

А. П. ПРИХОДЬКО, Е. С. ХАРЧЕНКО (ПГАСА, Днепропетровск),
А. В. КРАСНЮК (ДИИТ)

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ РЕМОНТНЫХ СОСТАВОВ

Проведено модифікацію полімерної композиції, яка містить діанову епоксидну смолу, отверджувач амінний, спиртно-ацетоновий розчинник, наповнювач – пил газоочистки переробки феросиліцію. На підставі аналізу результатів експериментів було вибрано оптимальні склади за показниками міцності полімерного каменя, при цьому враховувалися технологічні характеристики полімерної суміші і вартість складів.

Проведена модификация полимерной композиции, которая содержит диановую эпоксидную смолу, аминный отвердитель, спиртово-ацетоновый растворитель, наполнитель – пыль газоочистки переработки ферросилиция. На основании анализа результатов экспериментов были выбраны оптимальные составы по прочностным показателям полимерного камня, при этом учитывались технологические характеристики полимерной смеси и стоимость составов.

The modification of polymer composition containing epoxide resin, amine hardener, alcohol-and-acetone solvent, and filler – dust of gas cleaning of ferrosilicium treatment – was performed. On the basis of analysis of experimental results the optimum compositions were chosen on the strength indices of polymer stone, in doing so the technological features of polymer mixture and cost of compositions were taken into account.

Актуальность

Эпоксидные смолы издавна находят широкое применение для получения коррозионно-стойких, износостойких покрытий, обладающих высокой механической прочностью и хорошей устойчивостью к химическим воздействиям. На практике высокая твердость и высокая прочность аминотвержденных эпоксидных смол не всегда являются необходимыми, в то же время желательны наличие эластичности и уменьшение хрупкости.

Расширение требований, предъявляемых к растворам для восстановления эксплуатационных характеристик сооружений и их архитектурных элементов, в частности, к эпоксидным полимерным адгезивам, приводит к тому, что, несмотря на многообразие клеящих композиций, затрудняется выбор полимерных материалов, полностью удовлетворяющих всему комплексу защитных свойств. По этой причине возникает необходимость создания новых полимерных композиций, обладающих заданными конструкционными, технологическими и другими свойствами. Такие задачи не могут быть решены в полном объеме за счет синтеза новых видов связующих или модификаторов, т.к. это связано с большими затратами. В связи с этим возникает необходимость поиска более экономичных путей оптимизации свойств известных видов полимерных композитов.

Постановка задачи и ее решение

Одним из путей решения, является создание полимерных материалов второго поколения, т.е. материалов с улучшенными свойствами, получаемых на основе имеющихся общедоступных связующих, модификаторов, наполнителей за счет оптимизации составов полимерных композиций. Учитывая специфические условия эксплуатации элементов сооружений, к основным требованиям, которым должен удовлетворять материал конструкций, следует отнести водонепроницаемость, морозостойкость, высокую химическую стойкость, стойкость к механическим воздействиям и т.д. Применяемые в настоящее время для ремонта и восстановления элементов сооружений полимерные материалы по тем или иным причинам не отвечают необходимым требованиям.

При выборе полимерных связующих для проведения ремонтных работ следует учитывать щелочной характер основного материала специальных сооружений – бетона. Для расширения возможности использования полимеров для работ такого рода необходим поиск материалов, позволяющих осуществить замену дорогостоящих химических продуктов другими, экономически эффективными и равноценными по эксплуатационным характеристикам.

Для проведения экспериментов была выбрана полимерная композиция, содержащая

диановую эпоксидную смолу (ЭД-22), аминный отвердитель (ПЭПА), спиртово-ацетоновый растворитель, наполнитель – пыль газоочистки переработки ферросилиция (ПГПФ).

Использование наполнителя ПГПФ способствует снижению усадки и рассеиванию теплоты, выделяющейся при реакции отверждения.

