

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

Л.В. Левицкая

**ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ,
СТОЙКИЕ В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ**

Пенза 2015

УДК 691.175.5/.8:661.5(035)

ББК 38.33:24.23

ЛЗ6

Рецензенты: кандидат технических наук, доцент
О.В. Болотникова (ПГУ);
кандидат технических наук, доцент
Е.Ю. Миненко (ПГУАС)

Левицкая Л.В.

ЛЗ6 Эпоксидные композиты, стойкие в растворах азотной кислоты:
моногр. /Л.В. Левицкая. – Пенза: ПГУАС, 2015. – 140 с.
ISBN 978-5-9282-1233-9

Научно обоснована целесообразность применения эпоксидных композиционных материалов в условиях воздействия азотнокислой среды. Установлены закономерности изменения физико-механических и эксплуатационных свойств эпоксидных композиционных материалов. Разработан метод проектирования составов эпоксидных компаундов и эпоксидных полимерных растворов.

Монография предназначена для научных работников, преподавателей, аспирантов, студентов высших технических учебных заведений.

ISBN 978-5-9282-1233-9

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2015

© Левицкая Л.В., 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одним из наиболее важных направлений современного материаловедения является создание экономически эффективных материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Стремительный рост объемов производства и сложившаяся на данный момент в России экономическая ситуация, характеризующаяся недостаточной динамичностью рынка строительных материалов, требуют выполнения переоценки сырьевой базы при производстве материалов. С целью снижения расходов при производстве предпочтительно использовать местные сырьевые ресурсы и отходы различных отраслей промышленности. Помимо снижения расходов на производство, утилизация крупнотоннажных отходов позволяет улучшить экологическую обстановку региона.

Экономический и экологический ущерб, наносимый коррозией строительных материалов, конструкций и технологического оборудования, весьма велик.

Росту экономических потерь, обусловленных физико-химической коррозией строительных материалов и конструкций, способствует развитие наиболее металлоемких отраслей промышленности, в том числе химической промышленности, а также ужесточение условий эксплуатации оборудования и строительных конструкций в промышленности. Это указывает на исключительную важность проблемы борьбы с коррозией строительных материалов, а следовательно, и на большую значимость развития научно-технических работ в данной области. Но главное, что определяет необходимость первоочередного решения проблемы научного подхода к поиску оптимальных путей противокоррозионной защиты материалов, связано с безвозвратностью затрат на борьбу с коррозией изделий и конструкций и невозможностью израсходованных при этом природных ресурсов.

Химическая промышленность РФ производит в настоящее время свыше 90 тысяч наименований разнообразных химических продуктов. Но лишь 1/5 от этого количества производится на основе всесторонних научных разработок. Технология производства около 80 % из них не оптимизирована. Около 40–50 % машин и сооружений работает в агрессивных средах, 30 % – в слабо агрессивных, и только 10 % не требует активной антикоррозионной защиты.

Воздействию агрессивных сред подвергается около 10^9 м² поверхности зданий и сооружений, из которых более половины приходится на железобетонные конструкции. Наибольшие потери от коррозии несут топливно-энергетический комплекс (ТЭК), сельское хозяйство, химия и нефтехимия. Так, потери металла от коррозии составляют: в ТЭК – 30 %, химии и нефтехимии – 20 %, сельском хозяйстве – 15 %, металлообработке – 5 %.

Проблема коррозии усугубляется резким старением основного металлофонда, физическим и моральным износом, совершенно недостаточной степенью возобновляемости и реновации.

Несущие конструкции заводов эксплуатируются в условиях воздействия агрессивных коррозионных сред.

Большая часть из 800 млн. тонн потенциально опасных сварных конструкций выработала свой ресурс на 50–70 %. Значительная часть сооружений исчерпала свой плановый ресурс и вступает в период интенсификации отказов.

Анализ причин отказов и аварий сооружений свидетельствует о преобладающем влиянии коррозионного фактора. В нефтедобывающей промышленности 70 % отказов произошло по причине коррозионных повреждений.

Характер технологической среды оказывает значительное влияние на закономерности коррозионных процессов и требует принятия различных решений для осуществления основной инженерной задачи – защите металлов от коррозии.

Основной целью данной работы является разработка эпоксидных дисперсно-армированных композиционных материалов, отличающихся повышенными значениями химического сопротивления водным растворам азотной кислоты, адгезионной и когезионной прочности.

Автор выражает благодарность рецензентам – кандидату технических наук, доценту ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет» О.В. Болотниковой и кандидату технических наук, доценту ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» Е.Ю. Миненко.

1. ЗАЩИТА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

Рост числа предприятий химической промышленности сопровождается увеличением доли строительных конструкций, подвергающихся агрессивному воздействию азотной кислоты и оксидов азота. Сравнительно низкой коррозионной стойкостью большинства конструктивных строительных материалов обусловлена необходимость использования защитных мероприятий, одним из наиболее эффективным среди которых является применение футеровок и защитных покрытий, выполненных на основе эпоксидных композиционных материалов.

1.1. Общие представления о деградации материала

1.1.1. Количественные показатели деградации

Под *деградацией материала* понимается процесс ухудшения его физико-механических и эксплуатационных свойств с течением времени [53]. Скорость деградации определяется природой материала, величиной механических напряжений, температурой, свойствами окружающей среды и др. Соответственно, в зависимости от преобладающей причины деградации можно различать механическое разрушение (вызвано механическими напряжениями); термодеструкцию (разрушение под действием высоких температур); коррозию (разрушение под действием агрессивных сред) и т.п. Следует заметить, что в рамках кинетической теории прочности принимается положение о том, что деградация всегда обусловлена разрывами связей в результате тепловых колебаний [12, 13, 16, 43]; при этом все факторы деградации, за исключением температуры среды (наличие напряжений, характер агрессивной среды) принимаются как величины, лишь меняющие скорость термодеструкции, и учитываются соответствующими поправками в выражениях (подобных *уравнению Журкова*), определяющих долговечность материала.

Относительное изменение характеристики материала во времени, найденное с учетом механического напряжения, температуры и свойств среды, принято называть деградационной функцией [53]:

$$D(B) = \frac{B(t, T, \sigma, C, \mu, h, D, a)}{B_0(t_0, T_0)}, \quad (1.1)$$

где $B_0(t_0, T_0)$ – значение характеристики B , полученное кратковременным испытанием в начальный момент времени t_0 при температуре T_0 ; $B(t, T, \sigma, C, \mu, h, D, a)$ – значение характеристики B , полученное кратко-

менным испытанием по истечении времени $t - t_0$ при температуре T ; C – концентрация агрессивной среды; μ – коэффициент, характеризующий свойства среды (химическая активность); D – коэффициент диффузии; a/h – относительная ширина диффузионной области; a – параметр, определяющий границу фронта диффундирующей жидкости.

Величину

$$\Pi(B) = 1 - D(B), \quad (1.2)$$

дополняющую деградационную функцию до единицы, называют функцией накопления повреждений.

Если преобладающее влияние на деструкцию оказывает воздействие агрессивной среды, то говорят о химической деструкции (коррозии) материала и в рассмотрение вводят понятие *химической стойкости* – способности материала воспринимать воздействие агрессивной среды при сохранении нормативных свойств. Количественной характеристикой является коэффициент химической стойкости

$$K_{cr} = \frac{B}{B_0}, \quad (1.3)$$

где B – значение показателя после экспозиции в течении заданного времени в данной среде и при данной температуре; B_0 – первоначальное значение показателя.

Для конструкционных материалов коэффициент химической стойкости естественно определять по изменению физико-механических характеристик (прочность, модуль упругости, микро- и твердость); для защитных и декоративных материалов и покрытий – по изменению соответствующих эксплуатационных свойств (массопоглощение и/или массопотеря, ухудшение адгезии и отслаивание от подложки, изменение внешнего вида – выцветание, меление). На низкую химическую стойкость материала могут указывать изменение цвета раствора агрессивной среды, его помутнение в процессе испытаний [5].

Условность показателя (1.3) проявляется в том, что на его эмпирические значения существенное влияние оказывают форма и размеры экспериментальных образцов. Отмечено, что применение коэффициента химической стойкости в расчетах как коэффициента условий работы подвергалось критике [53]. Поэтому говорить о количественном значении коэффициента химической стойкости можно только применительно к фиксированным размерам образцов и заданной методике испытаний, которая в исследовании остается неизменной.

Наряду с коэффициентом химической стойкости для характеристики деструктивных изменений используют показатель, называемый глубиной коррозионных повреждений. Этот показатель можно оценить по изменению микротвердости материала по поперечному сечению образца.

1.1.2. Модели химического сопротивления

Деградация является сложным физико-химическим процессом. Выше в определении деградационной функции в числе влияющих на состояние материала факторов были указаны температура и свойства среды, а также длительность экспозиции. Очевидно, что помимо этих факторов характер коррозии зависит от природы материала, подвергающегося воздействию агрессивной среды. В число показателей, определяющих химическое сопротивление, можно по меньшей мере включить:

- количество фаз материала (композиционный либо мономатериал);
- стойкость отдельных фаз;
- состояние межфазных границ;
- диффузионные свойства ;
- характер химического взаимодействия отдельных фаз с агрессивной средой.

Для материалов с неразвитым поровым пространством (металлы, стекло) диффузия агрессивного флюида отсутствует и стойкость определяется их химической инертностью по отношению к агрессивной среде. Известно, что отсутствие химического взаимодействия такого материала и среды не является необходимым условием инертности; в ряде случаев инертность имеет место и при нарушении этого условия (как в случае пассивирования алюминия на воздухе).

Стойкость материалов с неразвитым поровым пространством как правило характеризуют скоростью коррозии в миллиметрах на год. Соответствующий ГОСТ 9.908-85 для металлических материалов делит их на 10 классов (табл. 1.1).

Т а б л и ц а 1.1

Оценка коррозионной стойкости металлов и сплавов
по десятибалльной шкале

Скорость коррозии, мм/год	Оценка стойкости, балл	Группа стойкости
Менее 0,001	1	Совершенно стойкие
Свыше 0,001 до 0,005	2	Весьма стойкие
Свыше 0,005 до 0,01	3	Весьма стойкие
Свыше 0,01 до 0,05	4	Стойкие
Свыше 0,05 до 0,1	5	Стойкие
Свыше 0,1 до 0,5	6	Понижено стойкие
Свыше 0,5 до 1,0	7	Пониженную стойкие
Свыше 1,0 до 5,0	8	Малостойкие
Свыше 5,0 до 10,0	9	Малостойкие
Свыше 10,0	10	Нестойкие

Применяемые на практике материалы в большинстве случаев являются многофазными, причем их диффузионными свойствами пренебрегать нельзя. Коррозия подобных материалов сопровождается проникновением в них

агрессивной среды. В простейшем случае (инертная среда, однородный материал) процесс диффузии может быть приближенно описан уравнением Фика, являющимся следствием закона сохранения массы и предположения о том, что поток массы пропорционален градиенту концентрации [45]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \alpha \nabla^2 C, \quad (1.4)$$

где C – концентрация; t – время; $\alpha > 0$ – постоянный коэффициент (коэффициент диффузии), зависящий от природы материала; ∇^2 – оператор Лапласа.

Известны [40] многочисленные аналитические решения уравнения вида (1.4), полученные для всевозможных начальных и краевых условий. Как правило, применительно к практике рассматривают одномерную задачу (диффузия через бесконечную пластину) с начальными и краевыми условиями, приводящими к показательному решению

$$C \sim a \exp\left(-b \frac{x^2}{t}\right), \quad (1.5)$$

где a и b – постоянные коэффициенты; x – координата; t – время.

Приближенный характер решения (1.5) связан с несовершенством исходной модели (1.4): она описывает *процесс с бесконечной скоростью распространения возмущений*. Указанного недостатка лишены модели нелинейного массопереноса, приводящие к более сложному решению в виде бегущей волны [45].

Практическая ценность модели (1.4) применительно к анализу процесса химической коррозии весьма мала уже в силу:

1. Предположения об инертности среды (уравнение Фика в виде (1.4) не учитывает изменение концентрации и активности среды вследствие химического взаимодействия с материалом).

2. Предположения об однородности материала в пространстве и времени (даже если это предположение о пространственной однородности выполнено до экспозиции).

От первого из предположений обычно освобождаются, преобразуя (1.4) к системе, по форме совпадающей с системой уравнений теплопереноса с источниками:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \alpha_i \nabla^2 C_i + \sum_{k=1}^n \beta_k C_k, \quad i = \overline{1, n}, \quad (1.6)$$

где C_i – концентрация i -го флюида (агрессивной среды либо продукта взаимодействия ее с материалом); α_i – коэффициент диффузии i -го флюида; β_k – в общем случае переменные коэффициенты, зависящие от химического строения флюидов; n – число флюидов.

Система (1.6) в общем случае может быть решена только численно. Процесс, описываемый этой системой, называют *диффузионной деградацией* [53].

Освободиться от предположения об однородности материала в пространстве и времени можно посредством перехода к переменным коэффициентам диффузии:

$$\alpha_{i,s} = \alpha_{i,s}(t, x, y, z), \quad i = \overline{1, n}, \quad s = \overline{1, 3}.$$

При этом (1.6) примет вид

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \alpha_{i,1} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \alpha_{i,2} \frac{\partial C_i}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \alpha_{i,3} \frac{\partial C_i}{\partial z} + \sum_{k=1}^n \beta_k C_k. \quad (1.7)$$

Сеточное представление частного решения системы (1.7) для конкретной практической задачи можно найти численно, используя какой-либо программный пакет, реализующий метод конечных элементов.

Учет гетерогенности материала (состояния межфазных границ, природы дисперсных фаз, формы и расположения дисперсных частиц) может быть произведен без изменения общего вида (1.7). Коэффициенты $\alpha_{i,s}(t, x, y, z)$ определяются эмпирически. Очевидно, что для сеточного представления $\alpha_{i,s}$ аналитическое решение (1.7) найти невозможно; в случае интерполяции или аппроксимации $\alpha_{i,s}$ подобное решение будет чрезвычайно громоздким. Частное решение ищут также в виде сеточного представления, полученного в численном эксперименте.

1.2. Повышение кислотостойкости материалов

1.2.1. Коррозия металлов и материалов на неорганических вяжущих

В процессе разрушения материалов под действием химически- и/или адсорбционно-активных сред могут происходить следующие процессы:

1. Растворение и вымывание водой компонентов цементного камня, в первую очередь гидроксида кальция. Вынос 20 % гидроксида кальция сопровождается полным разрушением бетона.

2. Воды, содержащих химические вещества, вступают в обменные реакции с соединениями цементного камня. При этом образуются хорошо растворимые вещества, выносимые из бетона водой, или нерастворимые вещества, не обладающие вяжущими свойствами; проницаемость бетона повышается, а пористость снижается.

3. В порах и капиллярах бетона образуются и кристаллизуются с большим увеличением объема новые соединения. Их кристаллизация вызывает развитие высоких внутренних напряжений, растрескивание и разрушение бетона.

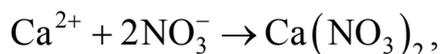
Наиболее агрессивными средами по отношению металлам, цементным бетонам и силикатному кирпичу являются растворы кислот различной концентрации и активности (капельно-жидкая влага, насыщенная кислыми газами).

Агрессивность кислот определяется их природой, концентрацией, значением водородного показателя, наличием окислительных свойств и температурой внешней среды. Степень агрессивного воздействия кислот и кислых газов определяется также растворимостью образующихся продуктов взаимодействия.

При воздействии кислот – окислителей, к числу которых относится азотная кислота и ее пары, вне зависимости от типа материала имеет место коррозия первого типа.

Стойкость бетонов на цементных вяжущих (для большинства практически важных типов дисперсных фаз) определяется наиболее слабым составляющим – цементным камнем. Наиболее активной составляющей последнего являются соединения кальция, образующийся в процессе гидратации компонентов цементного клинкера. Общим для цементных бетонов, силикатного кирпича и некоторых природных материалов (известняк, доломит) является сравнительно высокое содержание гидратов, карбонатов, гидросиликатов и гидросульфоалюминатов кальция. Последним обусловлены высокая щелочестойкость и низкая кислотостойкость этих материалов.

Кислота, взаимодействуя с гидроксидом и гидросиликатами кальция, вызывает образование легкорастворимого азотнокислого кальция



который вымывается из материала. Реакция присоединения протона кислоты к гидроксильной группе, входящей в состав того или иного соединения кальция



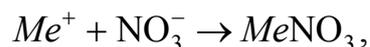
сопровождается образованием воды. В присутствии паров азотной кислоты и/или окислов азота последнее приводит к образованию дополнительного количества кислоты, что ускоряет процесс разрушения материала.

Серные бетоны на инертных наполнителях и заполнителях (аморфный углерод, кварцевый песок, гранитный щебень) разрушаются при воздействии азотной кислоты высокой концентрации за счет окисления серы.

Для металлических материалов, подвергающихся воздействию разбавленных растворов кислот, имеет место преимущественно электрохимическая коррозия. Она состоит в переходе ионов металла в раствор с анодного участка и ассимиляции избыточных электронов на катодном участке (в процессе ассимиляции принимает участие раствор кислоты, играющий

роль электролита). Поэтому стойкость металлических материалов (точнее – скорость растворения анодных участков) в разбавленных растворах кислот в основном определяется однородностью материала и наличием гальванических пар *поляризатор – деполяризатор* [5]. Катодные участки не подвергаются коррозии; на этом основаны методы *протекторной защиты* строительных сталей, например – их покрытие слоем цинка.

С увеличением концентрации азотной кислоты преобладающим становится процесс ее химического взаимодействия с металлом:



приводящий к образованию свободного водорода и легкорастворимых нитратов и сопровождающийся быстрой деградацией поверхности строительных изделий. Указанный процесс имеет место почти для всех конструктивных металлов и сплавов, используемых в строительной практике (инертными по отношению к концентрированной азотной кислоте являются чистый алюминий, высококремнистый чугун, некоторые хромоникель-кремниевые стали и благородные металлы – золото, платина и др.; инертными по отношению к растворам HNO_3 средних концентраций являются алюминий, хромоникелевые стали, титан, тантал [21]).

Коррозионная стойкость алюминия по отношению к азотной кислоте обусловлена наличием на его поверхности тонкой пленки химически инертного оксида алюминия Al_2O_3 . Коррозионная стойкость алюминия (как и других металлов) увеличивается вместе с уменьшением доли примесей. Наличие последних, помимо образования гальванических пар, ведет также к нарушению однородности и сплошности защитной оксидной пленки; наибольшей коррозионной стойкостью обладает алюминий с полированной или тонко шлифованной поверхностью. Коррозионная стойкость алюминия зависит от режима термической обработки изделий.

Скорость азотнокислой коррозии алюминия увеличивается с повышением концентрации кислоты до 40 %. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к резкому снижению скорости коррозии. Концентрированная азотная кислота практически не действует на алюминий, поэтому ее перевозят в клепаных и сварных алюминиевых цистернах.

Свинец, серебро, медь и сплавы меди (бронзы, латунь) интенсивно взаимодействуют с HNO_3 , особенно при высоких ее концентрациях. При концентрациях менее 10 % серебро корродирует существенно медленнее. Свинец сравнительно медленно корродирует при концентрации 40 %.

При комнатной температуре многие легированные стали и кремнистые чугуны стойки к воздействию растворов азотной кислоты.

Сводные данные о коррозионной стойкости металлов и некоторых сплавов стали в азотной кислоте (концентрации до 70 %) представлены в табл. 1.2 [5]. Данные о скорости коррозии приведены в мм/год (ГОСТ 13819-68).

Таблица 1.2

Коррозионная стойкость металлов и сплавов в растворах азотной кислоты

Материал	Температура, °С	Скорость, мм/год	Примеч.
1	2	3	4
Стали углеродистые	20-100	>10	
Стали легированные типа Х13	20	0,001-0,004	
	80-100	1-3	Концентрация до 40 %
	100	1,45-1,68	Концентрация до 40 %
	100	3-10	Концентрация 50-70 %
Х17	20-60	0,001-0,004	
	60-80	0,1-3	Концентрация 50-70 %
	100	0,1-10	Концентрация 70 %
Х25,Х28	20	0,001-0,003	
	20-60	<0,1	
	60-80	0,1-1	Концентрация 50-70 %
	100	1-3	Концентрация >10 %
Х21Н5Т	20	<0,1	
	40-80	0,003-0,006	
	80-100	0,006-0,07	Концентрация до 40 %
	80-100	0,04-0,7	Концентрация до 40 %
Х18Н10Т	20	0,00-0,007	
	60	0,003-0,007	Концентрация 50-70 %
	100	0,007-0,07	Концентрация до 40 %
	100	0,16-0,9	Концентрация 50-70 %
Х17Н13М2Т	20-85	<0,1	
	100	<0,1	Концентрация до 40 %
	100	<10	Концентрация 50-70 %
ОХ23Н28М3Д3Т	20-50	<0,1	
	100	0,1-1	Концентрация до 40 %
	100	1-3	Концентрация 50-70 %
	100	0,01-0,02	Концентрация 50-70 %
Чугуны серые	20-100	10	
Чугуны кремнистые	20	0,01	
	100	0,1-0,5	
Алюминий	20	0,25-5,8	
	60	>10	
Медь, бронзы, латунь	20	>10	
Никель	20	3	Концентрация до 10 %
	100	>10	
Монель-металл	20	0,1-0,11	Концентрация до 10 %
	20-100	>10	
Сплавы типа Н70М27Ф	20	0,1-1	
	100	1-3	Концентрация до 10 %

Окончание табл. 1.2

1	2	3	4
H55X15M16B	20	<0,1	
	70	3-3,5	Концентрация 50-70 %
H70M27Ф, H55X15M16B	100	>10	
Свинец	20	0,16-6,5	
Серебро	20-100	<0,1	Концентрация до 10 %
Тантал	20-200	0,00	
Титан	20-60	0,001-0,008	
	100	0,02-0,05	
	200-250	0,015-0,072	Концентрация до 40 %

1.2.2. Основные методы защиты от коррозии

Как следует из изложенного выше, большинство применяемых на практике конструкционных материалов отличаются сравнительно невысокой стойкостью к воздействию кислот.

Повышение долговечности строительных конструкций, эксплуатирующихся в условиях воздействия агрессивных сред, может быть достигнуто за счет использования целого ряда мер [5].

1. Использование специальных вяжущих для цементных бетонов (сульфатостойкий, пуццолановый, глиноземистый цемент, шлакопортландцемент); использование гидрофобизирующих (мылонафт, силаны) и пластифицирующих (ССБ, СЗ) добавок.

2. Снижение скорости диффузии агрессивной среды за счет уплотнения бетона.

3. Использование специальных неорганических вяжущих (кислотоупорный бетон на жидком стекле, серный бетон); применение асфальтобетона.

4. Футеровка конструкций керамическими защитными материалами, стеклом.

5. Использование полимерных вяжущих (конструкции из полимербетонов).

6. Пропитка цементного бетона полимерами (использование бетонополимеров).

7. Футеровка конструкций полимерными защитными материалами, нанесение защитных покрытий.

Помимо перечисленного, очевидна необходимость использования дисперсных фаз, отличающихся высокой химической стойкостью. Для материалов, эксплуатирующихся в среде HNO_3 и оксидов азота, в качестве дисперсных фаз допустимы аморфный углерод (сажа), графит, кварцевый пе-

сок и кварцсодержащие материалы (стеклобой и др.; желательна блокировка силанольных групп), гранитный щебень.

Наибольшее распространение в строительной практике имеют конструкции, выполненные на основе портландцементных бетонов. Бетоны на других вяжущих отличаются или повышенной стоимостью, или меньшей технологичностью; бетоны на жидком стекле, будучи сравнительно кислотостойкими, в то же время имеют малую водостойкость; асфальтобетоны имеют малую теплостойкость.

Однако, даже при уплотнении портландцементного бетона его стойкость к воздействию HNO_3 и оксидов азота недостаточна. С точки зрения максимальной стойкости конструкции оптимальным решением будет использование полимербетона или бетонополимера, однако данные материалы отличаются высокой стоимостью и низкой технологичностью, соответственно.

Поэтому оптимальным технологическим решением является футеровка конструкций полимерными защитными материалами или нанесение полимерных защитных покрытий. Сравнительно малая толщина защитного слоя позволяет выполнять его из относительно дорогостоящего полимерного материала, за счет чего достигается оптимальное сочетание свойств конструкции в целом.

В то же время, несмотря на малый расход защитного материала, применение в этом качестве чистого полимера нецелесообразно по целому ряду причин. Лучшие результаты могут быть получены при использовании дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ) – гетерофазных систем, получаемых совмещением полимерного *матричного материала* (ММ) и одной или нескольких *дисперсных фаз*. Подобные материалы обладают рядом ценных эксплуатационных свойств, и конструкции на их основе могут выполнять многочисленные функции. Комплекс присущих ПКМ свойств позволяет применять их в тех областях, где традиционно применялись такие материалы, как керамика [28].

1.3. Химическое сопротивление полимерных композитов действию агрессивных сред

Исходным моментом выбора матричного материала для композита является функциональное назначение последнего, чем и обусловлено требование стойкости полимера к воздействию азотной кислоты.

Однако это требование не единственно; например, политетрафторэтилен исключительно стоек по отношению к кислотам-окислителям (не разрушается в среде сильнейшего окислителя – смеси концентрированных HNO_3 и HCl [5], который растворяет благородные металлы), однако по технологическим причинам малоприспособен для защиты большинства строи-

тельных конструкций (сравнительно высокая стоимость, трудность выполнения футеровок вследствие малой адгезии к распространенным конструкционным материалам).

