Рейбман, А.И. Защитные лакокрасочные покрытия / А.И. Рейбман. – Л.: Химия, 1978. – 298 с.
34. Кардашов, Д.А. Синтетические клеи / Д.А. Кардашов. – М. : Химия, 1976. – 504 с.
35. Черняк, К.И. Эпоксидные компаунды и их применение / К.И. Черняк. – Л. : Судостроение, 1967. – 400 с.
36. Патуроев, В.В. Полимербетоны / В.В. Патуроев // НИИ бетона и железобетона. – М. : Стройиздат, 1987. – 286 с.
37. Баженов, Ю.М. Бетнополимеры / Ю.М. Баженов. – М. : Стройиздат, 1983. – 472 с.
38. Корнеев, А.Д. Эпоксидные полимербетоны / А.Д. Корнеев, Ю.Б. Потапов. – Липецк : ЛГТУ, 2001. – 181 с.
39. Соколова, Ю.А. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве / Ю.А. Соколова, Е.М. Готлиб. – М. : Стройиздат, 1990. – 176 с.
40. Гроздов, В.Г. Усиление строительных конструкций / В.Г. Гроздов. – СПб. : Изд-во дом КН+, 2001. – 232 с.
41. Рекомендации по применению защитно-конструкционных полимеррастворов при реконструкции и строительстве гражданских зданий // НИЛЭП ОИСИ – М. : Стройиздат, 1986. – 112 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ	5
2. СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ...	15
2.1. Химическая модификация	16
2.2. Физико-химическая модификация	16
2.3. Физическая модификация	34
3. ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ	36
3.1. Методы определения эксплуатационных свойств ПКМ	37
3.1.1. Определение механических свойств ПКМ	37
3.1.2. Определение теплофизических характеристик ПКМ ...	43
3.1.3. Длительные испытания ПКМ	48
3.2. Оценка работоспособности эпоксидных композиционных материалов в строительных изделиях и конструкциях	52

3.3. Пути повышения работоспособности эпоксидных полимеррастворов	66
4. ПРИМЕНЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ	74
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	89