При создании таких материалов важная роль принадлежит процессам структурообразования полимерного композита, которые во многом определяются как свойствами самого материала, так и долговечностью полимерного раствора.

Структура наполненных композитов формируется при совмещении полимера и наполнителя и зависит от явлений, протекающих в контакте между вяжущим и наполнителем.

Формирование полимерного композиционного материала как сложной системы – это кинетический процесс, сопровождаемый переходом из одного состояния в другое, вызываемое многократным изменением (трансформацией) пространственно-временных структур.

В результате межфазного взаимодействия между наполнителем и полимером происходит формирование модифицированного слоя полимера на поверхности наполнителя. Свойства этого слоя существенно отличаются от свойств полимера в объеме и определяют свойства полимерного композита в целом.

До недавнего времени считалось, что эпоксидными материалами можно одинаково успешно защищать от коррозии как металлические, так и бетонные поверхности. Однако работами лабораторий по коррозии доказано, что эпоксидные покрытия обладают недостаточной трещиностойкостью, т.е. способностью растягиваться над трещиной в бетоне без изменения защитных свойств. Так, эпоксидные покрытия обладают трещиностойкостью, равной 0,001...0,042 мм., в то время как допустимые раскрытия для бетонных и железобетонных изделий составляет величину 0,2...0,3 мм. Эпоксидные композиции после затверждения представляют собой жесткие и хрупкие материалы, для повышения их эластичности в композиции вводятся модифицирующие добавки.

Энергетическая концепция упрочнения наполненных композитов предложена Ленгом, он объясняет это взаимодействием развивающейся трещины с частицами наполнителя, приводящими к ее торможению. В соответствии с теоретическим анализом и расчетами, общая энергия, затрачиваемая на разрушение композита, возрастает за счет необходимых энергетиче-

ских затрат на образование новых поверхностей трещины, ее ветвления и удлинения общего фронта растущей трещины. С этой позиции, рост степени наполнения полимерной матрицы приводит к росту препятствий для свободного развития трещин, изменению условий перенапряжений на краях трещин, релаксации общих напряжений и перераспределению их на большее число центров с образованием микротрещин. Вследствие этого увеличивается уровень среднего напряжения, приводящего к общему разрушению композита, и соответственно повышаются его прочностные параметры. При дальнейшем повышении степени заполнения композита нарастает дефицит полимерного связующего, необходимого для образования полимерного чехла вокруг каждой дисперсной частицы наполнителя. В этих условиях начинается дробление пленочной структуры полимера, агрегатирование несвязанного наполнителя в сухом виде и интенсивное порообразование, что сопровождается общим снижением прочности композита.

Известно, что при быстрых переходах от положительных температур к отрицательным и наоборот в покрытиях и заливочных компаундах, применяемых для герметизации и влагозащиты деталей узлов, образуются трещины. Образование трещин происходит вследствие возникновения в полимерном материале концентраций внутренних напряжений, превышающих его прочность. Это связано со значительной разницей коэффициентов линейного расширения полимерного материала и защищаемого материала изделий.

Использован один из методов повышения термоударостойкости полимерных материалов, он заключается в повышении эластичности полимерного материала (эффективен при герметизации малогабаритных деталей и при небольшой толщине покрытий).

Однако введение большого количества наполнителя резко повышает вязкость полимерных композиций, что затрудняет равномерное взаимное распределение компонентов композиции.

Важнейшим свойством эпоксидных смол является их совмещаемость с другими полимерными смолами. Модификация эпоксидных смол приводит к созданию новых противокоррозионных материалов, свойства которых включают в себя характерные особенности смол. Целью модификации является создание противокоррозионного материала с определенными ранее заданными свойствами.