К числу других важных требований можно отнести: для *реактопластов* – отверждение без выделения побочных продуктов (предпочтительным механизмом является *полиприсоединение*); достаточно высокую адгезию к выбранным дисперсным фазам и подложке (снижение пористости материала, замедление диффузии агрессивной среды), простоту нанесения композиции (при прочих равных условиях предпочтительны реактопласты с достаточной жизнеспособностью, отверждаемые при невысоких температурах). Положительной особенностью реактопластов является их большая деформационная устойчивость, теплостойкость, а также то, что их синтез *совмещен со стадией получения материала или изделия*, что упрощает технологический процесс и снижает его стоимость [56].

Химическая деструкция полимера – совокупность химических процессов, приводящих к изменению его химической структуры, сопровождающаяся разрывом связей и изменением молекулярной массы. В процессе деструкции могут иметь место [53]:

- разрыв основной цепи макромолекул, деполимеризация;
- сшивание.

Разрыв макромолекул понижает среднюю молекулярную массу полимера; процесс может привести к полному разрушению до мономера и низкомолекулярных осколков; разрыв основной цепи часто сопровождается выделением летучих и токсичных продуктов. Химические перегруппировки в звеньях, приводящие к освобождению валентных связей, создают условия для соединения осколков макромолекул в новых сочетаниях, а также для образования сетчатого полимера (сшивание) [53].

Весьма распространенными на практике недорогими защитными термопластами являются полиэтилены (ПЭ) высокого ВД и низкого НД давления. Они характеризуются высокой стойкостью к действию воды и химикатов при температуре до 60 °С. Неокислительные кислоты (соляная, плавиковая и фосфорная всех концентраций), разбавленные серная и азотная, а также растворы хромовой кислоты не оказывают заметного действия на полиэтилен; к действию кислот-окислителей при повышенной температуре полиэтилен не стоек. В последнее время ПЭ уступает место более тепло- и химически стойкому полипропилену (ПП).

Неослабевающий интерес к ПКМ на основе терморепактивных связующих обусловлен многочисленными преимуществами ММ указанного класса, среди которых [7]:

- хорошие технологические свойства;
- невысокая температура отверждения;
- высокая адгезия к многим видам наполнителей;

– возможность широкого варьирования свойств конечного продукта за счет изменения рецептурных и технологических факторов;

– сравнительно невысокая усадка (в особенности – для эпоксидных ММ) и как следствие – стабильность размеров изделий;

– сравнительно высокая теплостойкость;

– химическая стойкость, водо- и атмосферостойкость

Среди терморезистивных полимеров распространение в защитной практике получили фенольные, фурановых, эпоксидные, полиэфирные и некоторые другие (для работы при повышенных температур – полиимиды и др.). На их основе получают химически стойкие, прочные и плотные конструкционные материалы, мастики, замазки. Композиты на их основе используются для специальных конструкций – труб, ванн и емкостей для высокоагрессивных жидкостей и газов. Указанные полимеры могут использоваться в качестве защитных покрытий по стали и бетону.

На фурановых смолах и различных наполнителях можно получить лаки, клеи, мастики, замазки и пластбетоны. Лучшими наполнителями для этих смол считаются андезит, графит и кокс [5]. Мастики и бетоны на основе фурановых смол характеризуются весьма высокой прочностью, хорошей адгезией к керамике и почти универсальной химической стойкостью (за исключением кислот-окислителей). Адгезия к металлу и цементному бетону достаточно высокая. Недостатком фурановых смол является высокая хрупкость, значительная усадка, ползучесть, температурные деформации, малая жизнеспособность композиций, токсичность мономера.

На основе полиэфирных смол могут быть получены высокопрочные, плотные и стойкие покрытия, не выделяющие летучих веществ и допускающие эксплуатацию в диапазоне температур от -60 до $+100$ °С.

Полиэфирные смолы являются стойкими к большинству кислот любой концентрации до температуры 80 °С, за исключением кислот-окислителей, муравьиной, уксусной и некоторых других; они ограниченно стойки к щелочам, карбонату калия, гипохлориту натрия, сульфату натрия и растворителям (ацетон, и др.). Стойкость к хлоридам, действию спиртов, хлора, нефти, бензина, масел и ртути сохраняется и при высоких температурах.

Под действием воды существенно понижается адгезионная способность полиэфирных материалов. Существенное снижение прочности образцов в воде наблюдается в первый период (от 10 дней до месяца), после чего скорость снижения прочности уменьшается. Повысить водостойкость можно применением углеродсодержащих наполнителей (сажа, графит). Недостатком полиэфирных материалов является сравнительно большая усадка [5].

Особое место среди других реактопластов занимают *диановые эпоксидные смолы* – олигомеры, являющиеся продуктами поликонденсации эпихлоргидрина и бисфенола А. Эпоксидные полимеры находят широкое

применение в качестве связующих в клеях, компаундах и защитных покрытиях. Незначительно уступая по отдельным свойствам другим полимерам, в целом эпоксидные полимеры характеризуются комплексом свойств, который делает их почти универсальными [56, 20].

К достоинствам КМ на основе эпоксидных смол относится высокое по сравнению с другими КМ сопротивление удару (до 0,45 Дж/м²), малая линейная усадка (0,05 %), сравнительно высокая теплостойкость (до 130 °С), и, что наиболее важно для противокоррозионных материалов – малый коэффициент диффузии ($1 \cdot 10^{-11}$ м²/с) [47].

КМ на основе эпоксидных смол применяются в качестве склеивающих веществ, обладая хорошей адгезией к стеклу, керамике, дереву, пластмассам, металлам; клеевой шов устойчив к действию воды, неполярных растворителей, щелочей и многих кислот. ЭКМ характеризуется высокой механической прочностью (в особенности – на срез) и устойчивостью к вибрационным нагрузкам [34].

Олигомеры с низкой молекулярной массой (менее 600) используются в основном для клеев и связующих композиционных материалов; смолы с большей молекулярной массой применяются для изготовления лаков, эмалей, шпатлевок [34, 56].

Эластичность ЭКМ может быть повышена введением полисульфидных каучуков или низкомолекулярных полиамидных и полисульфидных смол. Получаемые составы характеризуются низкой усадкой, отверждением при низкой температуре с малой экзотермичностью [34]. Введение 20 % тиокола позволяет получить материал, обладающий хорошей прочностью при 80 °С; увеличение содержания до 45 % обеспечивает высокую эластичность при температуре 20 °С. ЭКМ, содержащие полисульфиды, обладают хорошими антифрикционными свойствами (коэффициент трения по стали около 0,02) и высокой стойкостью ко многим химическим реагентам и органическим растворителям [34].

Отмечено [14] положительное влияние на свойства ЭКМ отверждения продуктами взаимодействия эпоксидной смолы с амином, взятым в избытке (аддуктами). При использовании аддукта увеличивается водостойкость пленки и улучшается розлив смолы.

Гидроксильные группы в молекуле эпоксидных смол обеспечивают хорошую адгезию к разнообразным материалам. Усадка при отверждении эпоксидных смол составляет около 2,3 % при 200 °С, что значительно меньше величин, наблюдаемых при отверждении ФФС и полиэфирных смол [34].

Неотвержденные диановые эпоксидные смолы представляют собой термопластичные продукты (для молекулярных масс менее 800 – вязкие жидкости, более 800 – твердые хрупкие вещества), имеющие цвет от желтого до бронзового и консистенцию от вязкой жидкости до твердого хруп-

кого вещества. Они хорошо растворяются в кетонах, сложных эфирах, диоксане, хлорбензоле, метилэтилкетоне, метилциклогексаноне, диацетонном спирте. Растворы и расплавы смол могут храниться длительное время без изменений [34].

Кроме самостоятельного применения, диановые эпоксидные смолы получили распространение для модификации других типов связующих: полиамидных, полиэфирных, карбамидных [14, 35].

Большинство авторов выделяет следующие основные достоинства полимеров, получаемых на основе эпоксисоединений:

- высокая адгезия к различным материалам (металлам, бетону, керамике, древесине, стеклу, коже и др.), являющаяся следствием наличия в молекулах эпоксидных олигомеров гидроксильных групп;
- пластичность и морозостойкость;
- отверждение без выделения побочных продуктов, незначительная усадка при отверждении;
- достаточная теплостойкость (до 150 °С);
- высокая механическая прочность;
- хорошие диэлектрические свойства;
- возможность регулирования свойств полимеров выбором отвердителей.

За исключением полиимидных, среди всех терморезистивных смол эпоксидные обладают наиболее низким коэффициентом линейного термического расширения, что облегчает совмещение их с минеральными наполнителями.

Получаемые на основе эпоксидных смол продукты характеризуются не только высокой адгезией, но и достаточной химической стойкостью по отношению к растворам HNO_3 (уступая в этом отношении только ПП, ПВХ, поликарбонату и фторопластам), что позволяет использовать их для выполнения вторичной защиты материалов и конструкций, изготовленных из металлов и бетонов на минеральных вяжущих.

Композиции на основе смол с молекулярной массой менее 400 и алифатических аминных отвердителей характеризуются высокой жизнеспособностью (до нескольких часов). Демпфирующая способность ПКМ на основе эпоксидных смол в 5–6 раз выше аналогичного показателя чугуна [35].

Основные связи химической структуры и процесса отверждения с конечными физико – механическими свойствами эпоксидных полимеров к настоящему времени в значительной мере исследованы. В зависимости от типа и функциональности отвердителя (сшивающего агента) могут быть получены материалы с широким спектром свойств [7].

Для сшивания могут применяться низкомолекулярные вещества с несколькими функциональными группами, реагирующими с функциональными группами полимера. Высокая реакционная способность этиленок-

сидного цикла эпоксидных и глицидиловых групп открывает возможность сополимеризации с различными веществами, содержащими в подвижный атом водорода.

Наличие в составе эпоксидных смол двух типов функциональных групп позволяет проводить ее отверждение как веществами, способными взаимодействовать с эпоксидной группой, так и веществами, способными взаимодействовать с гидроксильной группой.

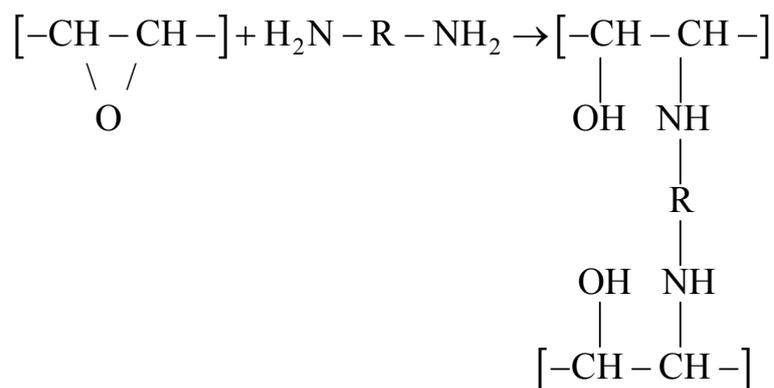
По механизмам поликонденсации и полиприсоединения эпоксидные смолы отверждаются первичными и вторичными ди- и полиаминами, многоосновными кислотами и их ангидридами, феноло – формальдегидными смолами резольного и новолачного типов, многоатомными спиртами и фенолами в количестве 5...120 % от массы смолы. По механизму полимеризации эпоксидные смолы отверждаются третичными аминами, аминифенолами и их солями, кислотами Льюиса и их комплексами с основаниями, взятыми в количестве 5...15 % от массы смолы [60]. Окончательное количество отвердителя устанавливается в зависимости от конкретных условий – температуры, вида, количества и влажности наполнителя, типа пластификатора и модификатора [14].

В зависимости от типа сшивающего агента реакция может протекать при комнатной температуре (и сопровождаться выделением тепла) или же требовать нагревания [34].

Для холодного отверждения смол с молекулярной массой менее 1000 в качестве отвердителей применяют алифатические амины, взятые в количестве 5...15 % от массы смолы [36], а также смеси аминов с эпихлоргидрином (до 10 % по массе). Применение отвердителей последнего типа приводит к значительному улучшению механических характеристик КМ на основе смеси эпоксидных смол и мономера ФА [18].

При взаимодействии аминов с эпоксидными смолами происходит разрыв этиленоксидного цикла и присоединение амина, не сопровождающееся выделением побочных продуктов, поэтому усадка смолы при отверждении минимальна, а поры и вздутия в изделиях не образуются [34].

Реакция полиприсоединения при отверждении алифатическими аминами протекает по схеме:



Жизнеспособность композиций с алифатическими аминами составляет от нескольких минут до трех часов. При комнатной температуре длительность отверждения составляет около 24 ч, однако степень отверждения продолжает увеличиваться в течение 10...30 суток и концу данного периода составляет 65...70 %. Для повышения степени отверждения и стабилизации свойств продуктов проводят термообработку (сухой прогрев) при 60...120 °С в течение 2...12 ч [60]. В процессе термообработки происходит увеличение многих физико-механических показателей полимера (в частности, предела прочности при сжатии и модуля упругости).

Известно [7], что предельная для данной химической структуры температура стеклования достигается только тогда, когда отверждение происходит при более высокой температуре. В противном случае реакция останавливается из-за резкого повышения вязкости системы; в частности, предельная степень сшивки недостижима для многих полиимидных смол. Поэтому в результате тепловой обработки повышается теплостойкость материала.

Альтернативой тепловой обработке является применение токов высокой частоты. Полное отверждение эпоксидных смол в электрическом поле напряженностью 150...500 В/см при частоте 27 МГц происходит в течение 2...3 мин [14].

Реакция эпоксидных смол с алифатическими аминами сопровождается значительным тепловыделением, поэтому температура даже небольшой навески смолы при отверждении может превысить 200 °С, что приводит к деструкции полимера, возникновению больших внутренних напряжений после охлаждения и растрескиванию изделий. Поэтому отверждение ненаполненных эпоксидных смол проводят в тонких слоях для улучшения теплоотвода [34]. Поэтому, в частности, тепловая обработка готовых изделий возможна только как вторая стадия процесса отверждения. Совмещение компонентов композиции при высокой температуре неизбежно приводит к термokatалитическому ускорению реакции и разрушению полимера.

Отвержденные аминами эпоксидные смолы имеют плотную микрогетерогенную глобулярную структуру с размером глобул около 100 нм. Размер глобул, зависящий от состава композиции и условий отверждения, увеличивается с повышением температуры. Плотность отвержденных композиций уменьшается с уменьшением размера глобул [60]. Межглобулярное пространство заполнено аморфной фазой с пониженной плотностью.

Если эпоксидные смолы имеют в отвержденном состоянии небольшое число сшивок, находящихся на значительном расстоянии друг от друга, то сегменты цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью. Вследствие этого для подобных материалов характерны несколько большие значения предела прочности при изгибе и меньшая хрупкость по сравнению с отвержденными феноло – формальдегидными смолами [34].

Использование отвердителей, содержащих ароматические циклы, позволяет получить более теплостойкие материалы. Отверждение ароматическими аминами проводится при повышенной температуре, поэтому конечный продукт характеризуется более высокой температурой стеклования. Композиции, отверждаемые ароматическими аминами, характеризуются повышенной стойкостью к действию агрессивных сред, высоким модулем упругости и пределом прочности при сжатии. Однако необходимость отверждения при повышенной температуре усложняет процесс изготовления КМ (при комнатной температуре отверждение продолжается 2...3 суток, однако продукты получаются чрезвычайно хрупкими и имеют низкую температуру размягчения), а высокие прочностные характеристики нивелируются хрупкостью и низкой вязкостью разрушения. Поэтому сшивающие агенты, содержащие ароматические циклы, не получили широкого распространения [7].

Недостатком эпоксидных смол является сравнительно высокая стоимость (ок. 6\$ / кг для смолы DER-330 или ее Российского аналога ЭД-22¹), а также токсичность и гигроскопичность наиболее распространенных алифатических аминных отвердителей.

Сводные данные о химической стойкости полимеров по отношению к воздействию азотной кислоты (концентрация не более 70 %) приведены в табл. 1.3.

Т а б л и ц а 1.3

Коррозионная стойкость полимерных материалов

Материал	Температура, °С	Оценка стойкости	Примечание
1	2	3	4
Пластмассы			
ПЭ	20-60	С-Н	При увеличении концентрации стойкость уменьшается
ПП	20-60	В	Концентрация до 40 %
Полиизобутилен	20-60	С	Концентрация до 40 %
	20-60	О-Н	Концентрация 50-70 %
Полистирол	20	С-Н	При увеличении концентрации стойкость уменьшается
Полиметилметакрилат	20-60	С-Н	То же
Поливинилхлорид	20	В	Концентрация до 40 %
	20-60	С-О	При увеличении концентрации стойкость уменьшается
Фторопласт-4	20-100	В	
Фторопласт-3	20-60	В	
Полиформальдегид	23	Н	
Поликарбонаты	20	В	Концентрация до 40 %
Полиарилаты	20	Х-Н	Концентрация 10 %

Окончание табл. 1.3

1	2	3	4
Смолы кремнийорганические	20	С-Н	При концентрации 5 % стойкость выше
Смолы полиэфирные	20-60-100	О-Н	При увеличении концентрации стойкость выше
Смолы фурановые	20	Н	
Смолы эпоксидные	20	С-О	Концентрация до 10 %
Резины на основе каучуков			
натурального	20-60	С-Н	Концентрация 2-5 %
СКС, СКН	20	Н	
бутилкаучука	20-60	В-О	Концентрация до 40 %
полисульфидного	20-60	Н	
силоксанового	20-60	О	Концентрация до 10 %
уретанового	20	Н	
хлоропренового	20-60	О-Н	При увеличении концентрации стойкость уменьшается
фторкаучуков	20-60	В	
ХСПЭ	20-70	В	Концентрация до 40 %
этиленпропиленового	20-50	С	Концентрация до 10 %

Примечание. В – вполне стойкие, Х или С – стойкие, О – относительно стойкие, Н – нестойкие.

Комплексом качеств, присущих эпоксидиановым полимерам, обусловлена целесообразность их применения в качестве матричного материала ПКМ, стойких к воздействию HNO_3 и оксидов азота.

1.4. Структурообразование эпоксидных КМ

Обязательным признаком КМ является гетерофазность; исходные компоненты в КМ сохраняют свои индивидуальные свойства, однако новый материал имеет более сложную структуру и новое сочетание свойств. Структура ПКМ образована непрерывной фазой полимерной матрицы и одной или несколькими дисперсными фазами. В зависимости от числа и вида последних различают несколько видов ПКМ [27].

1. Дисперсно-наполненные ПКМ, в матрице которых распределены дисперсные минеральные или органические частицы (мел, тальк, сажа, аэросил, диспергированные частицы других полимеров).

2. Дисперсно-армированные ПКМ, в матрице которых распределены сравнительно короткие неорганические или органические волокна.

3. Армированные ПКМ, в матрице которых расположены ориентированные непрерывные неорганические или органические волокна (стеклянные, борные, металлические, углеродные).

4. Смеси полимеров, неспособных к взаимному растворению друг в друге (т.н. гибридные связующие – связующие, при отверждении которых происходит формирование двух взаимопроникающих сеток).

Приведенная классификация построена на существенных признаках отдельных фаз КМ. В зависимости от конкретных требований к материалу может оказаться целесообразным сочетание признаков различных групп. В частности, КМ, армированный непрерывными волокнами, может иметь матрицу на гибридном связующем, и т.д.

В гетерофазных системах, к числу которых относятся ПКМ, составляющие фазы взаимодействуют друг с другом только по межфазной границе, причем межфазные явления играют существенную роль в придании КМ свойств, не присущих исходным компонентам [27].

В рамках *системного анализа* установлен принцип, диктующий необходимость описания неоднородных гетерогенных систем через описание их структурных уровней. Выражением данного принципа в строительном материаловедении стала разрабатываемая школой академика В.И. Соломатова *полиструктурная теория* – единая система научных представлений о закономерностях структурообразования и свойствах композиционных материалов [53].

Вопросы направленного регулирования свойств ПКМ решаются для его отдельных структурных уровней, выделение которых основано на характере доминирующего взаимодействия в системе:

1. Микроструктура полимерного связующего (полимерного цемента, или полимерного компаунда [34]), получаемой совмещением матричного материала, тонкодисперсного наполнителя и, возможно, модифицирующих, аппретирующих, пластифицирующих и др. добавок.

2. Мезоструктура растворной части (полимерраствора), представляющей собой двухкомпонентную систему, получаемую совмещением полимерного компаунда (ПК) и мелкого заполнителя.

3. Макроструктура полимерного композиционного материала, получаемого совмещением полимерраствора и крупного заполнителя.

КМ представляются как иерархическое объединение структур от низшего до высшего уровня. Структура и свойства КМ определяются процессами, происходящими при взаимодействиях в пределах каждого отдельного уровня и между различными уровнями [52].

В рамках полиструктурной теории установлены следующие основные принципы технологии КМ [53]:

- приготовление и использование наполнителей требуемой дисперсности и физико-химической активности;
- широкое применение химических добавок полифункционального действия, пластификаторов, ПАВ;
- четкое фракционирование заполнителей и применение их смесей, подобранных по правилам прерывистой гранулометрии;
- оптимальное наполнение связующих с целью обеспечения комплекса требуемых свойств КМ;
- уплотнение смесей и назначение режимов термообработки изделий с учетом обеспечения оптимальных условий структурообразования на всех уровнях структуры КМ.

Следует отметить практически полное совпадение набора основных структурообразующих факторов для мезо- и макроструктур. Поэтому многие авторы выделяют только структурные уровни компаунда и полимербетона.

Переход межфазной границы сопровождается качественными изменениями, выражающимися в преобладании поверхностных и капиллярных явлений над гравитационными. В качестве характерных признаков наполнителей, полученных традиционными методами измельчения, часто указываются отсутствие внутренних пор и постоянство пустотности в виброуплотненном состоянии [22].

В работе [52] в качестве основного отличия заполнителей от тонкодисперсных наполнителей принимается создание заполнителями в твердеющей матрице собственных полей деформаций и напряжений.

Следует подчеркнуть, что как в первом, так и во втором случае размер частиц не является критерием, на основании которого проводится разграничение. Для наполнителей определяющими являются поверхностные характеристики, для заполнителей – прочность и плотность упаковки [53].

Основными факторами, определяющими специфику межфазных явлений в ПК, являются значения поверхностных энергий матрицы и наполнителя, и связанная с размерами и формой дисперсных частиц удельная поверхность границы раздела фаз [27]. Введение тонкодисперсных активных наполнителей – частиц неорганических веществ, характеризующихся значительной поверхностной энергией – преследует в качестве основной цели улучшение комплекса основных физико-механических свойств – усиление полимера. Соответственно, подобные наполнители получили название усиливающих.

Трактовка термина «усиление» определяется требованиями к полимерному компаунду. Наиболее часто свойствами, подлежащими оптимизации, являются предел прочности при сжатии и модуль упругости. В этом случае усиление может быть достигнуто при условии высокой адгезии матрично-

го материала к поверхности жестких и прочных частиц наполнителя [55]. В более широком смысле под усилением полимера понимается комплекс мер, направленных на улучшение не только физико-механических, но и эксплуатационных свойств, в частности – химической стойкости [56].

Разработка ПКМ предполагает:

1. Выбор полимерного матричного материала (в т.ч. выбор способов его модификации).

2. Выбор вида и дисперсности наполнителя (в т.ч. выбор способов модификации поверхности межфазного раздела), обеспечивающего необходимые физико-механические характеристики микроструктуры полимерного связующего, или полимерного компаунда.

3. Выбор вида и гранулометрического состава наполнителей (и, возможно, армирующих добавок), обеспечивающих необходимые прочностные, деформативные и функциональные характеристики ПКМ.

4. Определение технологических параметров формования и отверждения композиции.

Придание ПКМ защитных по отношению к воздействию HNO_3 свойств наиболее просто достигается при надлежащем подборе матричного материала (аргументирован выше) и соответствующих дисперсных фаз. К последним традиционно предъявляется два требования: совместимость и хорошая адгезия к матричному материалу; и высокая химическая стойкость.

В качестве наполнителей и заполнителей кислотостойких эпоксидных КМ могут быть использованы нейтральные (сажа, графит) и кислые (андезит, диабаз, гранит, кварц) материалы. Выбор материала упрощается тем, что эпоксидные полимеры хорошо совмещаются и с кислыми, и с нейтральными и с основными материалами.

Роль заполнителя во взаимодействии со связующим и структурообразовании КМ относительно невелика, поскольку его поверхность составляет незначительную долю полной поверхности границы раздела фаз [14, 53].

Сводные данные о химической стойкости некоторых материалов по отношению к воздействию азотной кислоты (концентрация не более 70 %) приведены в табл. 1.4.

Минеральные наполнители, не претерпевая в процессе структурообразования КМ физико-химических изменений, в то же время приводят к возникновению в КМ внутреннего ван-дер-ваальсового поля, вызывающего упорядочение структуры матрицы в зоне действия поверхностного потенциала частиц [51].

На переход полимерной матрицы в состояние тонких пленок (образование т.н. пленочной фазы) под влиянием ориентирующего действия наполнителя было указано в работах академика П.А. Ребиндера. Изменению свойств матрицы вблизи поверхности наполнителя способствуют силовые поля, действующие на коротких расстояниях (около 2 нм) [32].