Целью модификации разработанной полимерной композиции является повышение эластичности смеси и снижение проницаемости покрытия, снижение стоимости полимерной композиции. Применение комплексного модификатора эпоксидных смол приводит к снижению стоимости материала, т.к. совмещаемые смолы (каменноугольная и фенолоформальдегидная) дешевле эпоксидных. Выбор полимерных материалов, предназначенных для защиты от коррозии, определяется условиями их эксплуатации и агрессивностью сред. При этом должны учитываться следующие факторы: химическая стойкость материала в агрессивной среде, термостабильность полимера при температурах эксплуатации, адгезия покрытия к защищаемой поверхности. В качестве модификатора для разработанного эпоксидной полимерной композиции использовались каменноугольная и фенолоформальдегидная смола. От функциональности исходного сырья, природы компонента, соотношения составляющих зависят свойства полимерной композиции.

Следует отметить, что практически все полимерные материалы не являются гомогенными, и определенная степень гетерогенности необходима для достижения высоких эксплуатационных показателей полимерных композиций. Олигомеры также не являются однородными веществами и различаются молекулярно-массовым распределением, а также числом функциональных реакционно-способных групп. При этом олигомеры с одинаковой молекулярной массой могут существенно различаться по реакционной способности, вязкости, прочности, адгезии. В некоторых случаях при смешивании различных олигомеров вследствие их несовместимости может происходить разделение на независимые микрофазы с образованием неоднородных сеток.

В связи с этим представляют интерес смеси олигомеров с различными свойствами и молекулярной массой, т.к. при этом создаются условия для увеличения микрогетерогенности матрицы, и появляется возможность получения материалов с улучшенными свойствами не путем синтеза новых видов полимерного связующего, а за счет направленной комбинации олигомеров и оптимизации их количественных соотношений. Такой эффект объясняется формированием пространственной сетки, содержащей короткие и длинные участки цепи, что способствует увеличению сегментальной подвижности сетки и снижению концентрации напряжений в полимерных композитах.

Полимерная матрица, составляющая основу полимерного композита, включает целый ряд рецептурных компонентов, основными из которых являются полимер, отверждающий реагент и модификатор. Состав полимерной матрицы и ее структура во многом определяют свойства наполненного композита. Основными требованиями к полимерной матрице для антикоррозионных растворов являются повышение подвижности (эластичности) смеси и снижение проницаемости покрытия (повышение физико-механических свойств композиции) высокая адгезионная и когезионная прочность в сочетании с достаточной релаксационной способностью. В качестве модификаторов разрабатываемой полимерной композиции использованы каменноугольная и фенолоформальдегидная смолы.

При использовании расчетного метода наибольшей прочностью обладает образец со следующим составом компонентов (комплексный модификатор 9...12 %, что составляет 4,7...6,3 % фенолоформальдегидной и 2,4...3,2 % каменноугольной смолы). Дальнейшее увеличение количества комплексного модификатора более 40 % (19,54 % фенолоформальдегидной и 12 % каменноугольной смолы) в системе приводит к снижению прочностных характеристик.

В практических условиях расчетное количество модификатора часто не является оптимальным для эпоксидных олигомеров сразу по всем заданным параметрам. В силу этих причин при оптимизации рецептур полимерных композиций требуется производить экспериментальное подтверждение.

Результаты практических исследований по влиянию типа модификатора и его концентрации на прочность при сжатии разрабатываемой полимерной композиции представлены на рис. 1.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что увеличение содержания в полимерной матрице модификаторов более 15 % приводит к снижению прочностных характеристик.

Таким образом, исходя из результатов расчетных и экспериментальных исследований можно сделать выводы о том, что оптимальное содержание модификатора в полимерном связующем находится в пределах 5...8 % фенолоформальдегидной смолы и 3...5 % каменноугольной смолы. При этом установлено, что введение в систему модификаторов в количестве, превышающем оптимальное, может привес-

ти к разрыхлению пространственной сетки полимера, ослаблению сил межмолекулярного взаимодействия, а также снижению эксплуатационных характеристик раствора. Прочность при сжатии характеризует структурно-механические свойства материала и в значительной степени зависит от концентрации смолы в растворе, с повышением которой прочность возрастает, составляя 60...80 МПа. Разработанная композиция обладает хорошими адгезионными свойствами.