Таблица 1.4

Коррозионная стойкость некоторых материалов, используемых
в качестве дисперсных фаз

Материал	Температура, °С	Оценка стойкости	Примечание
Природные кислотоупоры	20-60	В	
Каменное литье	20-100	С-О	При увеличении концентрации стойкость уменьшается
Стекло	20-кип.	В	
Ситаллы	20-120	С-Н	При увеличении концентрации стойкость уменьшается
Шлакоситаллы	20-100	С-О	Концентрация до 40 %
Кислотоупорная эмаль	20-кип.	В	Концентрация до 40 %
Керамика, фарфор	20-кип.	В	
Графит	20-85	С	Концентрация до 10 %
Аморфный углерод	20	В	То же

В настоящее время признано, что поверхность межфазного раздела в полимерном компаунде представляет собой не резкую границу, а промежуточную фазу. Область матрицы, примыкающая к поверхности раздела фаз, значительно отличается по свойствам от полимера в блоке. В работе [51] подчеркивается ориентационная структурированность, приобретаемая кинетическими единицами вяжущего в поле сил активных центров поверхности дисперсных частиц.

Основные явления, приводящие к образованию промежуточной фазы: затекание прилегающих слоев матричного материала в поры наполнителя; изменение состава связующего на поверхности раздела в результате селективной адсорбции одного из компонентов (в частности, сшивающего агента); влияние наполнителя на отверждение ММ; наличие аппретов на поверхности наполнителя; эффекты упорядочения [32].

В работе [55] выделены три группы факторов, определяющих изменение структуры и свойств сетчатого полимера в граничных слоях под влиянием твердой поверхности наполнителя.

1. Энтропийный фактор, состоящий в геометрическом ограничении конформации цепей полимера. Независимо от химической природы наполнителя, энтропийный фактор ограничивает сегментальную и облегчает групповую подвижность, снижает плотность упаковки. Данный фактор проявляется при любой температуре, убывая вместе с ее ростом и удалением от границы раздела. Вызывает уменьшение плотности, увеличение проницаемости, модуля упругости, температуры стеклования и термостойкости КМ.

2. Энергетический (адсорбционный) фактор, связанный с величиной межмолекулярных сил на границе раздела. Энергетический фактор зависит от природы наполнителя, возрастая вместе с увеличением его поверхностной энергии. Данный фактор ограничивает сегментальную и групповую подвижность, вызывая уплотнение и ориентацию цепей в адсорбционном слое. Проявляется снижением проницаемости, увеличением плотности, прочности, модуля упругости, температуры стеклования и термостойкости КМ. Вклад адсорбционного фактора уменьшается с увеличением температуры, снижаясь до предельного значения при температуре стеклования.

3. Химический фактор, связанный со снижением степени отверждения в тонких адсорбционных слоях под влиянием поверхности наполнителя. Вызывает увеличение проницаемости, уменьшение плотности, прочности, модуля упругости, температуры стеклования и термостойкости КМ. Вклад химического фактора становится определяющим при высоких степенях наполнения и определяется предысторией адсорбционного взаимодействия наполнителя со связующим (замедление реакции за счет блокирования функциональных групп при адсорбции олигомера; изменение кинетических условий реакции за счет селективной адсорбции; катализ или ингибирование реакции функциональными группами наполнителя).

Совместное действие указанных факторов межфазного взаимодействия приводит к структурной неоднородности граничных слоев и экстремальным зависимостям свойств наполненных систем; суммарный эффект определяется типом связующего, механизмом отверждения, адсорбционной активностью и дисперсностью наполнителя [55].

Прочная адгезионная связь на межфазной границе – одно из условий совместной работы наполнителя и матрицы при нагружении. Если наполнитель не обладает адгезией к матрице, то его частицы не могут нести какой-либо нагрузки, а возникающие при деформации поры служат концентраторами напряжений [32]. При введении инертных наполнителей доминирующим фактором влияния является энтропийный [28], приводящий к разрыхлению поверхностных слоев связующего.

Одна из причин улучшения физико-механических показателей пленочной фазы матрицы, возникающей вблизи частиц с большой поверхностной энергией, следует непосредственно из статистической теории прочности. Число дефектов, приводящих к разрушению материала, уменьшается вместе с уменьшением геометрических размеров; соответственно, тонкие пленки связующего менее дефектны, нежели объемная фаза, а увеличение прочности до некоторой степени пропорционально уменьшению толщины слоя связующего [24].

В системах с плохим смачиванием прочность адгезионной связи может быть повышена приложением внешнего давления. Пустоты в КМ являются слабыми местами, с которых начинается разрушение; внешнее давление

уменьшает количество образующихся пустот. Поэтому при давлении порядка нескольких сот атмосфер свойства высокоусиленных приобретают даже КМ с полным отсутствием смачивания компонентов в обычных условиях [32].

Взаимная зависимость между величиной адгезионной связи и эффектом усиления при введении наполнителей подтверждена многочисленными экспериментальными работами отечественных и зарубежных исследователей. В то же время некоторые авторы отмечают неоднозначность влияния величины адгезионной связи на физико-механические свойства КМ; в частности, усиление адгезионного взаимодействия приводит к получению более прочного, но хрупкого материала [39].

Авторы [53], отмечая необходимость смачивания наполнителя связующим в процессе образования КМ, в то же время подчеркивают возможность получения КМ без реализации адгезионного взаимодействия в контакте фаз.

Переход связующего в состояние тонких пленок под влиянием поверхности наполнителя – не единственный механизм, обеспечивающий усиление дисперсно-наполненных КМ. Важнейшая роль в усилении принадлежит процессам агрегирования дисперсных частиц.

Известные методы управления процессами структурообразования КМ можно разделить на две группы:

- физические методы (тепловая обработка, воздействие потоками энергии, плазменная обработка, прессование, отверждение при высоком гидростатическом давлении);

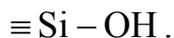
- химические методы (введение модифицирующих добавок, поверхностная обработка одной или нескольких дисперсных фаз).

Известны также комбинированные методы, представляющие собой сочетание одного или нескольких методов различных групп [46].

Выбор метода определяется видом связующего, количеством и гранулометрическим составом дисперсных фаз, технологией изготовления и требованиями, предъявляемыми к материалу. Применительно к эпоксидному компаунду на первый план выходят методы физико-химической модификации поверхности тонкодисперсного наполнителя.

Полнота смачивания поверхности наполнителя возрастает при применении материалов с высокой поверхностной энергией, к которым прежде всего относятся *кварцсодержащие наполнители* – молотый кварцевый песок, аэросил, маршалит и др. С другой стороны, на поверхности подобных материалов легко образуется пленка, которая в отдельных случаях может уменьшить свободную поверхностную энергию до значений, меньших поверхностного натяжения жидкого полимерного связующего. При этом активный наполнитель ведет себя подобно материалу с низкой поверхностной энергией [28].

На поверхности кварцсодержащих наполнителей всегда присутствуют силанольные группы поликремневой кислоты:

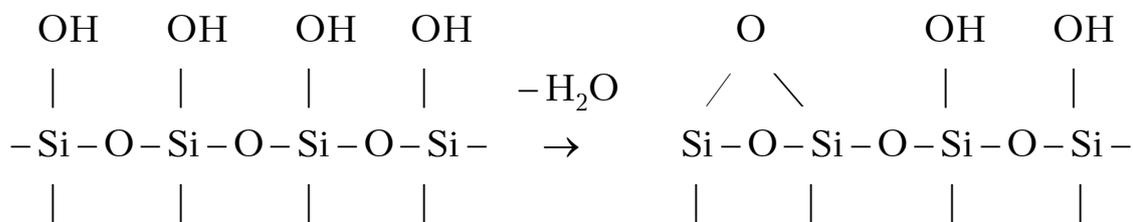


Силанольные группы являются донорами водорода, поэтому поверхность кварцсодержащих наполнителей всегда несет на себе гидроксильный покров, удалить который чрезвычайно трудно.

Обводненность кварцсодержащих наполнителей снижает прочность и водостойкость ПКМ. Улучшение свойств может быть достигнуто путем исключения или химической трансформации поверхностного гидроксильного покрова, для чего в работе [14] рекомендуются следующие способы:

- гидрофобизация наполнителя поверхностно-активными веществами, понижающими поверхностную энергию на границе раздела фаз;
- обработка наполнителя кремнийорганическими соединениями, образующими с кремнеземом прочные связи;
- обработка наполнителя хлоридами металлов (магния, свинца, железа и др.), способными к гидролизу с адсорбированной влагой;
- модификация поверхности наполнителя путем совместного помола с графитом;
- модификация наполнителя фтористыми соединениями.

Одним из методов удаления адсорбированной влаги является прогрев до 500 °С. При термической обработке также происходит частичная дегидратация поверхности, сопровождающаяся уменьшением числа гидроксильных групп:

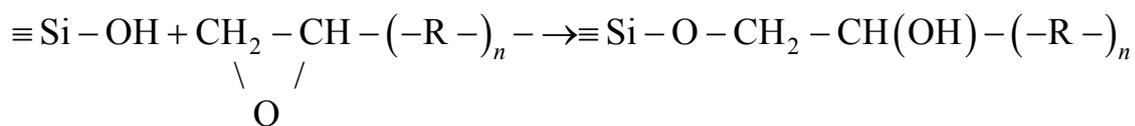


Недостатком термообработки как способа удаления адсорбированной влаги является значительное снижение прочности наполнителя, обусловленное увеличением числа поверхностных дефектов. Известны методы ионообменной гидрофобизации, состоящей в поверхностной обработке тионилхлоридом и магнийорганическими соединениями [6, 27].

Отрицательное влияние влаги, адсорбированной кварцсодержащим наполнителем, может быть снижено поверхностной обработкой хлоридами металлов – хрома, титана и др. Так, обработка армирующих стеклянных волокон хлоридом титана приводит к увеличению предела прочности при изгибе на 30 % [6].

Атом водорода в силанольной группе обладает достаточной подвижностью для раскрытия этиленоксидного цикла. При повышенных температу-

рах (ок. 150...200 °С) возможна сополимеризация эпоксидных смол с поверхностью кварцсодержащих наполнителей по механизму:



Однако образующаяся связь Si – O – C гидролитически неустойчива [6].

Большинство известных способов модификации связаны с применением веществ, легко адсорбирующихся на поверхности наполнителей. Модифицирующие добавки, роль которых заключается в более полном включении наполнителя в работу, повышению гидролитической устойчивости адгезионной связи и, в конечном итоге – в улучшении комплекса основных физико-механических характеристик КМ, получили название *аппретов*.

Наибольшее применение для аппретирования поверхности кварцсодержащих наполнителей находят кремнийорганические соединения. Число известных кремнийорганических аппретирующих материалов в настоящее время достаточно велико. Строение наиболее распространенных аппретов данного класса приводится в табл. 1.5 [6, 27].

Т а б л и ц а 1.5

Строение основных кремнийорганических аппретов

Марка аппрета или название соединения	Строение аппрета
1	2
(винилтрихлорсилан)	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SiCl}_3$
ГВС-9	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
ГКЖ-11	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{ONa}$
ГКЖ-12	$\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{Si}(\text{OH})_2\text{ONa}$
ГКЖ-16	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{NH} - \text{Si} -)_n - \\ \\ \text{H} \end{array}$
ГКЖ-94	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -(\text{O} - \text{Si} -)_n - \\ \\ \text{H} \end{array}$
ВТЭС	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
(дивинилдиэтоксисилан)	$(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2)_2 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

Окончание табл. 1.5

1	2
МТЭС	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COOCH}_2 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
ПМС	$-(\text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\text{Si}} -)_n -$
Л-24к	$-(\text{NH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{Si}} -)_n -$
-	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{SiCl}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$

Известны и другие элементоорганические аппретирующие соединения. Одними из наиболее перспективных являются комплексные соединения смешанной хромовой соли метакриловой и соляной кислот с хромоксидхлоридом – *метакрилатхромхлорид (волан)* и др. [28].

Аппретирование сопровождается образованием слоев, толщина которых значительно больше зоны влияния силовых полей поверхности наполнителя [32], однако природа данных слоев и механизм упрочнения КМ при введении аппретов являются предметом дискуссий.

Согласно *теории химической связи*, реакционноспособные функциональные группы аппрета образуют ковалентные связи с силанольными группами на поверхности кварцосодержащих наполнителей и одновременно сополимеризуются со связующим [39].

Образование химической связи в процессе поверхностной обработки многими низкомолекулярными кремнийорганическими соединениями подтверждено экспериментальными исследованиями, результаты которых приведены в [6].

В рамках теории химической связи находят наиболее простое объяснение эффекты увеличения водостойкости и улучшения физико – механических характеристик КМ при наполнении дисперсными частицами, к поверхности которых предварительно привит полимер. Для прививки к поверхности кварцосодержащего наполнителя органических радикалов могут быть использованы чрезвычайно активные металлоорганические соедине-

ния металлов первой группы (цинка, магния), легко реагирующие с веществами, содержащими гидроксильные группы [54].

Химическая прививка полимерного материала к поверхности наполнителя может быть выполнена полимеризацией мономера в растворе, инициируемой с поверхности твердой фазы [15]. Отмечено, что в процессе полимеризационного наполнения имеется возможность достижения высоких степеней наполнения без нарушения сплошности структуры с сохранением высоких прочностных показателей материала.

В то же время известен ряд эффективных аппретирующих соединений, функциональные группы которых не взаимодействуют с матричным материалом.

Согласно теории *деформируемого слоя*, роль аппрета состоит в локальном снятии напряжений сдвига на поверхности раздела, возникающих в при усадке и из-за разницы в коэффициентах термического расширения наполнителя и связующего. Аппрет должен обладать достаточной пластичностью и малым временем релаксации для того, чтобы напряжение снижалось без разрушения адгезионной связи [39].

Возникновение переходного слоя, отличающегося повышенной деформативностью, имеет место при использовании некоторых высокомолекулярных аппретирующих веществ и в особенности – эластомеров.

В *теории связанного слоя* роль аппрета сводят к образованию переходного слоя, модуль упругости имеет промежуточное значение между модулями упругости наполнителя матрицы; роль переходного слоя состоит в равномерной передаче напряжения от матрицы к наполнителю [39].

Таким образом, в настоящее время *отсутствует однозначная оценка механизма действия аппретирующих добавок*. Многие авторы отмечают, что как и в случае поверхностно-активных веществ, роль аппретов состоит в улучшении смачивания на границе раздела связующее – наполнитель. Однако в [39] подчеркивается, что загрязнение поверхности кварцсодержащего наполнителя жирными кислотами, ухудшая смачивание эпоксидной смолой, в то же время не оказывает заметного негативного влияния на прочность адгезионной связи; адгезия матрицы к наполнителю не находится в прямой зависимости от контактных углов смачивания, поверхностного натяжения адгезива, морфологии и химии поверхности минеральных наполнителей.

Имеет место также *противоречивость требований к поверхности раздела* полимер – наполнитель – промежуточное значение модуля упругости прилегающего к поверхности раздела слоя связующего способствует лучшей передаче напряжений между наполнителем и матрицей, однако достижение необходимых физико – механических показателей КМ невозможно без снижения локальных внутренних напряжений до минимального

значения, для чего требуется достаточная для релаксации напряжений эластичность переходного слоя.

Многие закономерности структурообразования компаунда, наполненного одной фракцией тонкодисперсного наполнителя, имеют место также на структурных уровнях мезо- и макроструктуры.

В ряде случаев при введении наполнителя удается снизить стоимость материала, улучшить его внешний вид, увеличить теплопроводность, уменьшить коэффициент линейного термического расширения [34].

1.5. Особенности химического сопротивления композиционных материалов

Химическое сопротивление КМ зависит от его пористости, наличия микродефектов, возможного химического взаимодействия матрицы и дисперсных фаз с агрессивной средой, наличия поля механических напряжений, состояния межфазных границ. Наличие пор и микродефектов способствует ускоренному проникновению агрессивной среды, увеличивая таким образом площадь контакта материала со средой и ускоряя химическую деструкцию, сорбцию агрессивной среды, десорбцию из материала различных компонент, изменение физической структуры КМ. Бездефектная граница раздела и прочный адгезионный контакт способствуют повышению водо- и химической стойкости [53].

Если в качестве дисперсных фаз использован инертный по отношению к агрессивной среде материал, то существует определенное критическое значение объемной степени наполнения, при котором возрастание химической стойкости сменяется ее резким падением. Это значение, зависящее от природы, дисперсности, смачиваемости и формы частиц наполнителя, соответствует нарушению сплошности матрицы и переходу ее в островковое состояние. Последнее сопровождается быстрым возрастанием пористости и ускорением диффузии агрессивной среды вглубь материала.

Увеличение химической стойкости при докритических значениях объемной степени наполнения большинство авторов связывают с увеличением длины диффузионного пути молекул и уменьшением площади поперечного сечения полимерной матрицы, доступной для проникновения агрессивной среды (т.н. *фактор искривления пути*, равный отношению длины пути молекулы через лабиринт частиц наполнителя к длине пути диффундирующей молекулы через полимер без дисперсной фазы).

Сорбция молекул полимера на поверхности частиц активного наполнителя приводит к уменьшению гибкости пространственной сетки и к снижению проницаемости. При слабом взаимодействии между матричным материалом и наполнителем возможна миграция среды по поверхности наполнителя, в результате чего проницаемость возрастает. На кинетику диффу-

зии существенное влияние оказывают также технологические дефекты макроструктуры КМ [53].

С увеличением температуры скорость диффузии экспоненциально возрастает.

В КМ на основе реактопластов среда, диффундируя с небольшой скоростью, распределяется по объему материала неравномерно. При этом внешние, насыщенные средой участки оказываются сжатыми, а внутренние, свободные от агрессивной жидкости – растянутыми. Формирование напряженного состояния КМ является динамичным процессом, а характер распределения напряжений определяется не только глубиной проникновения среды, но и релаксационными свойствами материала [53].

2. ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЭПОКИДНЫХ КОМПОЗИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

2.1. Взаимодействие водных растворов азотной кислоты с компонентами эпоксидных композитов

Значительная часть агрессивных сред на химических предприятиях представлена кислотами, без которых невозможно производство пластмасс, минеральных удобрений и многих других крупнотоннажных продуктов органосинтеза. При этом азотнокислые среды относятся к распространенным и, в то же время, к наиболее агрессивным, разрушающим большинство традиционных футеровочных защитных материалов, поэтому разработка коррозионностойких, экономичных материалов для указанных сред является важной и актуальной задачей.

Азотная кислота оказывает негативное воздействие на многие конструкционные, в том числе и строительные, материалы и приводит к их преждевременному разрушению.

Азотная кислота – сильная одноосновная кислота. Смешивается с водой в любых соотношениях, растворимость азотной кислоты в воде не ограничена. В водных растворах она практически полностью диссоциирует на ионы.

Плотность водных растворов азотной кислоты как функция её концентрации описывается уравнением (при концентрации менее 97 %)

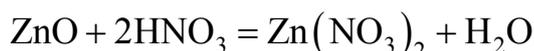
$$d(c) = 0,9952 + 0,564c + 0,3005c^2 - 0,359c^3,$$

где d – плотность в г/см³; c – массовая доля кислоты.

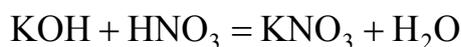
Золото, некоторые металлы платиновой группы и тантал инертны к азотной кислоте во всём диапазоне концентраций, остальные металлы реагируют с ней, ход реакции при этом определяется её концентрацией.

Азотная кислота как сильная одноосновная кислота взаимодействует:

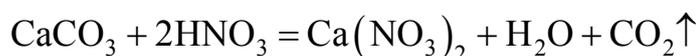
а) с основными и амфотерными оксидами:



б) с основаниями:



в) вытесняет слабые кислоты из их солей:



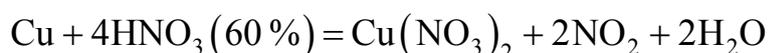
При кипении или под действием света азотная кислота частично разлагается:



Азотная кислота в любой концентрации проявляет свойства кислоты-окислителя, при этом азот восстанавливается до степени окисления от +4 до -3. Глубина восстановления зависит в первую очередь от природы восстановителя и от концентрации азотной кислоты. Как кислота-окислитель, HNO_3 взаимодействует:

а) с металлами, стоящими в ряду напряжений правее водорода (сурьма, висмут, медь, ртуть, серебро, палладий):

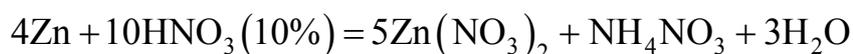
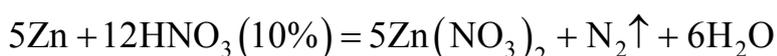
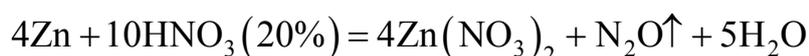
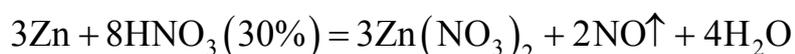
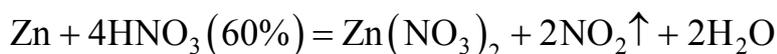
Концентрированная HNO_3



Разбавленная HNO_3



б) с металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода (литий, рубидий, калий, барий, стронций, кальций, натрий, магний, алюминий, марганец, цинк, хром, железо, кадмий, кобальт, никель, олово, свинец):

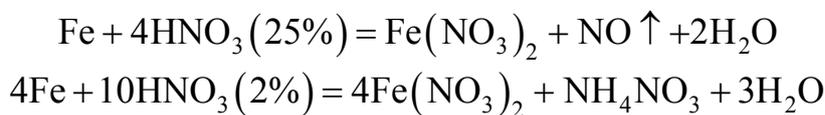


Все приведенные выше уравнения отражают только доминирующий ход реакции. Это означает, что в данных условиях продуктов данной реакции больше, чем продуктов других реакций, например, при взаимодействии цинка с азотной кислотой (массовая доля азотной кислоты в растворе 0,3) в продуктах будет содержаться больше всего NO , но также будут содержаться (только в меньших количествах) и NO_2 , N_2O , N_2 и NH_4NO_3 .

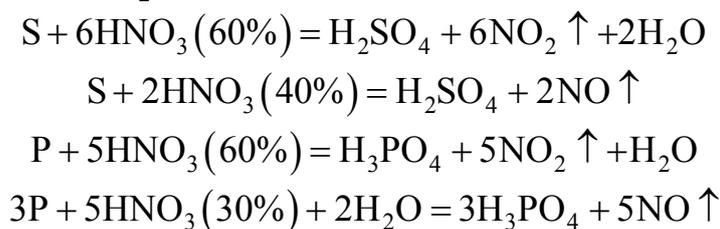
Единственная общая закономерность при взаимодействии азотной кислоты с металлами: чем более разбавленная кислота и чем активнее металл, тем глубже восстанавливается азот:

увеличение концентрации кислоты $\Leftarrow \text{NO}_2, \text{NO}, \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{NH}_4\text{NO}_3 \Rightarrow$ увеличение активности металла

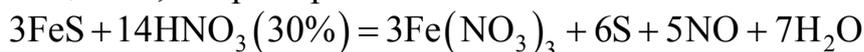
С золотом и платиной азотная кислота, даже концентрированная не взаимодействует. Железо, алюминий, хром концентрированной азотной кислотой пассивируются. С разбавленной азотной кислотой железо взаимодействует, причем в зависимости от концентрации кислоты образуются не только различные продукты восстановления азота, но и различные продукты окисления железа:



Азотная кислота окисляет неметаллы, при этом азот обычно восстанавливается до NO или NO₂:



и сложные вещества, например:



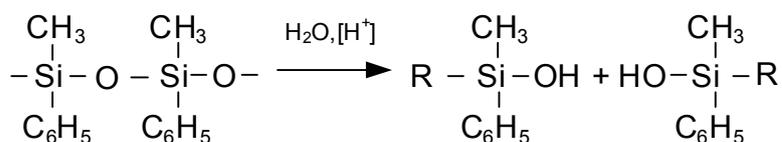
Некоторые органические соединения (например, амины и гидразин, скипидар) самовоспламеняются при контакте с концентрированной азотной кислотой.

Некоторые металлы (железо, хром, алюминий), реагирующие с разбавленной азотной кислотой, пассивируются концентрированной азотной кислотой и устойчивы к её воздействию.

Соли азотной кислоты-нитраты -получаются действием HNO₃ на металлы, оксиды, гидроксиды или карбонаты. Все нитраты хорошо растворимы в воде.

Причины возникновения устойчивости предлагаемого ЭКМ в водных растворах азотной кислоты заключаются в том, что основную защитную роль играют добавки силоксановых соединений (кремнийорганический лак КО-922), волокнистые отходы химической промышленности ВОХП, содержащие кислотостойкий амфолитасбест, политрифторхлорэтилен(ХФУ-11Ф) и кремнезем.

При поверхностном разрушении эпоксидной матрицы начинается процесс кислотного гидролиза полиметилфенилсилоксана (КО-922) по силоксановой связи



с образованием гидрофобных продуктов – силанолов. В свою очередь, полиметилфенилсилоксан при формировании ЭКМ образует достаточно сильные адсорбционные связи с нитевидными кристаллами асбеста и наполнителем SiO_2 . По этим причинам резко тормозится вымывание фрагментов деструкции, а гидрофобизация поверхности блокирует поверхность от дальнейшего разрушения водными растворами азотной кислоты.

Добавка политрифторхлорэтилена невысокой молекулярной массы дополнительно повышает гидрофобные свойства материала и значительно снижает его пористость, так как заполняют поры свойственные кремнийорганическим соединениям (КО-922) и технологические дефекты ЭКМ. При этом эпоксидная матрица имеет химическое сродство к метильным и фенильным заместителям кремнийорганического лака, который, в свою очередь, за счет силоксановых групп имеет прочные химические связи с неорганическими компонентами системы, что придает материалу дополнительные прочностные свойства.

Частицы сажи также благоприятно сказываются на коррозионной стойкости ЭКМ, так как хорошо смачиваются органическими компонентами системы, заполняют часть пространственных дефектов и прочно связываются с твердеющей эпоксидной смолой.

Таким образом, происходит удачное сочетание свойств выбранных компонентов разрабатываемого композиционного кислотостойкого защитного материала:

- эпоксидная смола является механически прочным малопористым связующим с анизотропными свойствами с химическим сродством ко всем компонентам ЭКМ;
- ВОХП отходы кислотостойкого волокнистого асбеста значительно повышают механическую прочность и устойчивость в агрессивных средах
- сажа снижает пористость при сохранении коррозионной стойкости материала;
- полиметилфенилсилоксан (КО-922) придает гидрофобность материалу и защитные свойства поверхности, снижает пористость и проницаемость ЭКМ;
- ХФУ-11Ф (политрифторхлорэтилен) с низкой степенью полимеризации является химически стойким компонентом, повышает коррозионную стойкость ЭКМ, снижает его пористость и придает дополнительную гидрофобность.

2.2. Теоретические основы химического сопротивления эпоксидных композитов в водных растворах азотной кислоты

Под химическим сопротивлением понимается способность материалов и конструкций в определенном промежутке времени воспринимать воздействия агрессивных факторов, обеспечивая нормативные эксплуатационные качества.

Химическое сопротивление ЭКМ зависит от вида и концентрации агрессивного компонента среды, а также, макро- и микро- структуры композита.

Обычно стойкость композита в данной агрессивной среде оценивается по изменению совокупности показателей по сравнению с исходными: массы (в процентах привеса или потери), разрушающего напряжения при сжатии и изгибе и появлению проницаемости. Испытания продолжаются до установления сорбционного равновесия или проявления нестойкости композита в данной среде.

Количественной характеристикой химического сопротивления материала является коэффициент химической стойкости:

$$K_{x.c} = \frac{\sigma_t}{\sigma_0}, \quad (2.1)$$

где σ_t, σ_0 – соответственно прочность при сжатии или при изгибе до погружения и после выдерживания в среде в течение времени t .

Величина коэффициента химической стойкости зависит от формы и размеров образца, плотности структуры и характера распределения агрессивной среды по объему образца.

Существуют методы оценки химической стойкости, основанные на определении глубины проникания агрессивной среды в композиционный материал с помощью радиоактивного изотопа, эмиссионного рентгеновского анализа, измерения микротвердости или специальных индикаторов.

Изменение координаты фронта диффундирующей жидкости во времени. Зависимость величины координаты a от длительности действия среды для полимербетонов выражается зависимостью:

$$a = k(\xi)\sqrt{Dt}, \quad (2.2)$$

где $k(\xi)$ – коэффициент, зависящий от величины концентрации среды в образце; D – коэффициент диффузии; t – время диффузии.

Для оценки химической стойкости композитов иногда пользуются количественными измерениями характеристик жидкости, в которую погружены исследуемые образцы, например, кислотного числа или спектрофотометрическим анализом продуктов экстракции композита в агрессивной среде.

Для оценки химического сопротивления композитов в жидких агрессивных средах используется метод, основанный на изучении изменения массы образца композита под действием агрессивной среды. В данном случае основными показателями являются относительное изменение массы и относительное изменение объема образцов. Этот неразрушающий метод удобен тем, что без больших трудозатрат позволяет наблюдать за поведе-

нием исследуемых материалов в жидких агрессивных средах вплоть до его разрушения.

При изучении химического сопротивления материалов, применяемых в качестве покрытий, в качестве одного из критериев оценки стойкости материала принимают изменение адгезии в условиях воздействия агрессивных факторов.

Все рассмотренные методы оценки химического сопротивления материалов дают неполное представление о взаимодействии композиционного материала с агрессивной средой. Рассмотренные выше количественные оценки стойкости не отражают всей сложности процессов, химических и физических процессов, происходящих в материале.

Механизм химического сопротивления материала

Химическое сопротивление ЭКМ зависит от их пористости, наличия микродефектов, химического взаимодействия компонентов материала с агрессивной средой, физико-механических процессов, происходящих на границе раздела наполнитель-матрица. Наличие пор и микродефектов способствует проникновению агрессивной среды вглубь материала, увеличивая площадь контакта полимера со средой, тем самым ускоряя протекание химической деструкции материала, сорбции компонентов агрессивной среды, растворения полимера, десорбции из композита различных добавок, изменения физической структуры материала.

Под химической деструкцией обычно понимают совокупность химических процессов, приводящих к изменению химической структуры полимеров. Химическая деструкция протекает с разрывом химических связей и сопровождается изменением молекулярной массы полимера.

От характера имеющихся нарушений структуры ЭКМ, их сплошности зависит механизм сорбции агрессивной жидкой среды. Существуют следующие виды нарушения сплошности: микроскопические поры, трещины, капилляры, субмикроскопические капилляры и полости, межмолекулярные и внутримолекулярные «дырки».

Наибольшее количество структурных дефектов в композиционных материалах находится на границе раздела фаз. Так как эта граница вследствие развитой поверхности наполнителя велика, ее состояние для ЭКМ имеет решающее значение.

В ЭКМ граница раздела фаз оказывает существенное влияние на химическую стойкость. Наличие бездефектной границы раздела, прочного адгезионного контакта между компонентами композита способствуют повышению химической стойкости материала. При нарушении контакта на границе матрица-наполнитель жидкая агрессивная среда может заполнить пустоты и трещины, накапливаться в них, что приводит к ухудшению свойств ЭКМ.

Под действием жидких агрессивных сред структура ЭКМ меняется по всему объему материала: возрастает число пор и их глубина, появляются сквозные поры в матрице, что облегчает проникновение агрессивной среды. Слои, отдаленные от поверхности раздела, набухают и пластифицируются, что может привести к когезионному разрушению композиционных материалов. Слои, находящиеся вблизи поверхности раздела, теряют упругость и снижают способность поглощать энергию. Жидкость образует тонкий слой на поверхности раздела, ослабляя вязь матрица-наполнитель, что способствует разрушению структуры материала.

Под действием агрессивной среды в ЭКМ происходят значительные структурные и химические изменения. Они выражаются в образовании большого количества промежуточных и конечных продуктов взаимодействия.

Одновременно с протеканием процессов диффузии агрессивной среде в ЭКМ происходит распад химических связей.

Скорость распада v химических связей под действием агрессивной среды определяется:

$$v = \frac{dc}{dt} = -k_0 c_c^n c_p^m, \quad (2.3)$$

где c_c , c_p – концентрация агрессивной среды и полимера; n , m – порядок реакции; k_0 – константа скорости.

$$dc/dt = Dd^2c/dx^2 - v. \quad (2.4)$$

Уравнения (2.3) и (2.4) являются основными для определения скорости химической деструкции и кинетических параметров процессов деградации ЭКМ под воздействием агрессивной среды.

В зависимости от соотношения скоростей диффузии агрессивной среды и реакции распада химически нестойких связей процесс деструкции может протекать в одной из трех областей: внешней диффузионно-кинетической, внутренней диффузионно-кинетической, внутренней кинетической областях.

Внешняя диффузионно-кинетическая область. В этом случае скорость диффузии агрессивной среды в полимере меньше скорости химической деструкции, и разрушение происходит в поверхностной зоне определенной толщины. Толщина зоны не меняется во времени, но происходит ее смещение вглубь образца с постоянной скоростью. Потеря работоспособности происходит из-за уменьшения площади поперечного сечения по мере продвижения зоны деградации (подобный механизм деградации называется гетерогенным).

Внутренняя кинетическая область характерна для процессов, в которых скорость диффузии среды больше скорости химической реакции. Так

как при полном насыщении образца деструкции подвергается весь объем материала, то подобный механизм называется гомогенным.

Внутренняя диффузионно-кинетическая область реализуется, когда скорость химического взаимодействия соизмерима со скоростью диффузии. Механизм называется диффузионным.

Химическое взаимодействие

Действие водных растворов кислот на ЭКМ определяются степенью диссоциации и активностью, с этими величинами связывают температуру кипения раствора, парциальное давление паров и др. В зависимости от того, насколько легко молекулы воды и электролита могут испаряться из раствора, их классифицируют на летучие и нелетучие. Летучие – это растворы с высокой упругостью пара, нелетучие – с низкой; к первым относятся растворы азотной кислоты.

Разная работа выхода молекул летучих и нелетучих электролитов приводит к различию их проникающей способности. Знание механизма переноса электролита в композит дает возможность точно прогнозировать поведение и срок службы композиционного материала.

Химические процессы, происходящие в результате воздействия на ЭКМ агрессивной кислой среды, можно разделить на следующие типы, охватывающих большинство видов деструкции:

– процессы вымывания, при которых из ЭКМ десорбируют компоненты, растворимые в воде;

– процессы химического взаимодействия реакционноспособных компонентов электролита и композита и с образованием растворимых соединений;

– образование в ЭКМ нерастворимых соединений, кристаллизующихся в порах и уплотняющих структуру на начальной стадии и разрушающих ее с увеличением объема сверх критического предела.

Стойкость ЭКМ к действию агрессивных сред зависит от природы полимерной матрицы, наполнителей, процессов, протекающих на границе раздела наполнитель-связующее.

2.3. Прогнозирование долговечности

Зависимость прочности полимерных композиций от температуры, скорости нагружения хорошо описывается формулой С.Н.Журкова:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right). \quad (2.5)$$

После преобразования формулы С.Н.Журкова получаем выражение для прочности:

$$\sigma = \frac{1}{\gamma} \left[U_0 - kT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right],$$

где U_0 – энергия активации; k – постоянная Больцмана; γ – структурный параметр (постоянная, зависящая от структуры и природы материала); T – температура образцов в момент испытаний; τ – длительность действия нагрузки; τ_0 – константа, численно близкая к периоду тепловых колебаний атомов.

Из выражения следует, что прочность полимерной композиции уменьшается с увеличением температуры и длительности действия нагрузки.

Эмпирическую формулу Журкова можно получить теоретически предполагая, что в материале распределение частиц по энергетическим состояниям описывается статистикой Больцмана, которая имеет вид:

$$P(E) = \frac{N_i}{N} = A(T) \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (2.6)$$

где N_i / N – доля частиц с энергией E_i (вероятность пребывания частицы в состоянии с энергией E_i); R – универсальная газовая постоянная ($R = kN$); $A(T)$ – функция температуры и других физических параметров системы, характеризующая ее состояние.

Признано, что зависимость (2.5) имеет фундаментальное значение, т.к. экспериментально соблюдается для самых разнообразных материалов в широком интервале времени и температуры. При $\sigma = 0$ уравнение (2.5) теряет смысл. Этот недостаток формулы (2.5) обусловлен предположением, что временной характер процесса разрушения зависит только от температуры и напряжения. Однако, разрушение материала под действием агрессивных сред происходит и при нулевом уровне напряжений.

Для получения функции временной зависимости прочности при совместном действии температур, агрессивных сред и механических напряжений, предположим, что в материале распределение частиц по энергетическим состояниям описывается статистикой Бозе-Эйнштейна [5], которая имеет вид:

$$\bar{N}_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) + \delta}, \quad (2.7)$$

где \bar{N}_i – среднее число частиц в данном квантовом состоянии с энергией E_i ; $\delta = \pm 1$; μ – химический потенциал, как характеристика системы, вве-

денная Гиббсом, определяет работу образования одного моля данного компонента при заданных значениях давления и температуры.

Если рассматривать химическую энергию e_x как произведение интенсивности свойства (μ) на величину фактора емкости (экстенсивности) (dn или dc), то будем иметь $e_x = \mu \cdot dc$ (если реагирующие вещества представлены твердой фазой или жидкостью).

Если предположить, что $\delta \langle \exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) \rangle$, то из выражения (2.7) получаем выражение близкое к статистике Больцмана (2.6) в следующем виде:

$$P(E) = \frac{N_i}{N} = \exp\left(\frac{E_i - e_x}{RT}\right), \quad (2.8)$$

Принципиальное отличие формулы (2.6) от функции (2.8) заключается в том, что в первом случае разрушение рассматривается как процесс развивающийся во времени, обусловленный тепловыми флуктуациями частиц и действиями механических напряжений. Во втором случае учитывается влияние на этот процесс энергии химических связей. При действии агрессивных сред процесс разрушения сопровождается ослаблением неравномерным по объему химических связей. Именно этим можно объяснить более слабое проявление температурно-временной зависимости при действии агрессивных сред.

Если представить разрушение материала, как постепенный процесс накопления дефектов, повреждений во времени, активизируемый действием на материал энергии тепловой, механической, химической. Под действием механической, химической энергии снижается величина начального активационного барьера.

Рассмотрим процесс развития дефектов в структурном элементе под действием постоянных во времени напряжений и агрессивных сред. В соответствии с моделью, предложенной в работе [99], обозначим через P – вероятность того, что в некоторой связи, соединяющей две частицы, флуктуирующих с частотой ω , накоплена энергия, необходимая для ее разрыва. Тогда вероятность разрыва связи за промежуток времени dt будет равна $P\omega dt$, где $0 \leq P\omega dt \leq 1$. Вероятность того, что за время t обрыва связи не произойдет, определяется выражением $(1 - P)^{\omega t}$. Если N_0 – число исходных нагруженных связей, то число целых связей, сохранившихся к моменту времени t , будет равно: $N(t) = N_0(1 - P)^{\omega t}$.

Число связей, разорванных в течение интервала времени $t, t + \Delta t$, определяется из уравнения:

$$-dN = N_0(1 - P)^{\omega t} P\omega dt, \quad (2.9)$$

Интегрируя уравнение и пренебрегая величинами второго порядка малости, получаем выражение, описывающее изменение числа целых связей во времени:

$$N(t) / N_0 = \exp(-P\omega t), \quad (2.10)$$

Так как $0 \leq P\omega t \leq 1$, то очевидно, что время до разрушения связи τ можно найти из условия $P\omega\tau = 1$. Тогда

$$\tau = [P\omega]^{-1} = \tau_0 \cdot P^{-1}, \quad (2.11)$$

где $\tau_0 = 1/\omega$ – период колебаний частиц.

Если вероятность P нахождения частицы в данном энергетическом состоянии определить статистикой Бозе-Эйнштейна (2.12), то получим выражение:

$$\tau = \tau_0 \exp\left\{\frac{E_i - e_x}{RT}\right\}, \quad (2.12)$$

Предполагая, что разрыв связей (отрыв частиц, друг от друга) происходит при достижении расстояния δ_k между их центрами [8] и уровне напряжений σ , то работа e_m силы f , затраченной на разрыв связи, равна $e_m = f\delta_k$. Усилие f определяется с учетом площади связей $f = A\sigma$. Так как площадь связей пропорциональна их количеству ($A = aN$), то можно записать для любого времени t , что усилие, воспринимаемое связями равно

$$f = N(t) \cdot a \cdot \sigma = N_0 \exp\{-P\omega t\} a \cdot \sigma, \quad (2.13)$$

В предельном случае, когда $P\omega t = 1$, работа e_m будет определяться по формуле:

$$e_m = N_0 a \cdot \sigma \delta_k e^{-1},$$

Тогда уравнение температурно-временной зависимости прочности с учетом энергии механической e_m , химической e_x примет вид:

$$\tau = \tau_0 \exp\left\{\frac{U_0 - 0,5N_0 \cdot \sigma \delta_k e^{-1} - \mu c}{RT}\right\}. \quad (2.14)$$

Очевидно, если в формуле (2.14) принять $c = 0$ и ввести обозначение $\gamma = N_0 a \cdot \delta_k / e$, то получим формулу С.Н. Журкова.

Формула (2.14) выведена при условии $c = \text{const}$; т.е. она пригодна для оценки долговечности материала в микрообъеме или при равномерном распределении агрессивной среды в объеме образца. В реальных условиях этот случай встречается крайне редко.

Для анализа химического взаимодействия композиционного материала с агрессивной средой при условии $\sigma = 0$ и $T = \text{const}$ будем использовать формулу (2.14). С учетом этих условий формула (2.14) будет иметь вид:

$$\tau = A \exp\left[\frac{(U_0 - \mu c)}{kT}\right] = A \exp \Delta u / kT, \quad (2.15)$$

где Δu – величина эффективного активационного барьера.

Применение модели Бозе-Эйнштейна дает возможность получить временную зависимость прочности материалов как от уровня действующих напряжений, температур, так и от химической активности агрессивной среды. Формула С.Н. Журкова (2.5) является частным случаем (при $C = 0$) формулы (2.14), временную зависимость прочности (2.14) можно применять для оценки механизма взаимодействия материала с агрессивной средой.

Для всестороннего анализа возможности применения формулы (2.14) необходимо проведение объемных экспериментальных исследований различных материалов с варьированием уровня напряжений, температуры, активности агрессивной среды.

Выводы

1. Необходимость использования футеровок и защитных покрытий, выполненных на основе полимеров, обусловлена сравнительно низкой стойкостью большинства строительных материалов к воздействию кислот-окислителей, к которым относятся азотная кислота и оксиды азота.

2. Скорость химической деструкции определяется величиной механических напряжений, температурой, свойствами среды, а также природой материала – стойкостью отдельных фаз, количеством фаз, состоянием межфазных границ и диффузионными свойствами. В простейшем случае процесс диффузии может быть приближенно описан уравнением Фика.

3. В качестве дисперсных фаз КМ, эксплуатирующихся в среде кислот-окислителей, целесообразно использовать аморфный углерод, графит, кварцевый песок и кварцсодержащие материалы.

4. К матричному материалу КМ, наряду с требованием достаточной химической стойкости, предъявляется ряд дополнительных требований: отверждение без выделения побочных продуктов, высокая адгезия к дисперсным фазам и подложке, простота нанесения покрытий. Из перечисленных требований следует целесообразность применения в качестве матричного материала диановых эпоксидных смол.

3. СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННО-ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ ОТ РЕЦЕПТУРНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Преимуществом последовательной оптимизации материала на двух основных структурных уровнях – уровне микроструктуры эпоксидного компаунда (ЭК; в терминах [56] – композиционное вяжущее) и уровне макроструктуры ЭКМ – является сокращение числа рецептурных и технологических факторов, подлежащих варьированию на заключительной стадии исследований [38].

Уровень микроструктуры определяет многие свойства ЭКМ. Результаты анализа литературных источников свидетельствуют, что многие свойства эпоксидного компаунда, включающего в качестве дисперсной фазы ВОХП, до настоящего времени не исследованы.

3.1. Обоснование параметров экспериментально-статистической модели для изучения зависимости свойств эпоксидных компаундов от вида и количественного соотношения наполнителей, модифицирующих добавок

В зависимости от назначения материала «носителями» его функциональных свойств могут являться различные структурные уровни. Так, для радиационно-защитных материалов требуемые функциональные свойства (высокая средняя плотность и повышенное значение коэффициента линейного ослабления) в основном определяются типом использованного крупного наполнителя [48] и могут быть наиболее полно достигнуты только на уровне макроструктуры; природа наполнителя не оказывает заметного влияния на функциональные свойства таких КМ.

Кислотостойкие ЭКМ являются материалами функционального назначения, требуемые эксплуатационно-технические показатели которых – низкий коэффициент диффузии, невысокое массопоглощение и повышенная стойкость к воздействию агрессивной среды – могут быть достигнуты уже на уровне *микроструктуры* эпоксидного компаунда. Поэтому кислотостойкие полимерные компаунды могут рассматриваться не только как структурный уровень ЭКМ – грубодисперсного конгломерата, но и применяться как *самостоятельный материал для кислотостойких покрытий*.

Далее, как и в работе [56], под *усилением полимера* будет пониматься улучшение как физико-механических (пределы прочности, сопротивление

удару и т.д.), так и эксплуатационных (массопоглощение, химическая стойкость) свойств материала за счет варьирования рецептурно-технологических факторов (переход от полимера к компаунду и далее к композиционному материалу, тепловая обработка и др.). Под *оптимизацией* материала понимается выбор точки уже исследованной в натурном эксперименте области факторного пространства, которая соответствует наилучшему в принятом смысле качеству (свойству или сочетанию свойств).

Если компаунд используется как самостоятельный материал, то требования к его функциональным свойствам являются доминирующими. Компаунд как структурный уровень ЭКМ должен, помимо необходимых функциональных, обладать и заданными физико-механическими показателями.

Усиление может быть достигнуто в случае изменения матричным материалом структуры в граничном слое под влиянием наполнителя [53], поэтому как физико-механические, так и функциональные свойства кислотостойких ЭК определяются химической природой, формой, размерами и адсорбционными свойствами наполнителя. Это обстоятельство несколько сужает круг материалов, наполнение которыми оказывается целесообразным для кислотостойких ЭК.

Известны многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, цель которых состояла в разработке компаундов, наполненных *диоксидом кремния*. К настоящему времени хорошо разработаны методы физико-химической модификации поверхности наполнителя данного вида. Диоксид кремния относят к усиливающим наполнителям эпоксидных смол. Оптимальное наполнение этим материалом сопровождается переходом матрицы в состояние граничных слоев, обладающих большими, по сравнению с исходным полимером, значениями прочности, жесткости, теплостойкости. Это является причиной улучшения физико-механических характеристик.

Известно, что максимальное усиление может быть достигнуто в том случае, когда размеры частиц наполнителя соизмеримы со средним расстоянием между концами полимерных цепей [32]. Однако применение наполнителей с высокой дисперсностью связано со значительными энергозатратами на измельчение; помимо этого, возрастает вероятность образования агрегатов частиц, не смоченных матричным материалом. Оптимальная величина удельной поверхности должна выбираться как экстремум некоторой целевой функции, определяемой на основании априорной информации и учитывающей как ожидаемое изменение физико-механических свойств, так и усложнение технологии изготовления. Полимерные компаунды с оптимальными прочностными свойствами могут быть получены при использовании наполнителя с удельной поверхностью от 300 до 500 м²/кг [38], однако качественные изменения структуры, сопровождаю-

щиеся существенным усилением, имеют место и при меньшей дисперсности (от 100 м²/кг).

Для кислотостойких ЭК целесообразным может оказаться применение некоторых гидрофобных химически инертных наполнителей, которые традиционно не относят к усиливающим. Одним из таких наполнителей является аморфный углерод, введение которого позволяет существенно увеличить водостойкость материала и время выхода на насыщение [53].

Существенными недостатками дисперсно-наполненных КМ на основе эпоксидных матриц являются высокая хрупкость и низкое сопротивление удару. Введение жестких частиц приводит к возрастанию модуля упругости и ухудшению пластических свойств материала. Охрупчивание существенно ограничивает область применения материалов [34].

Управление ударной прочностью ЭКМ осложняется отсутствием (либо высокой сложностью) теоретических моделей, позволяющих прогнозировать изменение данного показателя при варьировании рецептурных и технологических факторов. Даже качественное предсказание поведения материала при ударе в настоящее время не представляется возможным [7].

Наиболее просто повышение сопротивления удару могут быть достигнуто уменьшением степени сшивки полимерной матрицы посредством снижения температуры отверждения композиций. Однако в низкомолекулярной матрице легче происходит течение под воздействием сдвиговых и сжимающих напряжений, поэтому получаемые таким образом материалы имеют пониженную теплостойкость и прочность.

Известно [32], что величину ударной прочности можно контролировать включением каучуковой фазы, несовместимой с матричным материалом. Включение дополнительной низкомолекулярной фазы увеличивает сопротивление удару благодаря тому, что присутствие частиц каучука способствует диссипации энергии при ветвлении трещин, а также за счет кавитации в частицах и на границе каучук – матрица [7]. Недостатком этого способа является увеличение коэффициента диффузии и снижение стойкости материала.

Увеличение может быть достигнуто армированием короткими волокнами [27]. Введение волокон в состав материала позволяет замедлить распространение трещин, а также уменьшить усадку [62]. Совместная работа волокон и ЭК зависит от целого ряда факторов: прочности и модуля упругости матрицы, состояния поверхности и геометрических размеров волокон [14].

ВОХП являются крупнотоннажным отходом промышленности, требующим затрат на утилизацию. Введение этих волокнистых материалов преследует две цели – увеличение ударной прочности компаунда и снижение его стоимости.

Управление структурообразованием и свойствами ЭК возможно посредством введения модифицирующих добавок. Утверждается [52], что целенаправленная модификация способствуют образованию устойчивых кластеров и повышению физико-механических свойств материала.

На поверхности раздела смола – наполнитель добавки могут выполнять различные функции. На усиливающий эффект оказывают влияние природа матричного материала, отношение его объема к общей площади поверхности наполнителя.