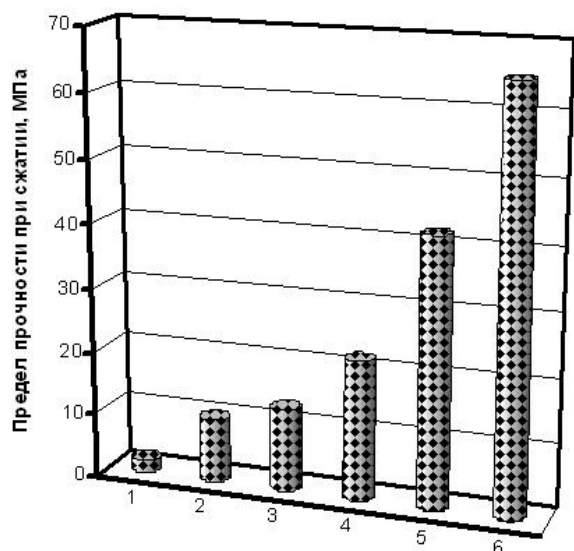


Рис. 1. Влияние типа модификатора и его количества на прочность при сжатии полимерной композиции:

- 1 – каменноугольная смола (40% от массы смолы);
- 2 – фенолоформальдегидная и каменноугольная смолы (50 % от массы смолы);
- 3 – фенолоформальдегидная смола (40 % от массы смолы);
- 4 – фенолоформальдегидная и каменноугольная смолы (40 % от массы смолы);
- 5 – фенолоформальдегидная и каменноугольная смолы (30 % от массы смолы);
- 6 – фенолоформальдегидная и каменноугольная смолы (30 % от массы смолы)

Выводы

Результаты исследований позволяют заключить, что оптимальное содержание модификатора в полимерном связующем находится в

пределах 9...12 % от массы смолы, из них содержание фенолоформальдегидной смолы составляет 3,6...4,8 %, а содержание каменноугольной – 2,4...3,3 %. При этом установлено, что введение в систему модификаторов в количестве, превышающем оптимальное, может привести к разрыхлению пространственной сетки полимера, ослаблению сил межмолекулярного взаимодействия, а также снижению эксплуатационных характеристик раствора.

На основании анализа результатов экспериментов были выбраны оптимальные составы по прочностным показателям полимерного камня, при этом учитывались технологические характеристики полимерной смеси и стоимость составов. Полимерная композиция содержит диановую эпоксидную смолу, аминный отвердитель, фенолоформальдегидную смолу, каменноугольную смолу, спиртово-ацетоновый растворитель при соотношении частиц спирта и ацетона 1 : 1, а также наполнитель ПГПФ (пыль газоочистки производства ферросилиция).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пахаренко, В. А. Переработка полимерных композиционных материалов [Текст] / В. А. Пахаренко, Р. А. Яковлева, А. В. Пахаренко. – К.: Воля, 2006. – 552 с.
2. Рекомендации по применению новых типов защитно-конструкционных полимеррастворов для реставрации и консервации памятников и исторических зданий из камня и бетона [Текст] / НИЛЭП ОИСИ. – Ч. 2. – М.: Стройиздат, 1987. – 107 с.
3. ДБН Д.2.2-13-99. Захист будівельних конструкцій та устаткування від корозії [Текст]. – Введ. 01.02.2000. – К.: Держбуд України, 2000. – 88 с.
4. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам [Текст] / Х. Ли, К. Невилл. – М.: Энергия, 1973. – С. 73.
5. Липатов, Ю. М. Структура, свойства наполненных полимерных систем и методы их оценки [Текст] / Ю. М. Липатов // Пластические массы. – 1976. – № 11. – С. 6-1.

Поступила в редколлегию 20.07.2009.
Принята к печати 23.07.2009.