Одними из модификаторов, использование которых может значительно улучшить как физико-механические, так и эксплуатационные свойства ЭК, являются кремнийорганические. Применительно к кварцсодержащему наполнителю наиболее адекватным объяснением механизма их действия являются положения теории химической связи, хотя роль модификатора в улучшении свойств ЭК может состоять и не в образовании химических связей между матрицей и наполнителем, а в снижении возникающих на границе раздела напряжений. Доминирующий характер указанного механизма усиления имеет место в случае применения полисилоксанов; реакция с поверхностью минерального наполнителя не является необходимым условием положительного влияния добавки [39].

К настоящему времени исследовано влияние полисилоксановых добавок на свойства радиационно-защитных ЭКМ. В частности, в работе [57] исследовано влияние полиметилфенилсилоксана и полиэтилгидросилоксана, вводимых в матричный материал ЭКМ. В работах [44, 60] было отмечено определенное положительное влияние полисилоксанов на структуру и свойства ЭКМ.

Тем не менее, следует отметить практически полное отсутствие данных, позволяющих сделать вывод о сравнительной эффективности полисилоксанов при применении их в качестве модифицирующих добавок ЭК на бинарных наполнителях кварц-ВОХП и углерод-ВОХП.

Целесообразным также представляется использование модификаторов, позволяющих не только уменьшить проницаемость ЭК по отношению к агрессивным флюидам, но и улучшить реологические свойства композиции.

Как отмечается рядом авторов, применение ФХУЖ сопровождается межпачечной пластификацией, снижающей вязкость матричного материала и, следовательно, полимерной композиции в целом. Помимо этого, введение ФХУЖ улучшает смачивание наполнителя матричным материалом; ФХУЖ также принимают участие в процессе полимеризации (в случае эпоксидных смол – полиприсоединения) матричного материала. Эти обстоятельства способствуют получению композиционного материала с более плотной структурой и улучшенными физико-механическими показателями.

Влияние ФХУЖ на физико-механические и эксплуатационные свойства материала, реологические свойства композиции исследовано во мно-

гих работах. Так, в [42] исследовалось влияние жидкостей 11Ф и 13ФМ на свойства ЭК и ЭКМ, наполненных фторидами. Показано, что введение 11Ф и 13ФМ в количестве 0,1 % способствует снижению динамической вязкости системы на 14 и 18 %, соответственно; введение 13ФМ в количестве 3 % приводит к снижению вязкости на 35 %. Введение 13ФМ в количестве 1 % сопровождается снижением усадочных деформаций от 0,08 до 0,05 %, увеличением предела прочности при сжатии на 20 %, и более чем втроекратным снижением водопоглощения за 28 сут.

В качестве модифицирующих добавок в настоящей работе были использованы ПМФС и ФХУЖ 13ФМ. Отказ от использования полиэтилгидросилоксана (ГКЖ-94) обоснован значительным газовыделением, которое является следствием его реакции с компонентами композиции.

На следующем этапе построения экспериментально-статистической модели необходимо обосновать уровни пределов варьирования компонентов, образующих ЭК.

Были изготовлены 4 серии ЭК. Серии 1 и 2 изготовлены на бинарном наполнителе, включающем молотый кварцевый песок и ВОХП; серии 3 и 4 – на наполнителе, включающем аморфный углерод и ВОХП. Модификатором в сериях 1 и 3 являлся ПМФС, в сериях 2 и 4 – ФХУЖ 13ФМ (при переходе от нечетной к четной серии меняется вид модификатора; при переходе от двух первых к двум последним сериям меняется вид наполнителя; рис. 3.1).

Исходными данными для расчета состава ЭК являются:

– истинные плотности наполнителей, модификатора, смолы и сшивающего агента;

– объем композиции;

– суммарная объемная доля v_f дисперсных фаз (наполнитель+ВОХП);

– коэффициент армирования $c_r = \frac{v_b}{v_f}$ – отношение объемной доли v_b

ВОХП к суммарной объемной доле дисперсных фаз;

– массовая доля $\omega_a = \frac{m_a}{m_r}$ модификатора по отношению к смоле;

– массовая доля $\omega_h = \frac{m_h}{m_r}$ сшивающего агента по отношению к смоле.

В основу расчетной схемы положено уравнение абсолютных объемов пятикомпонентной системы:

$$V = \frac{m_p}{\rho_p} + \frac{m_b}{\rho_b} + \frac{m_r}{\rho_r} + \frac{m_a}{\rho_a} + \frac{m_h}{\rho_h},$$

где V – объем композиции; m_p , m_b , m_r , m_a и m_h – масса наполнителя (SiO_2 или аморфного углерода), масса ВОХП, масса смолы, масса модификатора и масса сшивающего агента, соответственно; ρ_p , ρ_b , ρ_r , ρ_a и ρ_h – их плотности.

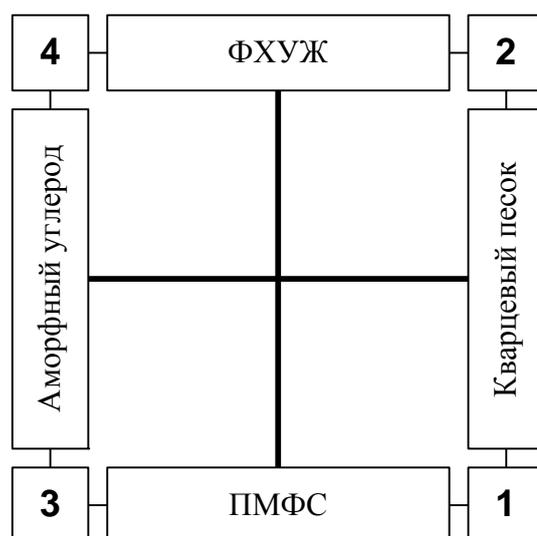


Рис. 3.1. Расположение серий в пространстве «наполнитель – модификатор»

В пределах каждой серии истинные плотности индивидуальных компонент постоянны. Значения объема композиции ($3 \cdot 0,01 \cdot 0,01 \cdot 0,05 \cdot 110 \% \text{ м}^3 = 1,53 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$) и массовой доли сшивающего агента ($\omega_h = 0,135$) для всех составов фиксированы. Действующими переменными являются:

- полная объемная доля дисперсной фазы v_f ;
- коэффициент армирования c_r ;
- концентрация модификатора ω_a .

Основные уровни и интервалы варьирования действующих переменных приведены в табл. 3.1 и 3.2.

Т а б л и ц а 3.1

Исследуемая область факторного пространства для серий 1 и 2

Входная переменная	Основной уровень	Интервал варьирования
v_f	0,4	0,2
$c_r = v_b / v_f$	0,1	0,1
$\omega_a = m_a / m_r$	0,02	0,02

Т а б л и ц а 3.2

Исследуемая область факторного пространства для серий 3 и 4

Входная переменная	Основной уровень	Интервал варьирования
v_f	0,1	0,08
$c_r = v_b / v_f$	0,33	0,33
$\omega_a = m_a / m_r$	0,02	0,02

Значения, приведенные в табл. 3.1 и 3.2, определены по результатам предварительных исследований, в ходе которых установлено:

1. Вследствие высокой удельной поверхности аморфного углерода его оптимальная объемная доля (в немодифицированном ЭК) составляет около 0,15; увеличение ее выше 0,2 приводит к возникновению агрегатов частиц наполнителя, не смоченных матричным материалом, что сопровождается существенным увеличением массопоглощения, снижением прочности и химической стойкости.

2. Увеличение объемной доли v_b ВОХП сверх значения 0,12 приводит к резкому ухудшению реологических свойств композиции и снижению всех показателей материала.

Расчетная схема включает следующие этапы.

1. Определение объема наполнителя:

$$V_f = V v_f.$$

2. Определение объема ВОХП:

$$V_b = c_r V_f.$$

3. Определение объема SiO₂ или аморфного углерода:

$$V_p = (1 - c_r) V_f.$$

4. Определение **массы** ВОХП:

$$M_b = V_b \rho_b.$$

5. Определение **массы** SiO₂ или аморфного углерода:

$$M_p = V_p \rho_p.$$

6. Определение объема связующего:

$$V_m = V (1 - v_f).$$

7. Определение **массы** смолы:

$$m_r = V_m \left(\frac{1}{\rho_r} + \frac{\omega_a}{\rho_a} + \frac{\omega_h}{\rho_h} \right)^{-1}.$$

8. Определение **массы** модификатора:

$$m_a = \omega_a m_r.$$

9. Определение **массы** сшивающего агента:

$$m_h = \omega_h m_r.$$

По результатам предварительных исследований установлено, что зависимости большинства свойств от входных переменных (за исключением временных зависимостей массопоглощения и химической стойкости) в исследуемой области удовлетворительно аппроксимируются полиномами 2 порядка от трех факторов. Для построения ЭС-моделей были выполнены 4 серии 27-точечных экспериментов, матрица которых (в нормализованных переменных) приведена в табл. 3.3, расположение точек в пространстве (v_f, c_r, ω_a) показано на рис. 3.2. По сравнению с известным 15-точечным планом использованный допускает независимое построение девяти двухфакторных моделей в координатах (v_f, c_r) , (v_f, ω_a) и (c_r, ω_a) .

Т а б л и ц а 3.3

Кодовая матрица эксперимента для построения ЭС-моделей свойств ЭЖ

№ опыта	v_f	c_r	ω_a
1*	-1	-1	-1
2*	1	-1	-1
3*	-1	1	-1
4*	1	1	-1
5*	-1	0	-1
6*	1	0	-1
7*	0	-1	-1
8*	0	1	-1
9*	0	0	-1
10	-1	-1	0
11	1	-1	0
12	-1	1	0
13	1	1	0
14	-1	0	0
15	1	0	0
16	0	-1	0
17	0	1	0
18	0	0	0
19	-1	-1	1
20	1	-1	1
21	-1	1	1
22	1	1	1
23	-1	0	1
24	1	0	1
25	0	-1	1
26	0	1	1
27	0	0	1

Примечание. В каждой паре серий имеется совпадающая точка, эксперимент выполнен однократно.

Массы компонентов (в граммах) для составов серий 1 и 2 приводятся в табл. 3.4, для составов серий 3 и 4 – в табл. 3.5.

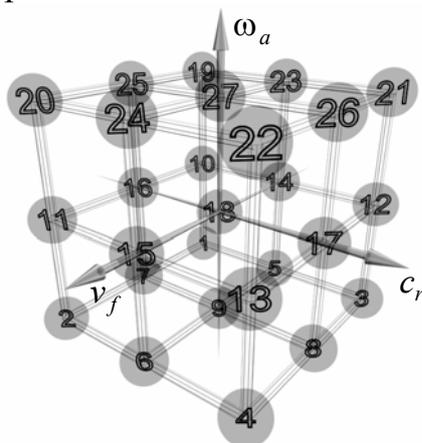


Рис. 3.2. План эксперимента для построения ЭС-моделей свойств ЭК

Т а б л и ц а 3.4

Составы серий 1 и 2

№ опыта	Серия 1					Серия 2				
	M_p	M_b	M_r	M_a	M_h	M_p	M_b	M_r	M_a	M_h
1*	8,109	0,000	12,640	0,000	1,706	8,109	0,000	12,640	0,000	1,706
2*	24,327	0,000	6,320	0,000	0,853	24,327	0,000	6,320	0,000	0,853
3*	6,487	0,942	12,640	0,000	1,706	6,487	0,942	12,640	0,000	1,706
4*	19,462	2,827	6,320	0,000	0,853	19,462	2,827	6,320	0,000	0,853
5*	7,298	0,471	12,640	0,000	1,706	7,298	0,471	12,640	0,000	1,706
6*	21,894	1,414	6,320	0,000	0,853	21,894	1,414	6,320	0,000	0,853
7*	16,218	0,000	9,480	0,000	1,280	16,218	0,000	9,480	0,000	1,280
8*	12,974	1,885	9,480	0,000	1,280	12,974	1,885	9,480	0,000	1,280
9*	14,596	0,942	9,480	0,000	1,280	14,596	0,942	9,480	0,000	1,280
10	8,109	0,000	12,384	0,248	1,672	8,109	0,000	12,511	0,250	1,689
11	24,327	0,000	6,192	0,124	0,836	24,327	0,000	6,256	0,125	0,844
12	6,487	0,942	12,384	0,248	1,672	6,487	0,942	12,511	0,250	1,689
13	19,462	2,827	6,192	0,124	0,836	19,462	2,827	6,256	0,125	0,844
14	7,298	0,471	12,384	0,248	1,672	7,298	0,471	12,511	0,250	1,689
15	21,894	1,414	6,192	0,124	0,836	21,894	1,414	6,256	0,125	0,844
16	16,218	0,000	9,288	0,186	1,254	16,218	0,000	9,383	0,188	1,267
17	12,974	1,885	9,288	0,186	1,254	12,974	1,885	9,383	0,188	1,267
18	14,596	0,942	9,288	0,186	1,254	14,596	0,942	9,383	0,188	1,267
19	8,109	0,000	12,139	0,486	1,639	8,109	0,000	12,384	0,495	1,672
20	24,327	0,000	6,069	0,243	0,819	24,327	0,000	6,192	0,248	0,836
21	6,487	0,942	12,139	0,486	1,639	6,487	0,942	12,384	0,495	1,672
22	19,462	2,827	6,069	0,243	0,819	19,462	2,827	6,192	0,248	0,836
23	7,298	0,471	12,139	0,486	1,639	7,298	0,471	12,384	0,495	1,672
24	21,894	1,414	6,069	0,243	0,819	21,894	1,414	6,192	0,248	0,836
25	16,218	0,000	9,104	0,364	1,229	16,218	0,000	9,288	0,372	1,254
26	12,974	1,885	9,104	0,364	1,229	12,974	1,885	9,288	0,372	1,254
27	14,596	0,942	9,104	0,364	1,229	14,596	0,942	9,288	0,372	1,254

* см. прим. к табл. 3.3.

Таблица 3.5

Составы серий 3 и 4

№ опыта	Серия 3					Серия 4				
	M_p	M_b	M_r	M_a	M_h	M_p	M_b	M_r	M_a	M_h
1*	0,566	0,000	15,484	0,000	2,090	0,566	0,000	15,484	0,000	2,090
2*	5,095	0,000	12,956	0,000	1,749	5,095	0,000	12,956	0,000	1,749
3*	0,192	0,311	15,484	0,000	2,090	0,192	0,311	15,484	0,000	2,090
4*	1,732	2,799	12,956	0,000	1,749	1,732	2,799	12,956	0,000	1,749
5*	0,379	0,156	15,484	0,000	2,090	0,379	0,156	15,484	0,000	2,090
6*	3,414	1,400	12,956	0,000	1,749	3,414	1,400	12,956	0,000	1,749
7*	2,831	0,000	14,220	0,000	1,920	2,831	0,000	14,220	0,000	1,920
8*	0,962	1,555	14,220	0,000	1,920	0,962	1,555	14,220	0,000	1,920
9*	1,896	0,778	14,220	0,000	1,920	1,896	0,778	14,220	0,000	1,920
10	0,566	0,000	15,171	0,303	2,048	0,566	0,000	15,326	0,307	2,069
11	5,095	0,000	12,694	0,254	1,714	5,095	0,000	12,824	0,256	1,731
12	0,192	0,311	15,171	0,303	2,048	0,192	0,311	15,326	0,307	2,069
13	1,732	2,799	12,694	0,254	1,714	1,732	2,799	12,824	0,256	1,731
14	0,379	0,156	15,171	0,303	2,048	0,379	0,156	15,326	0,307	2,069
15	3,414	1,400	12,694	0,254	1,714	3,414	1,400	12,824	0,256	1,731
16	2,831	0,000	13,933	0,279	1,881	2,831	0,000	14,075	0,281	1,900
17	0,962	1,555	13,933	0,279	1,881	0,962	1,555	14,075	0,281	1,900
18	1,896	0,778	13,933	0,279	1,881	1,896	0,778	14,075	0,281	1,900
19	0,566	0,000	14,870	0,595	2,007	0,566	0,000	15,171	0,607	2,048
20	5,095	0,000	12,442	0,498	1,680	5,095	0,000	12,694	0,508	1,714
21	0,192	0,311	14,870	0,595	2,007	0,192	0,311	15,171	0,607	2,048
22	1,732	2,799	12,442	0,498	1,680	1,732	2,799	12,694	0,508	1,714
23	0,379	0,156	14,870	0,595	2,007	0,379	0,156	15,171	0,607	2,048
24	3,414	1,400	12,442	0,498	1,680	3,414	1,400	12,694	0,508	1,714
25	2,831	0,000	13,656	0,546	1,844	2,831	0,000	13,933	0,557	1,881
26	0,962	1,555	13,656	0,546	1,844	0,962	1,555	13,933	0,557	1,881
27	1,896	0,778	13,656	0,546	1,844	1,896	0,778	13,933	0,557	1,881

* см. прим. к табл. 3.3.

Эксперимент был рандомизирован – для каждой серии изготовление образцов выполнялось в случайном порядке (перед выполнением эксперимента генерировалась случайная перестановка чисел от 1 до 27, которая использовалась для индексации табл. 3.3). Для проверки однородности дисперсий, нахождения статистически значимых коэффициентов и проверки адекватности модели в каждой точке было выполнено 3 параллельных измерения.

Анализ результатов эксперимента удобнее выполнять с учетом дифференцированного влияния на свойства ЭК наполнителя и ВОХП при фиксированной концентрации модификатора (три группы по девять экспериментов: [1;9], [10;18], [19;27]). В пределах каждой группы экспериментов серий 1 и 2 (наполнитель – SiO_2) объемная доля наполнителя изменяется в

соответствии с рис. 3.3, объемная доля ВОХП – в соответствии с рис. 3.4. Аналогичные зависимости для серий, наполненных аморфным углеродом, приведены на рис. 3.5 и 3.6.

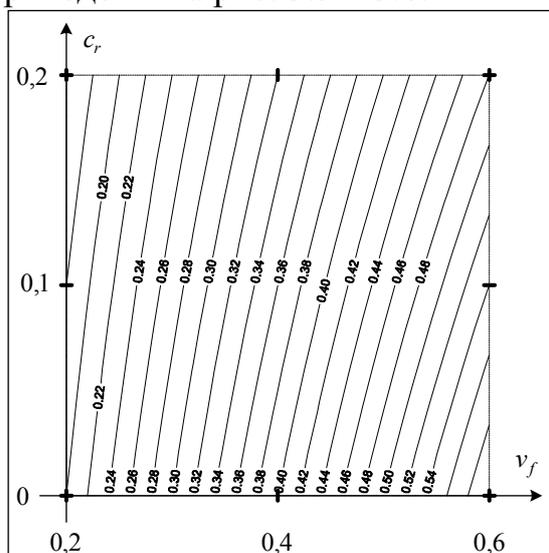


Рис. 3.3. Объемная доля диоксида кремния

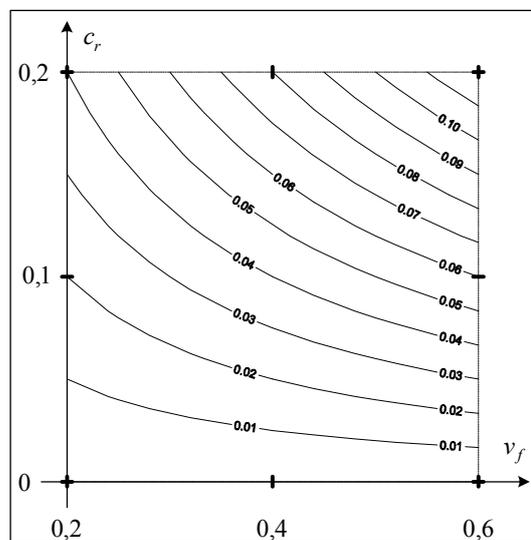


Рис. 3.4. Объемная доля ВОХП (серии 1, 2)

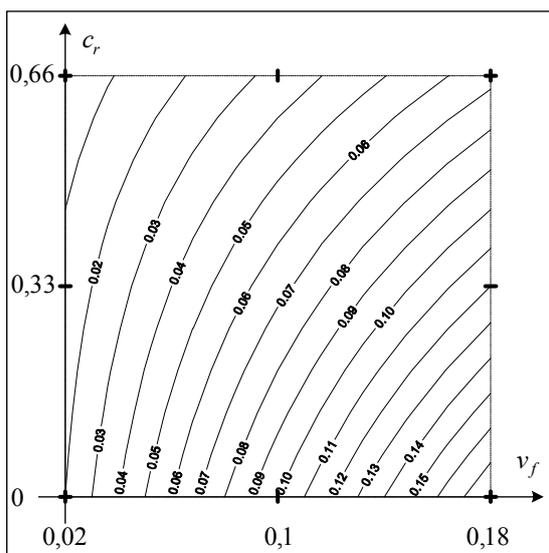


Рис. 3.5. Объемная доля сажи

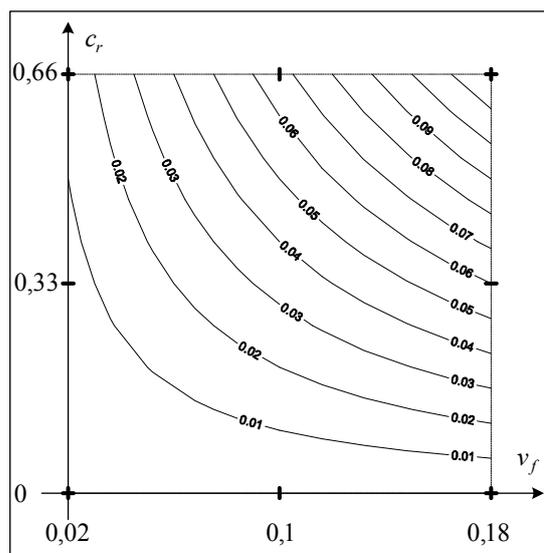


Рис. 3.6. Объемная доля ВОХП (серии 3, 4)

Технология приготовления композиций

В настоящей работе приготовление композиций осуществляли следующим образом. В разогретую до температуры 45...50 °С эпоксидную смолу вводили модифицирующую добавку, после чего для обеспечения равномерного распределения модификатора производили перемешивание в течение 0,5...1 мин. Затем вводили сшивающий агент и нагретые до 50 °С наполнители, после чего производили дополнительное перемешивание в

течение 2...5 мин. Общее время приготовления композиции – 4...7 мин, жизнеспособность при температуре 50 °С составляет 10...12 мин.

Составы с объемной долей наполнителя менее 0,5 (серии 1 и 2) и 0,1 (серии 3 и 4) заливались в предварительно нагретые формы. Составы с $v_f = 0,5...0,6$ (серии 1 и 2) и $0,1...0,2$ (серии 3 и 4) укладывались шпателем и уплотнялись давлением 10...50 кПа.

Были изготовлены образцы-балочки размерами 0,01×0,01×0,05 м. Отверждение производилось в течение 2 ч при температуре 30 °С. После извлечения из форм образцы подвергались тепловой обработке при температуре 80 °С в течение 4 ч. Исследование прочности на разрыв проводилось только для составов серий 3 и 4 (наполнение аморфным углеродом) по результатам испытаний отвержденных на подложке из политетрафторэтилена пленок толщиной 1 мм и размером 0,01×0,05 м.

3.2. Исследование влияния рецептурных факторов на физико-механические свойства коррозионно-защитных компаундов с применением ЭС-моделей

Кислотостойкий ЭК является материалом функционального назначения, поэтому его физико-механические показатели не являются приоритетными при оптимизации; тем не менее очевидно, что они должны удовлетворять некоторым минимальным требованиям. Получение стойкого и долговечного композиционного материала предполагает одновременное обеспечение высокого физического и химического сопротивления микро- и макроструктуры [53].

3.2.1. Исследование влияния рецептурных факторов на прочность компаундов при сжатии

В результате проведенных экспериментов для каждой серии ЭК были получены трехфакторные ЭС-модели предела R_c прочности при сжатии:

– для серии 1:

$$R_c = 164 + 16,2v_f - 10,6c_r + 4,53\omega_a - 6,30v_fc_r + 5,34v_f\omega_a + 6,21c_r\omega_a - 28,1v_f^2 - 3,58c_r^2 - 7,34\omega_a^2;$$

– для серии 2:

$$R_c = 169 + 10,8v_f - 8,94c_r - 5,51v_fc_r - 2,23v_f\omega_a + 5,86c_r\omega_a - 27,4v_f^2 - 6,46c_r^2 - 15,8\omega_a^2;$$

– для серии 3:

$$R_c = 147 + 3,40v_f - 10,1c_r + 4,47\omega_a - 7,93v_fc_r + 2,45v_f\omega_a + 3,77c_r\omega_a - 11,3v_f^2 - 0,71c_r^2 - 11,7\omega_a^2;$$

– для серии 4:

$$R_c = 136 + 5,86v_f - 8,13c_r - 2,68\omega_a - 5,38v_f c_r + 4,38v_f \omega_a + 7,22c_r \omega_a - 19,7v_f^2 - 1,07c_r^2 - 2,97\omega_a^2.$$

Здесь и далее модели соответствуют действующим переменным в безразмерном кодовом выражении. На уровне значимости 0,15 нет оснований отвергать гипотезы адекватности указанных моделей. Уточненная аппроксимация экспериментальных данных (уровень значимости 0,05) выполнена для трех фиксированных значений концентрации модификаторов (0, 2 и 4 %). Соответствующие модели имеют вид (немодифицированные составы идентичны для серий 1 и 2, 3 и 4):

– для серии 1:

$$R_{c,-1} = 156 + 11,0v_f - 16,9c_r - 6,16v_f c_r - 29,3v_f^2 - 8,33c_r^2, \quad (3.1)$$

$$R_{c,0} = 160 + 16,0v_f - 10,3c_r - 7,23v_f c_r - 23,5v_f^2, \quad (3.2)$$

$$R_{c,1} = 162 + 21,7v_f - 4,50c_r - 5,50v_f c_r - 31,7v_f^2; \quad (3.3)$$

– для серии 2:

$$R_{c,0} = 166 + 14,7v_f - 4,52c_r - 5,86v_f c_r - 25,4v_f^2 - 4,37c_r^2, \quad (3.4)$$

$$R_{c,1} = 154 + 5,79v_f - 5,49c_r - 2,47v_f c_r - 29,9v_f^2 - 5,53c_r^2; \quad (3.5)$$

– для серии 3:

$$R_{c,-1} = 138 - 2,33v_f - 16,0c_r - 15,1v_f c_r - 28,6v_f^2 - 5,61c_r^2, \quad (3.6)$$

$$R_{c,0} = 142 + 10,2v_f - 5,79c_r - 2,31v_f c_r - 3,41v_f^2 - 0,98c_r^2, \quad (3.7)$$

$$R_{c,1} = 137 + 2,46v_f - 8,43c_r - 6,42v_f c_r - 1,82v_f^2 - 6,89c_r^2; \quad (3.8)$$

– для серии 4:

$$R_{c,0} = 138 + 13,4v_f - 6,89c_r - 20,7v_f^2 - 1,88c_r^2, \quad (3.9)$$

$$R_{c,1} = 125 + 6,57v_f - 1,47c_r - 1,16v_f c_r - 9,95v_f^2. \quad (3.10)$$

Линии равной прочности ЭК серий 1...4, построенные в координатах (v_f, c_r) по моделям (3.1)...(3.10) приведены на рис. 3.7–3.16.

Разрушение малонаполненных ЭК (составы с $v_f = 0,2$ и $v_f = 0,02$ для серий, наполненных диоксидом кремния и аморфным углеродом, соответственно) имеет выраженный вязкий характер. Характерны сравнительно невысокие значения R_c (от 93 до 131 МПа). При достижении предела прочности не наблюдается образования магистральной трещины. Разрушение происходит в результате развития множества макроскопических полос сдвига.

Закономерности изменения прочности при сжатии немодифицированных составов, наполненных диоксидом кремния (рис. 3.7) и аморфным углеродом (рис. 3.12) в зависимости от количества ВОХП в целом подобны.

Переход от состава №1 к составам №7 и №2 (не включающим ВОХП (см. рис. 3.2)) сопровождается экстремальным изменением прочности (достигающей максимума при $v_f = 0,46$ и $v_f = 0,14$ для ЭК на SiO_2 и аморфном угледе).

Введение ВОХП в немодифицированные ЭК приводит к снижению прочности; для состава №4 (максимум c_r) независимо от использованного наполнителя прочность понижается на 47 %...51 %.

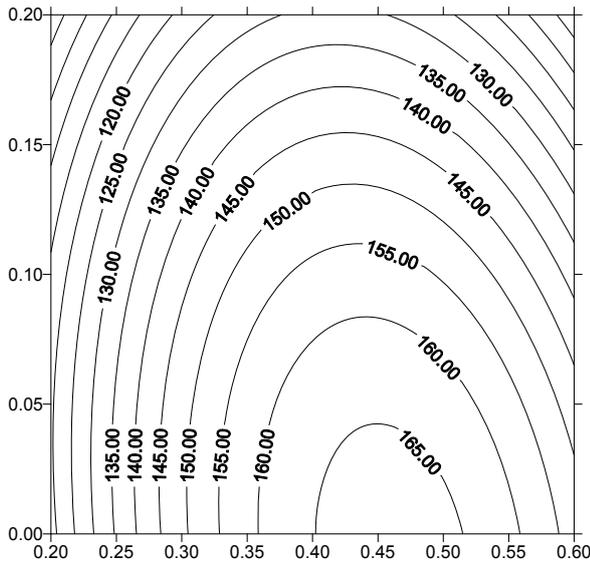


Рис. 3.7. Линии равной прочности (3.1)

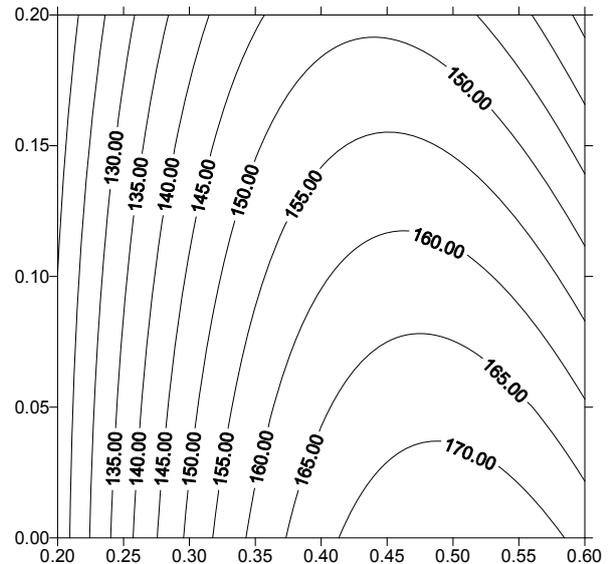


Рис. 3.8. Линии равной прочности (3.2)

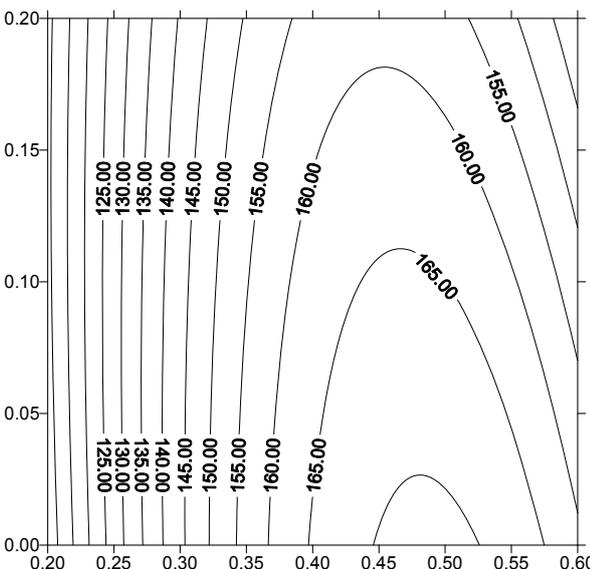


Рис. 3.9. Линии равной прочности (3.3)

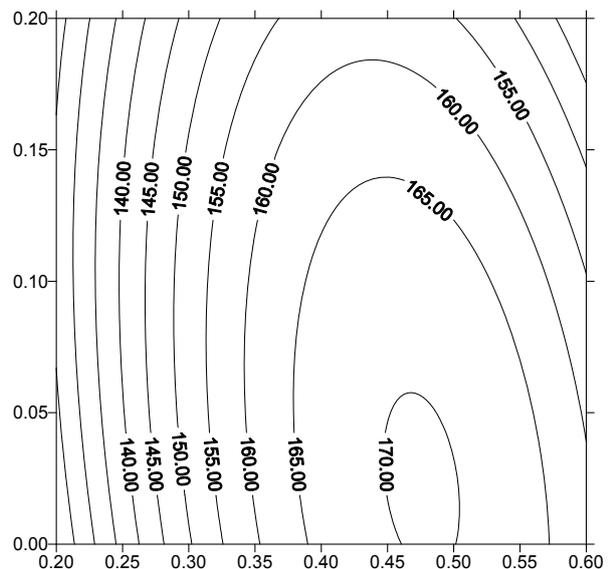


Рис. 3.10. Линии равной прочности (3.4)

Введение ПМФС в составы без ВОХП сопровождается возрастанием значения оптимальной степени наполнения (центры эллипсов на рис. 3.8 и 3.9 смещены вправо по сравнению с рис. 3.7). Добавка ПМФС в количестве 4 % практически нивелирует отрицательный эффект от введения ВОХП (эллипсы на рис. 3.9 вытянуты в направлении оси c_r) для составов, наполненных диоксидом кремния. Сходный эффект для составов на аморфном углероде наблюдается при введении ФХУЖ; возможности введения ВОХП увеличены для концентрации 4 % (эллипсы на рис. 3.16 сжаты в направлении оси v_f по сравнению с линиями на рис. 3.15), однако среднее значение прочности для этой концентрации ФХУЖ ниже (свободный член модели (3.10) равен 125, что на 9 % ниже значения этого же слагаемого модели (3.9)).

Введение ФХУЖ в составы на диоксиде кремния также позволяет увеличить количество ВОХП (рис. 3.10 и 3.11) при сохранении достаточной прочности при сжатии, однако максимальные модельные значения прочности составляют только 171 и 157 МПа по сравнению со 180 и 172 МПа для добавок ПМФС в количествах 2 % и 4 %, соответственно.

Разрушение оптимально наполненных модифицированных ЭК после достижения предела прочности не является хрупким. В процессе разрушения происходит развитие одиночной макроскопической полосы сдвига, проходящей через параллельные ребра образца.

Подобные закономерности можно объяснить селективной адсорбцией ПМФС на частицах диоксида кремния на этапе совмещения компонентов; эффект от введения связан с суммарной площадью границы раздела фаз. Поэтому положительное влияние ПМФС на прочность ЭК наиболее ярко выражено для составов, наполненных молотым кварцевым песком; в особенности – при максимальных значениях объемной степени наполнения.

Эффект от введения ФХУЖ (и, по видимому, ПМФС в случае серии 3 ЭК, наполненных аморфным углеродом) в основном является следствием процессов, происходящих не на границе раздела полимер-наполнитель, а в массиве матрицы.

Межпачечная пластификация матричного материала снижает его вязкость и улучшает технологические свойства композиции. Принимая участие в процессе полиприсоединения эпоксидной смолы (на что указывают выполненные в [42] исследования кинетики тепловыделения и кинетики набора прочности ЭК, модифицированных ФХУЖ), добавки фторхлоруглеродных жидкостей способствуют увеличению полноты отверждения. Последнее сопровождается возрастанием предела прочности при сжатии.

3.2.2. Предел прочности компаундов на растяжение при изгибе

Полученные в результате испытаний образцов-балочек значения предела прочности на растяжение при изгибе для каждой серии ЭК были аппроксимированы трехфакторными ЭС-моделями:

– для серии 1:

$$R_b = 33,2 - 3,3v_f - 3,3c_r - 0,66\omega_a - 1,9v_f c_r + 2,1v_f \omega_a - 0,17c_r \omega_a - 3,9v_f^2 - 1,2c_r^2 - 3,1\omega_a^2;$$

– для серии 2:

$$R_b = 37,9 - 3,9v_f - 3,1c_r + 2,3\omega_a - 2,4v_f c_r - 2,1v_f^2 - 6,9\omega_a^2;$$

– для серии 3:

$$R_b = 31,1 - 2,9v_f - 2,8c_r - 0,57\omega_a - 2,8v_f c_r + 0,38v_f \omega_a - 0,33c_r \omega_a - 0,36v_f^2 - 1,4c_r^2 - 4,2\omega_a^2;$$

– для серии 4:

$$R_b = 34,4 - 3,1v_f - 2,6c_r + 3,7\omega_a - 1,7v_f c_r - 0,6v_f \omega_a + 1,1c_r \omega_a - 0,83v_f^2 - 0,55c_r^2 - 4,7\omega_a^2.$$

Аппроксимация экспериментальных данных для уровня значимости 0,05 выполнена при фиксированных значениях концентраций модификаторов. Соответствующие модели имеют вид:

– для серии 1:

$$R_{b,-1} = 31,7 - 5,43v_f - 3,13c_r - 2,7v_f c_r - 4,2v_f^2 - 2,3c_r^2, \quad (3.11)$$

$$R_{b,0} = 31,5 - 2,9v_f - 3,2c_r - 1,2v_f c_r - 1,6v_f^2 - 1,1c_r^2, \quad (3.12)$$

$$R_{b,1} = 30,3 - 1,4v_f - 3,5c_r - 1,7v_f c_r - 6,1v_f^2; \quad (3.13)$$

– для серии 2:

$$R_{b,0} = 36,5 - 2,1v_f - 3,7c_r - 2,2v_f c_r, \quad (3.14)$$

$$R_{b,1} = 33,3 - 4,2v_f - 2,2c_r - 2,1v_f c_r - 2,3v_f^2; \quad (3.15)$$

– для серии 3:

$$R_{b,-1} = 25,6 - 3,1v_f - 3,2c_r - 3,8v_f c_r + 0,5v_f^2 - 1,2c_r^2, \quad (3.16)$$

$$R_{b,0} = 30,8 - 3,4v_f - 2,7c_r - 2,8v_f c_r - 0,61v_f^2 - 0,72c_r^2, \quad (3.17)$$

$$R_{b,1} = 28,9 - 2,3v_f - 2,4c_r - 1,8v_f c_r - 1,2v_f^2 - 2,7c_r^2; \quad (3.18)$$

– для серии 4:

$$R_{b,0} = 33,8 - 2,1v_f - 3,1c_r - 0,51v_f^2, \quad (3.19)$$

$$R_{b,1} = 34,4 - 4,2v_f - 1,4c_r - 1,1v_f c_r - 2,8v_f^2. \quad (3.20)$$

Линии равной прочности ЭК серий 1...4, построенные в координатах (v_f, c_r) по моделям (3.11)...(3.20) приведены на рис. 3.17...3.26.

Немодифицированные ЭК, наполняемые диоксидом кремния (рис. 3.17), достигают максимума прочности при изгибе $R_b = 33,7$ МПа во внутренней точке исследованной области. Однако снижение прочности при увеличении количества наполнителя выше оптимального даже без введения ВОХП составляет 22 % для $v_f = 0,6$. Введение ВОХП сопровождается дальнейшим уменьшением прочности на 34 %.

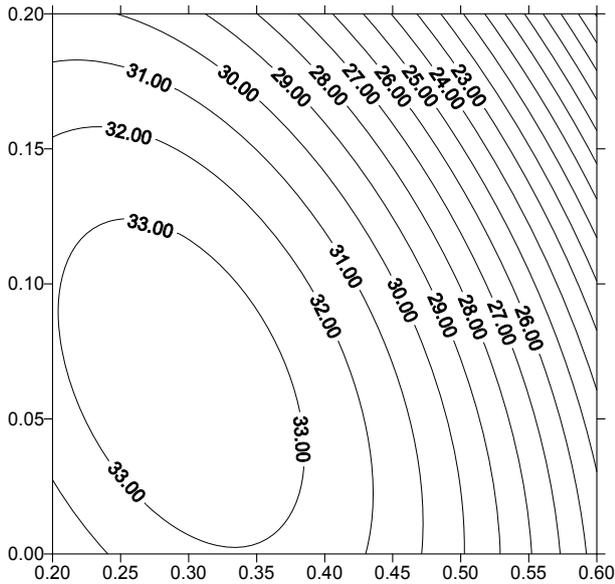


Рис. 3.17. Линии равной прочности (3.11)

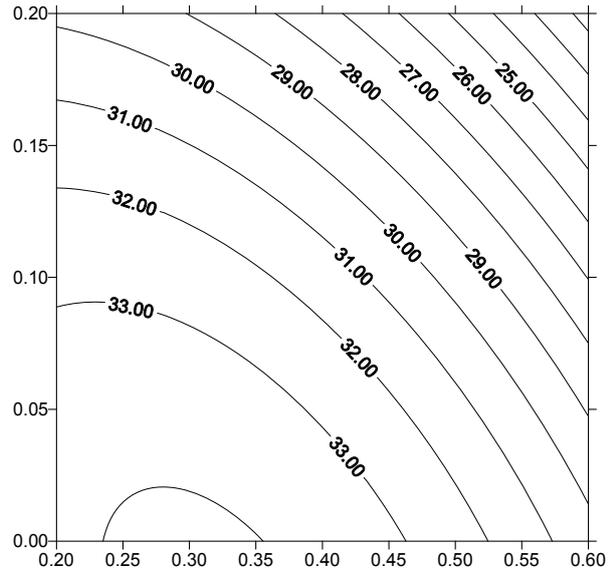


Рис. 3.18. Линии равной прочности (3.12)

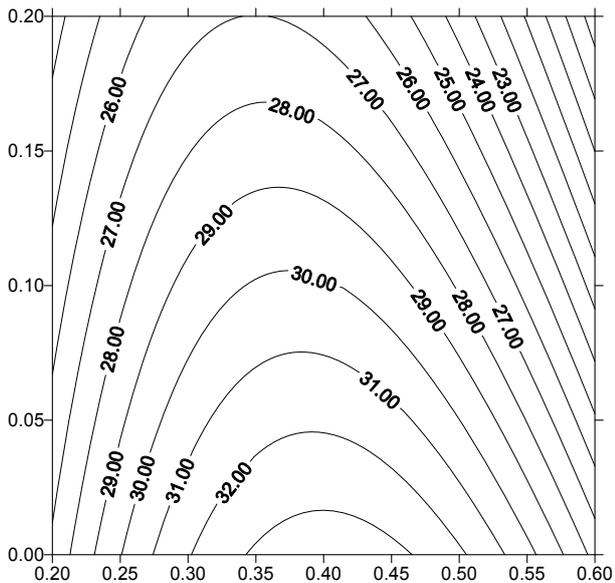


Рис. 3.19. Линии равной прочности (3.13)

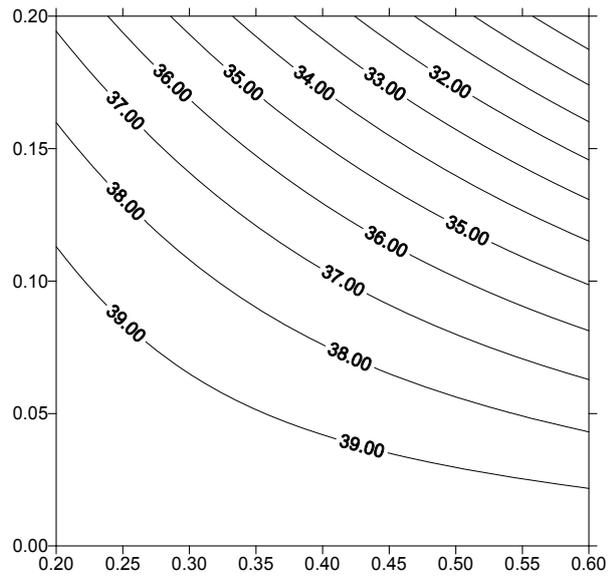


Рис. 3.20. Линии равной прочности (3.14)

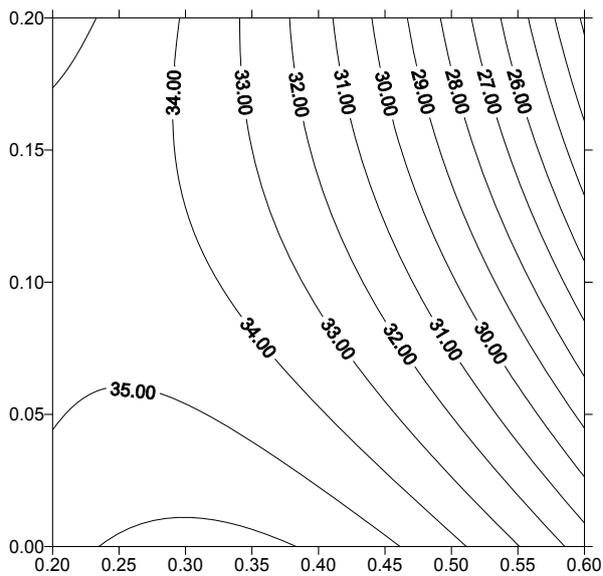


Рис. 3.21. Линии равной прочности (3.15)

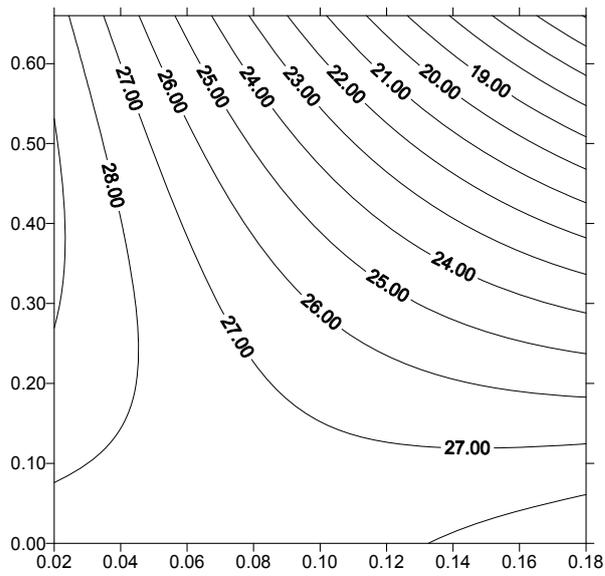


Рис. 3.22. Линии равной прочности (3.16)

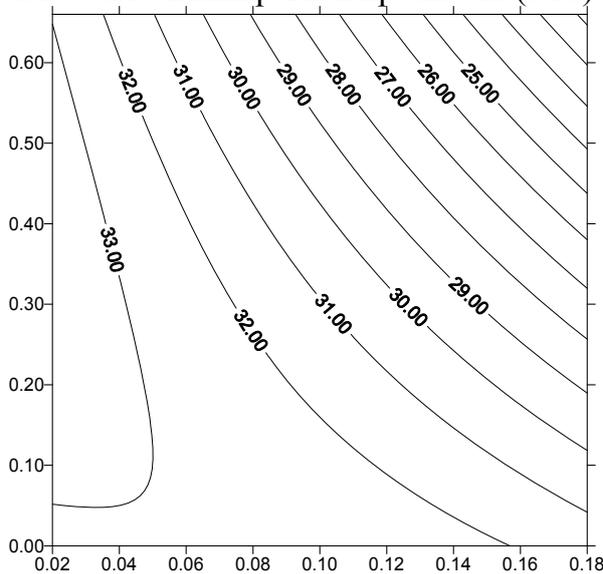


Рис. 3.23. Линии равной прочности (3.17)

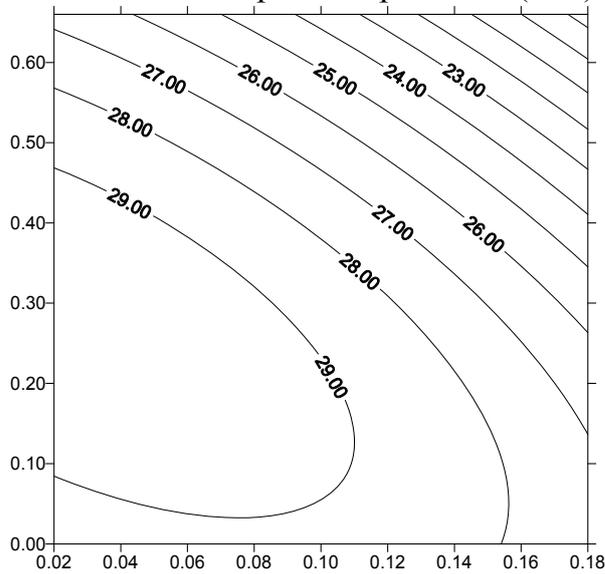


Рис. 3.24. Линии равной прочности (3.18)

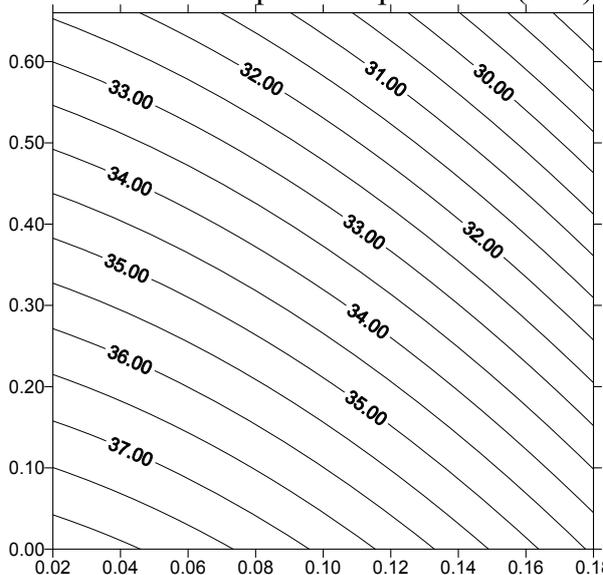


Рис. 3.25. Линии равной прочности (3.19)

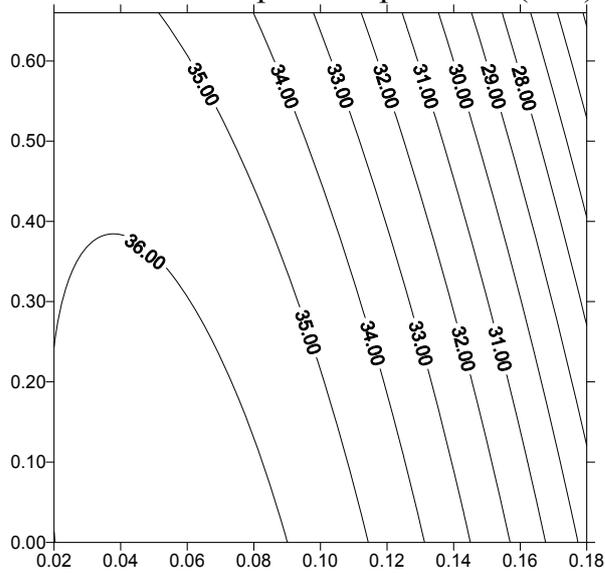


Рис. 3.26. Линии равной прочности (3.20)

Модификация компаунда ПМФС в количестве 1,5 % (рис. 3.18) приводит к сохранению высоких прочностных показателей для всех составов, количество ВОХП в которых не превышает 5 % по объему. Увеличение количества ПМФС до 4 % позволяет вводить до 7 % ВОХП при сохранении достаточной прочности (рис. 3.19).

Введение оптимального количества ФХУЖ (2 %, рис. 3.20) практически устраняет отрицательное влияние ВОХП на состав №13 (12 % ВОХП). Для данных составов, как и для составов с $\omega_a = 4\%$ (рис. 3.21), характерны высокие значения прочности во всей области. Однако добавка ФХУЖ в количестве 4 % приводит к тому, что на прочность ЭК оказывает влияние только суммарная объемная доля дисперсной фазы: линии равной прочности в правой подобласти рис. 3.21 практически параллельны прямым $v_f = \text{const}$ (квадратичное слагаемое с коэффициентом армирования в модели (3.15) отсутствует).

Для немодифицированных ЭК, наполняемых аморфным углеродом (рис.3.22), максимальные значения предела прочности на растяжение при изгибе лежат на прямых, соответствующих или полимеру с минимальным суммарным содержанием дисперсных фаз (линия $v_f = 0,02$), или отсутствию ВОХП (линия $c_r = 0$). Увеличение количества ВОХП до 12 % по объему (переход к составу №4) для таких ЭК сопровождается снижением прочности на 43 %. Введение ПМФС и ФХУЖ в количестве менее 4 %, не меняя характера изменения прочности, повышает ее значение для состава с наибольшим содержанием ВОХП на 18...62 % по сравнению с немодифицированным ЭК (рис. 3.23, 3.24 и 3.25). Добавка ФХУЖ в количестве 4 % (рис. 3.26), как и в случае ЭК, наполненного диоксидом кремния, приводит к смене доминирующего фактора влияния: объемные доли аморфного углерода и ВОХП в совокупности оказывают влияние на прочность (при каждом значении $v_f = \text{const}$ аморфный углерод можно заменить на ВОХП, это снижает прочность не более чем на 14 %). Поэтому с точки зрения достижения максимальной прочности на растяжение при изгибе добавка 4 % ФХУЖ целесообразна, если исходя из требования снижения стоимости ЭК будут наполняться большим количеством ВОХП.

3.2.3. Адгезия к цементному раствору и стали

Одна из областей возможного применения ЭК – выполнение защитных покрытий конструкций, изготовленных из бетонов на минеральных вяжущих. Выполнение покрытий из высоконаполненных ЭК на основе диоксида кремния затруднительно, а свойства малонаполненных ЭК отличаются от свойств матричного материала не существенно. Исследовалась адгезия

ЭК, наполняемых аморфным углеродом и ВОХП, к цементному раствору и адгезия ЭК к стали.

Как показали выполненные исследования, для немодифицированных ЭК (нанесение непосредственно перед испытанием) на основе аморфного углерода с $v_f \leq 0,1$ разрушения связи с цементной подложкой при нормальном отрыве не происходит (имеет место когезионное разрушение по подложке). Модификация ПМФС и ФХУЖ приводит к тому, что отрыв по подложке имеет место при всех исследованных значениях объемной степени наполнения.

Разрушение адгезионной связи со сталью при нормальном отрыве имеет смешанный адгезионно-когезионный характер (по компаунду). Значения адгезии немодифицированного ЭК, а также ЭК, модифицированных ПМФС, близки к значениям предела прочности ЭК при разрыве.

Разрушение ЭК, модифицированных ФХУЖ, имеет преимущественно адгезионный характер; прочность адгезионной связи составляет 48...76 % от предела прочности при разрыве (рис. 3.27).

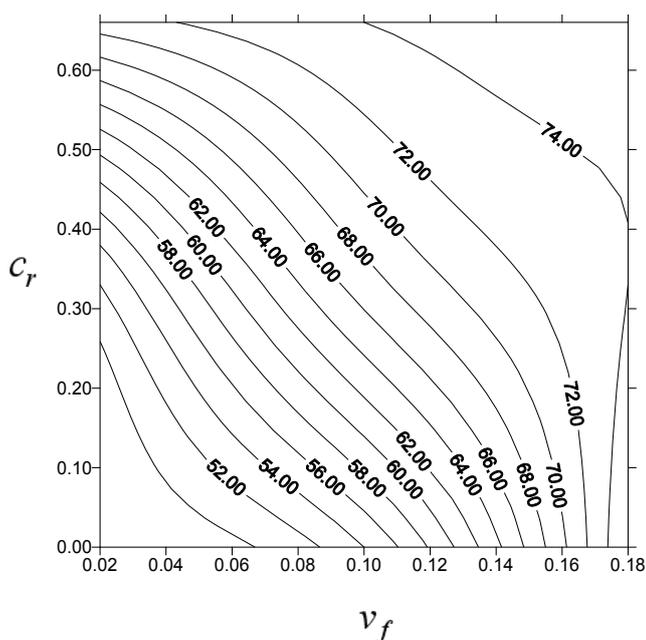


Рис. 3.27. Относительная прочность адгезионной связи, % (ЭК серии 3)

Данная закономерность не связана с уменьшением прочности адгезионной связи; подобный результат обусловлен повышенной когезионной прочностью матрицы, модифицированной ФХУЖ.

3.2.4. Предел прочности при растяжении.

Исследованы значения предела прочности при растяжении ЭК, наполненных аморфным углеродом и ВОХП (серии 3 и 4).

ЭС-модели прочности имеют вид:

– для серии 3:

$$R_t = 19,5 - 0,58v_f - 0,54c_r - 0,76\omega_a - 0,94v_f c_r + 0,57v_f \omega_a - 0,22c_r \omega_a - 0,97v_f^2 - 1,1c_r^2 - 2,8\omega_a^2;$$

– для серии 4:

$$R_t = 21,1 - 0,9v_f - 0,8c_r - 0,19\omega_a - 0,36v_f c_r - 1,2v_f^2 - 1,1c_r^2 - 3,4\omega_a^2.$$

Аппроксимация экспериментальных данных для уровня значимости 0,05 выполнена при фиксированных значениях концентраций модификаторов. Соответствующие модели имеют вид:

– для серии 3:

$$R_{t,-1} = 18,4 - 0,58v_f - 0,57c_r - 0,86v_f c_r - 2,66v_f^2 - 0,93c_r^2, \quad (3.21)$$

$$R_{t,0} = 18,5 - 1,7v_f - 1,4v_f c_r + 0,8v_f^2 - 1,4c_r^2, \quad (3.22)$$

$$R_{t,1} = 15,8 + 0,55v_f - 1,1c_r - 0,6v_f c_r - 1,1v_f^2 - 0,9c_r^2; \quad (3.23)$$

– для серии 4:

$$R_{t,0} = 20,3 - 1,7v_f - 0,4c_r - 1,2c_r^2, \quad (3.24)$$

$$R_{t,1} = 18,1 - 0,7v_f - 1,0c_r - 1,3v_f^2 - 1,2c_r^2. \quad (3.25)$$

Линии равной прочности ЭК серий, построенные в координатах (v_f, c_r) по моделям (3.21)... (3.25) приведены на рис. 3.28...3.32.

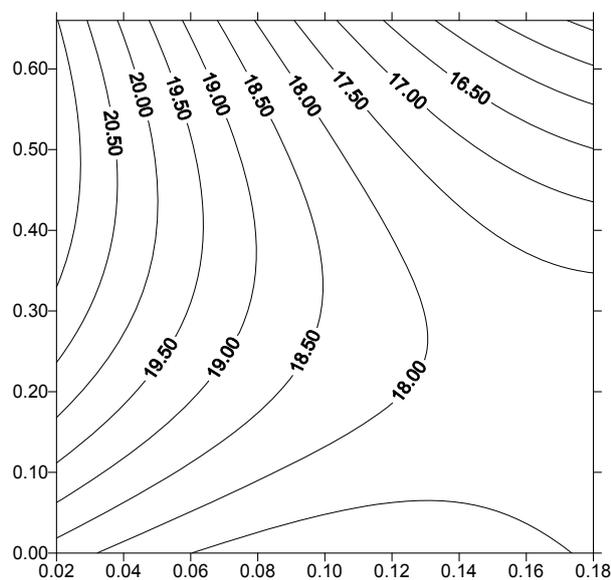
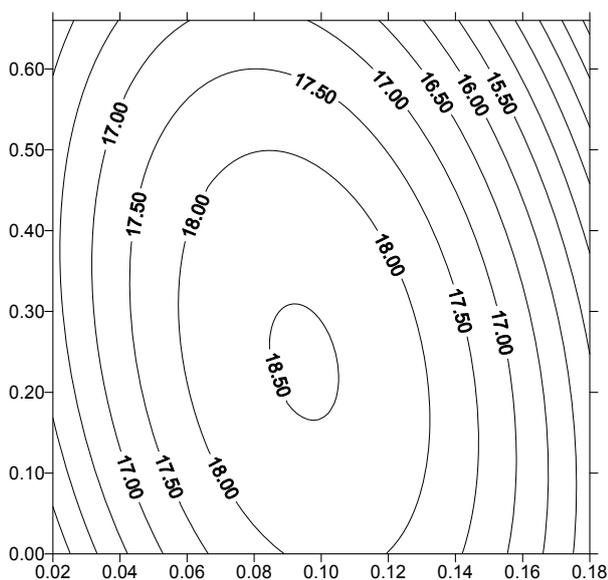


Рис. 3.28. Линии равной прочности (3.21)

Рис. 3.29. Линии равной прочности (3.22)

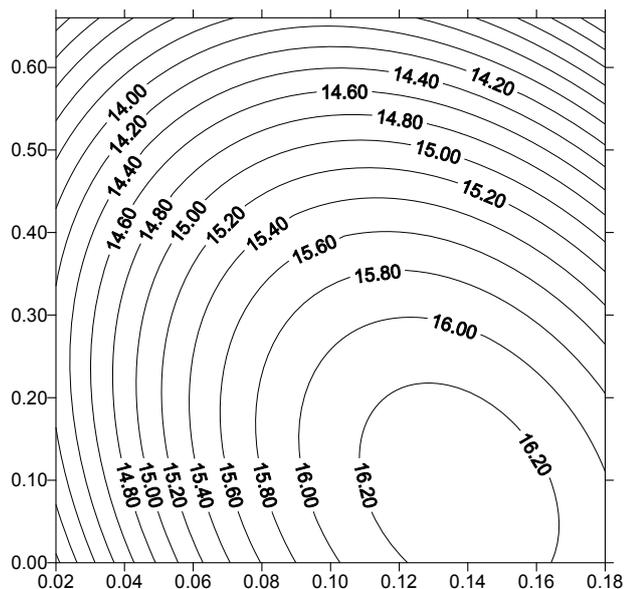


Рис. 3.30. Линии равной прочности (3.23)

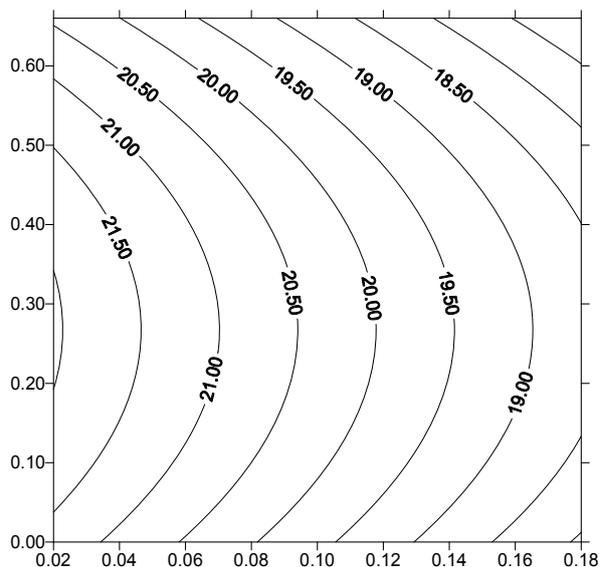


Рис. 3.31. Линии равной прочности (3.24)

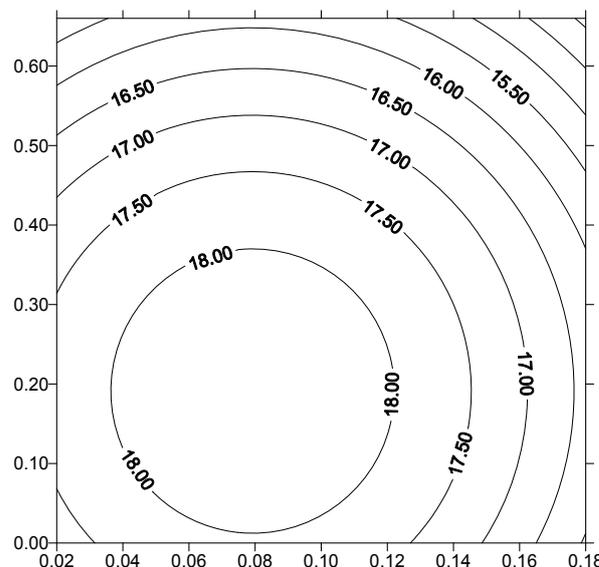


Рис. 3.32. Линии равной прочности (3.25)

Вблизи максимума $R_t = 18,6$ прочности немодифицированного ЭК наибольшее влияние на значение исследуемого показателя оказывает суммарная доля дисперсных фаз: коэффициент при v_f^2 модели (3.21) в 2,9 раза превышает коэффициент при c_r^2 .

Максимальные предсказанные моделями значения прочности при растяжении для немодифицированных ЭК (рис. 3.28), а также ЭК, модифицированных 4 % ПМФС (рис. 3.30) и 4 % ФХУЖ (рис. 3.32), находятся внутри исследованной области. Однако абсолютные значения прочности для этих составов малы по сравнению со значениями для составов, модифицированных 2 % ФХУЖ (рис. 3.31); поэтому исходя из требования макси-

мальной прочности при разрыве эту концентрацию ФХУЖ можно считать оптимальной.

Как и другие физико-механические показатели, предел прочности при растяжении существенно уменьшается при переходе к составу с максимальным количеством ВОХП ($v_f = 0,18; c_r = 0,66$). Изменение составляет от 17 % для состава с избытком ПМФС (рис. 3.30) до 30 % для немодифицированного состава. Введение избытка ПМФС, снижая среднее значение прочности (свободный член в (3.23) – наименьший), в то же время позволяет варьировать содержание дисперсных фаз в сравнительно широких пределах.

Выводы

1. Разработаны рецептуры эпоксидных компаундов, характеризующихся пределом прочности при сжатии до 180 МПа, пределом прочности на растяжение при изгибе до 40 МПа, пределом прочности при разрыве до 22 МПа.

2. Показано, что в принятом диапазоне варьирования объемной степени наполнения, коэффициента армирования и концентрации добавок имеют место эффекты, свидетельствующие о структурных трансформациях в ЭК.

3. Исследовано влияние выбранных рецептурных факторов на предел прочности ЭК при сжатии и найдены ЭС-модели прочности. Показано, что добавка ПМФС и ФХУЖ в количестве 4 % нивелирует отрицательный эффект от введения ВОХП для ЭК, наполненных диоксидом кремния и аморфным углеродом, соответственно.

4. Исследовано влияние выбранных рецептурных факторов на предел прочности ЭК на растяжение при изгибе и найдены ЭС-модели прочности. Показано, что добавка 4 % ПМФС или 2 % ФХУЖ позволяет вводить в ЭК, наполняемый молотым кварцевым песком, до 7 % ВОХП при сохранении достаточной прочности. Установлено, что введение 2 % ПМФС или ФХУЖ в ЭК, наполняемый ВОХП и аморфным углеродом в соотношении 2/1, повышает прочность на 62 % по сравнению с немодифицированным ЭК.

5. Исследовано влияние выбранных рецептурных факторов на предел прочности ЭК при растяжении и найдены ЭС-модели прочности. Установлено, что исходя из требования максимальной прочности при растяжении оптимальной является добавка 2 % ФХУЖ к ЭК, наполняемому аморфным углеродом. Выявлено, что избыток модификатора позволяет варьировать содержание дисперсных фаз в широких пределах без существенного изменения прочности.

6. Исследована адгезия ЭК к цементному раствору и стали. Выявлен когезионный характер разрушения связи с цементной подложкой. Показано, что значения адгезии к стали близки к пределу прочности ЭК при растяжении.

4. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НА ВОДО- И ХИМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ КОМПАУНДОВ ВИДА НАПОЛНИТЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК, СТЕПЕНИ НАПОЛНЕНИЯ КОМПАУНДА, ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ

Эпоксидные полимеры и КМ на их основе принято классифицировать как стойкие к воздействию агрессивных сред; определяющим фактором является длительность процессов разрушения. Сочетания различных рецептурных и технологических факторов оказывают на химическое сопротивление КМ как синергетическое, так и антагонистическое влияние.

Стойкость КМ в агрессивной среде связана с плотностью пространственной сетки эпоксидного полимера и степенью его кристалличности. Полнота отверждения матричного материала и увеличение количества связей между молекулами полимера способствуют получению химически стойких материалов; помимо этого, материал характеризуется повышенной теплоустойчивостью, твердостью и прочностью при сжатии. В то же время увеличение степени сшивки охрупчивает материал, снижает сопротивление ударным нагрузкам; может быть снижена прочность при изгибе и разрыве.

Увеличение плотности пространственной сетки может быть достигнуто за счет соответствующего выбора модифицирующих добавок и использования необходимых технологических мероприятий; негативный эффект охрупчивания может быть скомпенсирован введением пластификаторов (как правило, снижающих стойкость и ряд прочностных показателей) и/или армированием короткими волокнами. Из литературных данных известно положительное влияние ФХУЖ на показатели ЭК, наполняемых нерастворимыми фторидами [42]. *Влияние этого модификатора на ЭК с бинарными наполнителями $\text{SiO}_2 + \text{ВОХП}$ и аморфный углерод + ВОХП до настоящего времени не исследовано.*

Переход матрицы из состояния массива в ориентированное пленочное состояние на поверхности раздела с усиливающим наполнителем также способствует получению материала с пониженной проницаемостью и повышенной стойкостью к воздействию агрессивных сред. Поэтому многие модифицирующие добавки (в частности – использованный в данной работе ПМФС) весьма эффективны в сочетании с гидрофильными кварцсодержащими наполнителями. Селективная адсорбция кремнийорганической добавки из массива сопровождается блокировкой силанольных групп на поверхности частиц наполнителя и улучшением адгезии к матрице, что при прочих равных условиях приводит к получению материала с пониженным водопоглощением и повышенной водо- и кислотостойкостью.

Эффект от введения в полимер тонкодисперсных минеральных наполнителей и волокнистых материалов неоднозначен. Именно на границе раз-

дела фаз сосредоточено наибольшее количество структурных дефектов композиционных материалов. Развитая поверхность тонкодисперсного наполнителя соответствует большей площади границы раздела; состояние границы имеет решающее значение.

Известно, что при содержании дисперсных фаз выше некоторого предельного уровня процесс разрушения эпоксидных композиционных материалов ускоряется; имеет место снижение химической стойкости. С другой стороны, оптимальные количества усиливающих (либо, по меньшей мере, инертных по отношению к данному агрессивному флюиду) наполнителей в сочетании с требуемыми модификаторами могут и повысить стойкость материала.

По характеру действия наполнители для химически стойких КМ часто разделяют на следующие группы:

- наполнители, принимающие участие в процессах отверждения (применительно к пленочной фазе) и способствующие повышению густоты пространственной сетки;

- гидро- и лиофобные наполнители, инертные по отношению к среде (графит, аморфный углерод);

- наполнители, реакция которых со средой приводит к образованию нерастворимых продуктов (например, соединения бария применительно к сернокислой среде);

- наполнители, образующие на поверхности материала барьер со средой и/или выступающие в качестве конкурента матричного материала в реакции со средой;

- поглощающие агрессивную среду или обменивающиеся с ней ионами без изменения структуры и объема.

Введение инертного, гидро- и лиофобного наполнителя может дать положительный эффект вследствие уменьшения объемного содержания связующего и удлинения диффузионного пути агрессивного флюида.

Механизм сорбции агрессивной среды, как и во многом определяемая им скорость химической деструкции, зависит от структуры композиционного материала, его сплошности и характера порового пространства. Нарушения сплошности – межмолекулярные полости, микропоры, капилляры, трещины, каверны – увеличивают проницаемость, водо- и массопоглощение (инертного флюида); снижают стойкость, увеличивают массопотери (в агрессивных флюидах).

Деградация материала определяется совокупностью двух процессов – диффузией агрессивного флюида и распадом химических связей. В зависимости от преобладания первого или второго процесса принято различать [53] три области деструкции:

- внешнюю диффузионно-кинетическую (преобладание химической деструкции);

- внутреннюю кинетическую (преобладание диффузионных процессов);
- внутреннюю диффузионно-кинетическую (приблизительно равный вклад каждого из процессов в деструкцию материала).

Характерные признаки деструкции по первой области – изменение внешнего вида поверхности, монотонная массопотеря и уменьшение поперечного сечения образца. Признаки деструкции по второй области – немонотонная массопотеря (первоначальное массопоглощение) и первоначальное увеличение геометрических размеров образца; деструкция сопровождается снижением прочности и модуля упругости.

В данной главе приводятся результаты исследований четырех серий ЭК с бинарными наполнителями диоксидом кремния + ВОХП и аморфный углерод + ВОХП; в качестве модифицирующих добавок использованы ПМФС и ФХУЖ. Рецептуры, технология изготовления и планы экспериментов по исследованию свойств ЭК раскрыты в третьей главе.

4.1. Построение экспериментально-статистических моделей водопоглощения компаундов

Исследовано водопоглощение ЭК четырех серий. Для каждой экспериментальной точки выполнены измерения прироста массы образцов через 7, 28, 180 и 360 сут. Полученные данные использованы для построения нелинейных по параметрам ЭС-моделей водопоглощения

$$\delta M = \delta M_{\infty} \left(1 - \exp \left(- \frac{t}{T_{1/2} \ln 2} \right) \right), \quad (4.1)$$

в которых δM_{∞} интерпретируется как фиктивное (т.е. *расчетное*) *асимптотическое водопоглощение*, $T_{1/2}$ – *расчетное время половинного насыщения* (скалярная характеристика скорости диффузионных процессов).

Если принять модель КМ как материала с открытой пористостью (весьма ограниченно соответствует исследованному ЭК), то первый параметр (3.9) связан и интегральной пористостью, а второй – с распределением пор по радиусам.

Возможность интерпретации первого параметра ЭС-модели (3.9) как асимптотического значения водопоглощения обусловлена сравнительно низкой активностью воды как агрессивного флюида. Очевидно, что в случае растворов азотной кислоты наделять подобным смыслом указанный параметр модели недопустимо; более того, немонотонный характер изменения массы образцов в растворах азотной кислоты при *длительной* выдержке делает неоправданным выбор ЭС-модели вида (3.9).

В результате выполнения регрессионного анализа эмпирических данных были найдены значения асимптотического водопоглощения, соответ-

ствующие процессу насыщения без учета деструкции. Найденные значения δM_∞ использованы для построения квадратичных ЭС-моделей в координатах (v_f, c_r) .

ЭС-модели асимптотического водопоглощения имеют вид:

– для серии 1:

$$\delta M_\infty = 0,48 + 0,40v_f - 0,31c_r - 0,15\omega_a - 0,26v_f c_r - 0,18v_f \omega_a - 0,03c_r \omega_a + 0,14c_r^2 + 0,23\omega_a^2;$$

– для серии 2:

$$\delta M_\infty = 0,66 + 0,48v_f + 0,25c_r - 0,06\omega_a + 0,13v_f c_r - 0,13v_f \omega_a - 0,13c_r \omega_a - 0,03v_f^2 + 0,10c_r^2 + 0,18\omega_a^2;$$

– для серии 3:

$$\delta M_\infty = 0,95 + 0,78v_f + 0,75c_r - 0,05\omega_a + 0,67v_f c_r - 0,11v_f \omega_a - 0,17c_r \omega_a - 0,05v_f^2 + 0,19c_r^2 + 0,14\omega_a^2;$$

– для серии 4:

$$\delta M_\infty = 0,34 + 0,77v_f + 0,73c_r - 0,15\omega_a + 0,81v_f c_r - 0,09v_f \omega_a - 0,10c_r \omega_a + 0,27v_f^2 + 0,34c_r^2 + 0,34\omega_a^2.$$

Модели соответствуют действующим переменным в кодовом выражении. На уровне значимости 0,15 нет оснований отвергать гипотезы адекватности моделей. Уточненная аппроксимация выполнена для фиксированных значений концентрации модификаторов (0, 2 и 4 %). Соответствующие модели имеют вид (немодифицированные составы идентичны для серий 1 и 2, 3 и 4):

– для серии 1:

$$\delta M_{\infty,-1} = 0,77 + 0,66v_f + 0,37c_r + 0,26v_f c_r + 0,07v_f^2 + 0,19c_r^2, \quad (4.2)$$

$$\delta M_{\infty,0} = 0,61 + 0,22v_f + 0,22c_r + 0,17v_f c_r - 0,14v_f^2 + 0,08c_r^2, \quad (4.3)$$

$$\delta M_{\infty,1} = 0,48 + 0,30v_f + 0,29c_r + 0,36v_f c_r + 0,12v_f^2 + 0,12c_r^2; \quad (4.4)$$

– для серии 2:

$$\delta M_{\infty,0} = 0,72 + 0,39v_f + 0,26c_r + 0,11v_f c_r - 0,10v_f^2 + 0,08c_r^2, \quad (4.5)$$

$$\delta M_{\infty,1} = 0,86 + 0,39v_f + 0,11c_r + 0,05v_f c_r - 0,07v_f^2; \quad (4.6)$$

– для серии 3:

$$\delta M_{\infty,-1} = 0,99 + 0,92v_f + 0,96c_r + 0,89v_f c_r + 0,36c_r^2, \quad (4.7)$$

$$\delta M_{\infty,0} = 0,99 + 0,71v_f + 0,67c_r + 0,58v_f c_r - 0,09v_f^2 + 0,17c_r^2, \quad (4.8)$$

$$\delta M_{\infty,1} = 1,18 + 0,69v_f + 0,62c_r + 0,53v_f c_r - 0,08v_f^2; \quad (4.9)$$

– для серии 4:

$$\delta M_{\infty,0} = 0,26 + 0,66v_f + 0,45c_r + 0,68v_f c_r + 0,49v_f^2 + 0,24c_r^2, \quad (4.10)$$

$$\delta M_{\infty,1} = 0,49 + 0,74v_f + 0,73c_r + 0,84v_f c_r + 0,28v_f^2 + 0,39c_r^2. \quad (4.11)$$

Линии равного асимптотического водопоглощения ЭК серий 1...4, построенные в координатах (v_f, c_r) по моделям (3.1)...(4.11), приведены на рис. 4.2...4.11.

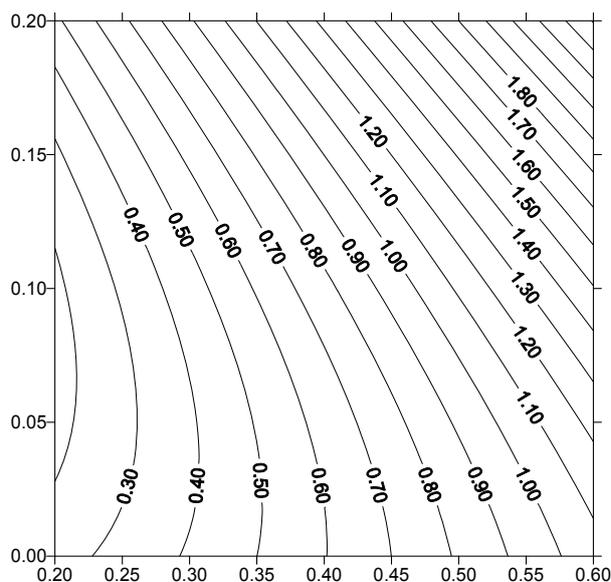


Рис. 4.1. Модель водопоглощения (3.1)

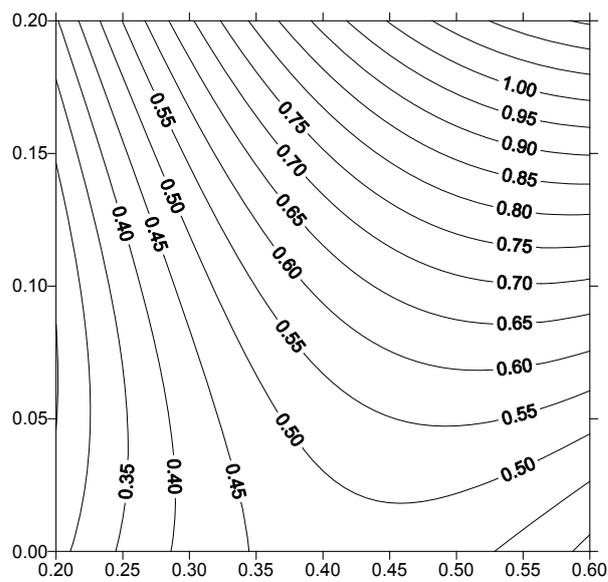


Рис. 4.2. Модель водопоглощения (3.2)

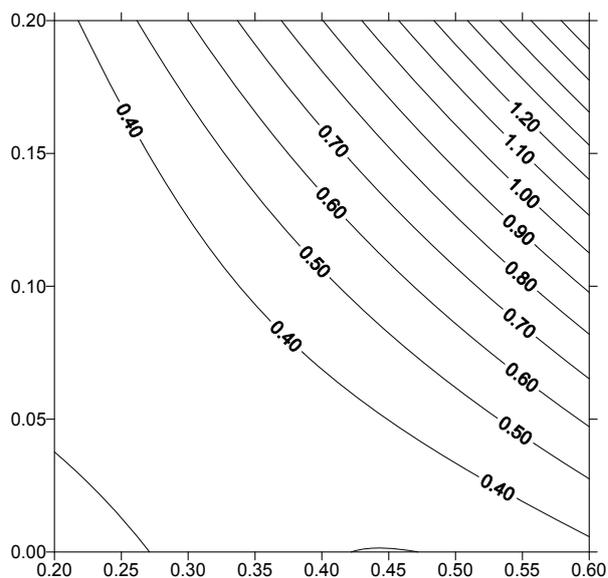


Рис. 4.3. Модель водопоглощения (3.3)

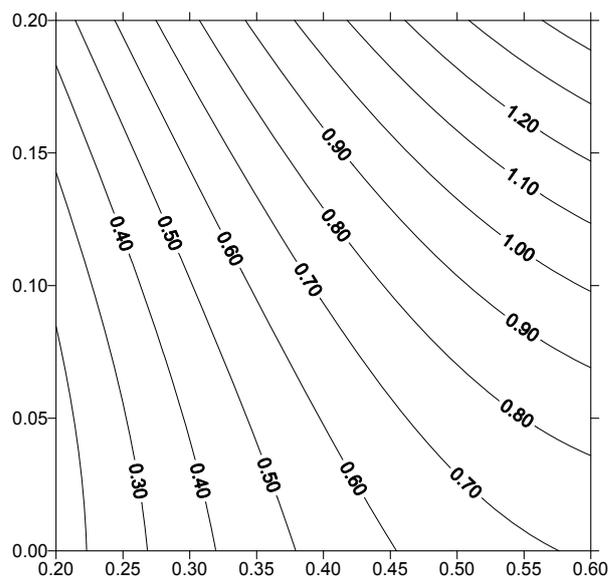


Рис. 4.4. Модель водопоглощения (3.4)

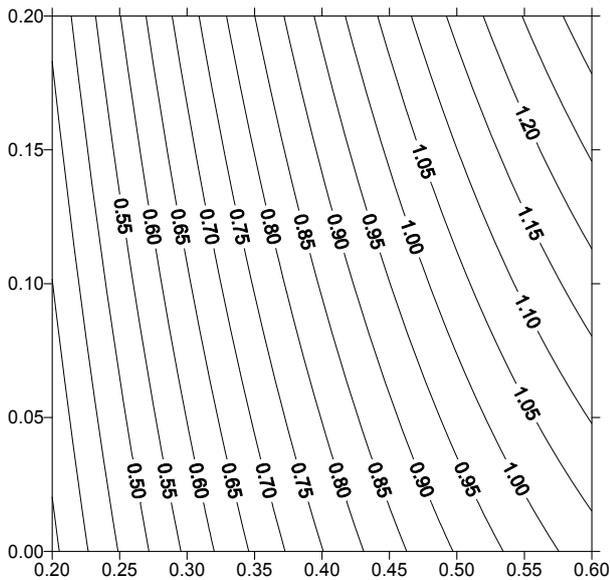


Рис. 4.5. Модель водопоглощения (3.5)

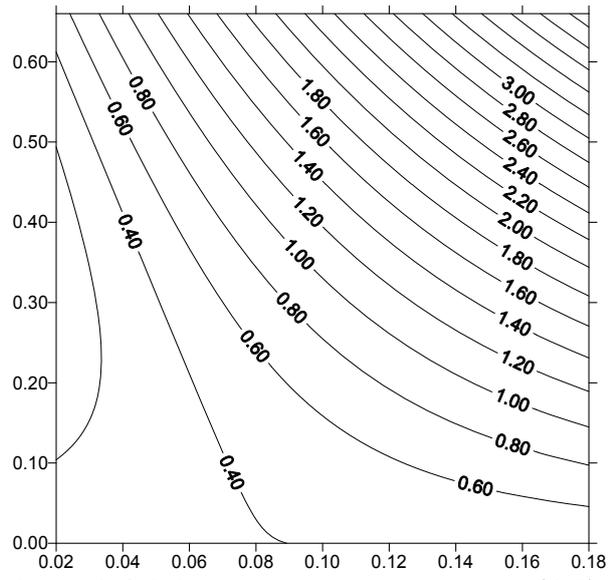


Рис. 4.6. Модель водопоглощения (4.7)

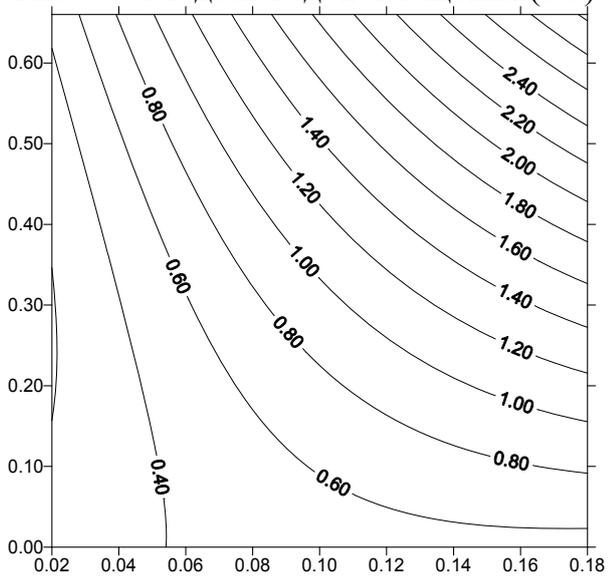


Рис. 4.7. Модель водопоглощения (4.8)

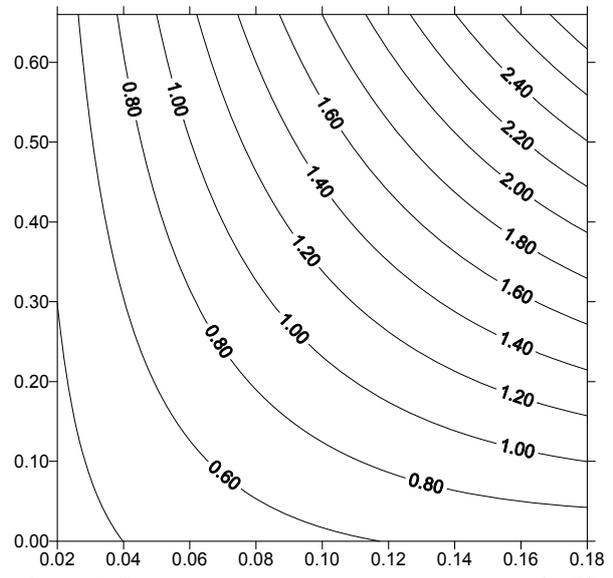


Рис. 4.8. Модель водопоглощения (4.9)

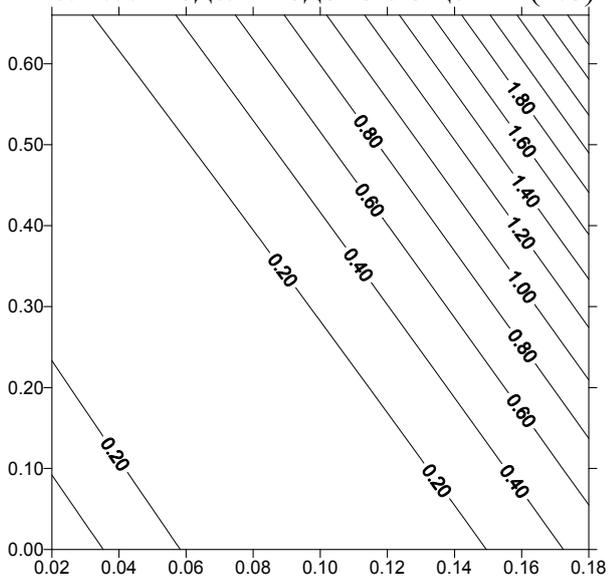


Рис. 4.9. Модель водопоглощения (4.10)

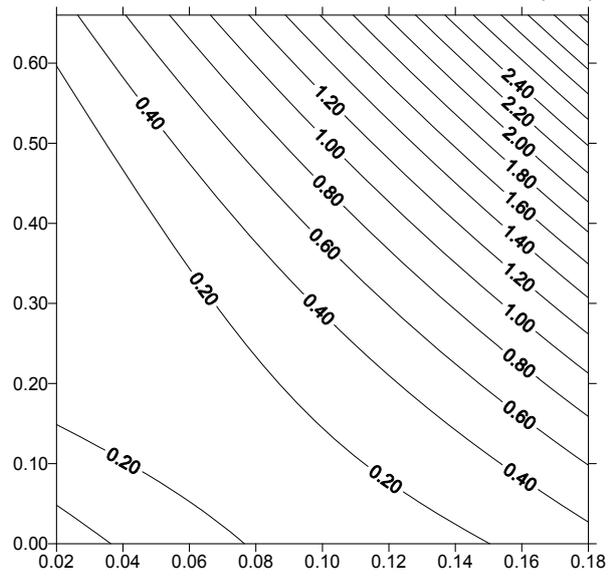


Рис. 4.10. Модель водопоглощения (4.11)

Значение водопоглощения немодифицированного ЭК серии 1, наполненного SiO_2 и ВОХП и соответствующее центру плана, составляет 0,77 % (модель (3.1)); однако вычисленное по модели среднее значение водопоглощения во всей исследованной области

$$(\delta M = \frac{1}{4} \int_{-1}^1 dv_f \int_{-1}^1 \delta M_{\infty,-1}(v_f, c_r) dc_r \approx 0,87,$$

что на 29 % превышает аналогичный показатель для немодифицированного ЭК, наполненного аморфным углеродом (полученный интегрированием модели (4.7)). На первый взгляд это противоречит известному положению о пониженном водопоглощении ЭК на гидрофобном наполнителе; однако при анализе результатов следует учитывать совместное влияние аморфного углерода и ВОХП. Действительно, для ЭК на диоксиде кремния изолиния, соответствующая среднему по области водопоглощению пересекает ось *минимального содержания ВОХП*, в то время как для ЭК на аморфном углероде эта же кривая пересекает ось *максимальной объемной доли дисперсной фазы* и при этом ограничивает существенно *большую* площадь. Поэтому подобное соотношение средних связано с выраженным влиянием ВОХП на водопоглощение ЭК на аморфном углероде. Немодифицированные составы, соответствующие правой верхней половине области исследования, имеют практически неудовлетворительные свойства. Добавка ВОХП в немодифицированный ЭК на диоксиде кремния не приводит к столь существенному изменению водопоглощения.

Среди ЭК на диоксиде кремния и ВОХП наилучшие показатели имеют составы, модифицированные 2 % и 4 % ПМФС. Несмотря на то, что минимальное расчетное значение водопоглощения соответствует составу с 2 % ПМФС, целесообразно использовать большие концентрации модификатора: для состава с 2 % ПМФС среднее по области (вычисленное по (3.2)) составляет 0,6 %, в то время как для состава с 4 % ПМФС – 0,55 %. Даже с учетом одного порядка величины этого различия и ошибок измерений область, соответствующая малым значениям водопоглощения для ЭК с 4 % ПМФС (ограничена изолиниями $\delta M = 0,4$ % на рис. 4.3) существенно превосходит по площади аналогичную область для ЭК с 2 % ПМФС (ограничена осями и изолинией $\delta M = 0,4$ % на рис. 4.2). Введение оптимальных количеств ПМФС в ЭК на диоксиде кремния позволяет не только уменьшить абсолютное значение водопоглощения, но и снизить его дисперсию по исследованной области изменения рецептурных факторов (в процессе статистической обработки результатов измерений установлено также снижение дисперсий в каждой серии параллельных испытаний).

Водопоглощение ЭК на диоксиде кремния, модифицированных 4 % и, в особенности, 2 % ФХУЖ, практически линейно возрастает с увеличением объемной доли ВОХП (достаточно сравнить рис. 4.4 и 4.5 с рис. 3.4).

Поэтому, несмотря на определенный положительный эффект от модификации ФХУЖ, эта добавка не может быть рекомендована для данного вида ЭК.

Как уже отмечено, немодифицированные ЭК, наполненные аморфным углеродом и ВОХП, в целом имеют неудовлетворительные значения водопоглощения. Добавка ПМФС приводит к улучшению «наихудших» составов (верхний правый угол рис. 4.6, 4.7 и 4.8; максимальное содержание ВОХП, максимум водопоглощения), однако среднее значение водопоглощения остается сравнительно высоким.

Из результатов эксперимента следует, что для ЭК с бинарным наполнителем аморфный углерод + ВОХП предпочтительной является модификация ФХУЖ, снижающая среднее *расчетное* значение асимптотического водопоглощения до 0,2 % и 0,7 % для составов, содержащих 2 % и 4 % модификатора. Для первого ЭК область, соответствующая расчетному водопоглощению менее 0,2 %, составляет практически половину от исследованной факторной области (рис. 4.9).

Вид линий равного водопоглощения на рис. 4.9 и 4.10 свидетельствует, что для ЭК серии 4 при концентрациях ФХУЖ не менее 2 % возможны два направления изменения рецептур, движение в которых сопровождается снижением водопоглощения:

- уменьшение объемной доли ВОХП при увеличении суммарной объемной доли дисперсных фаз;
- увеличение объемной доли ВОХП при уменьшении суммарной объемной доли дисперсных фаз.

Движение в первом из направлений соответствует переходу от середины стороны $v_f = 0,02$ к середине стороны $c_r = 0$; движение во втором соответствует обратному переходу. При этом для ЭК, модифицированного 2 % ФХУЖ, *расчетное* изменение водопоглощения составляет не более 0,02 % (для состава $v_f = 0,02$, $c_r = 0,48$ модель дает $\delta M = 0,04$ %; *расчетное* значение водопоглощения в точке $v_f = 0,1$, $c_r = 0$ составляет $\delta M = 0,06$ %). Для ЭК, модифицированного 4 % ФХУЖ, расчетное различие значений водопоглощения для составов с $v_f = 0,02$ и составов $c_r = 0$ также на превышает 0,1 %.

В целом можно отметить, что сравнительно невысокие значения расчетного асимптотического водопоглощения для всех исследованных ЭК соответствуют моделям, учитывающим насыщение лишь поверхностных слоев образца. Известно [14], что в пластинках из эпоксидного полимербетона толщиной 5 мм влажностное равновесие не устанавливается даже после двух лет выдержки в воде; в данной работе время выдержки образцов существенно меньше. Найденные значения времени половинного поглощения $T_{1/2}$ находятся в пределах 30...120 сут.

4.2. Моделирование зависимости водостойкости компаундов от рецептурных факторов

Воздействие воды на КМ многообразно по характеру. Проникая по дефектам структуры, вода повышает подвижность структурных элементов, снижает прочность межмолекулярных связей [53]. Это приводит к снижению энергии разрушения материала.

Являясь полярной жидкостью, вода в большей степени оказывает влияние на процессы деструкции полярных полимеров. Влияние воды в меньшей степени сказывается на деструкции высокомолекулярных полимеров с жесткими цепями. Известно, что вода снижает свободную поверхностную энергию, облегчает развитие поверхностей разрушения и приводит к снижению прочности.

В результате проникновения влаги в материал увеличиваются напряжения в вершинах микротрещин [53]. Процесс деструкции определяется также интенсивностью химического взаимодействия полимера и среды, наличием и интенсивностью растворения полимера, поверхностно-адсорбционными эффектами, скоростью проникновения к перенапряженным участкам.

Под действием воды в КМ могут изменяться свойства как полимерной матрицы, так и дисперсных фаз. Проникновение по микротрещинам и поверхности заполнителя уменьшает адгезию к дисперсной фазы к матрице. Вследствие набухания связующего могут возникать значительные напряжения, под действием которых появляются трещины, облегчающие разрушение материала.

Сравнительно высокая стойкость эпоксидных смол и материалов на их основе к воздействию воды обусловлена способностью эпоксидной матрицы к локализации и агрегированию воды у активных групп и инородных включений [53].

В данной главе приводятся результаты исследования водостойкости ЭК. Для каждой из четырех серий ЭК коэффициент стойкости определялся по результатам параллельных испытаний двух наборов образцов. Один из наборов являлся контрольным, образцы второго подвергались выдержке в воде в течении 360 сут.

Перед построением трех- и двухфакторных моделей коэффициента стойкости для каждой из 27 точек плана эксперимента на уровне значимости 0,2 проверялась статистическая гипотеза о значимости различия средних значений прочности при сжатии образцов контрольного набора и набора, подвергнутого воздействию воды. Если гипотеза о значимости различия отвергалась, то в данной точке плана эксперимента коэффициент стойкости принимался равным 1.

ЭС-модели коэффициента водостойкости имеют вид:

– для серии 1:

$$K_{wr} = 0,94 - 0,06v_f - 0,04c_r - 0,01v_f c_r + 0,03v_f \omega_a - 0,03v_f^2 - 0,03w_a^2;$$

– для серии 2:

$$K_{wr} = 0,94 - 0,09v_f - 0,04c_r - 0,03v_f^2 - 0,03w_a^2;$$

– для серии 3:

$$K_{wr} = 0,93 - 0,04v_f - 0,04c_r - 0,03\omega_a - 0,03v_f c_r + 0,05v_f \omega_a - 0,02v_f^2 - 0,01c_r^2 - 0,04w_a^2;$$

– для серии 4:

$$K_{wr} = 0,97 - 0,05v_f - 0,03c_r - 0,04v_f c_r + 0,03v_f \omega_a - 0,05v_f^2 - 0,02c_r^2 - 0,04w_a^2.$$

Модели соответствуют действующим переменным в кодовом выражении. На уровне значимости 0,15 нет оснований отвергать гипотезы адекватности моделей. Уточненная аппроксимация выполнена для фиксированных значений концентрации модификаторов (0, 2 и 4 %). Соответствующие модели имеют вид (немодифицированные составы идентичны для серий 1 и 2, 3 и 4):

– для серии 1:

$$K_{wr,-1} = 0,89 - 0,09v_f - 0,05c_r - 0,05v_f^2 + 0,03c_r^2, \quad (4.12)$$

$$K_{wr,0} = 0,95 - 0,04v_f - 0,03c_r - 0,03v_f c_r - 0,05v_f^2, \quad (4.13)$$

$$K_{wr,1} = 0,92 - 0,04v_f - 0,04c_r - 0,04c_r^2; \quad (4.14)$$

– для серии 2:

$$K_{wr,0} = 0,95 - 0,08v_f - 0,03c_r - 0,05v_f^2, \quad (4.15)$$

$$K_{wr,1} = 0,92 - 0,09v_f - 0,04c_r - 0,04c_r^2; \quad (4.16)$$

– для серии 3:

$$K_{wr,-1} = 0,94 - 0,08v_f - 0,04c_r - 0,04v_f c_r - 0,08v_f^2, \quad (4.17)$$

$$K_{wr,0} = 0,90 - 0,04v_f - 0,05c_r - 0,04v_f c_r, \quad (4.18)$$

$$K_{wr,1} = 0,85 - 0,01v_f - 0,04c_r - 0,03c_r^2; \quad (4.19)$$

– для серии 4:

$$K_{wr,0} = 0,98 - 0,04v_f - 0,03c_r - 0,04v_f c_r - 0,04v_f^2 - 0,04c_r^2, \quad (4.20)$$

$$K_{wr,1} = 0,93 - 0,03v_f - 0,03c_r - 0,04v_f c_r - 0,05v_f^2 - 0,03c_r^2. \quad (4.21)$$

Линии равного коэффициента водостойкости ЭК серий 1...4, построенные в координатах (v_f, c_r) по моделям (4.12)...(4.21), приведены на рис. 4.11...4.20.

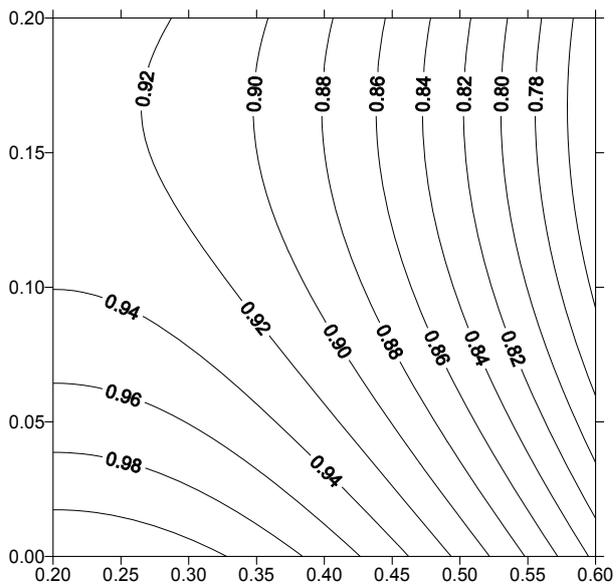


Рис. 4.11. Модель водостойкости (4.12)

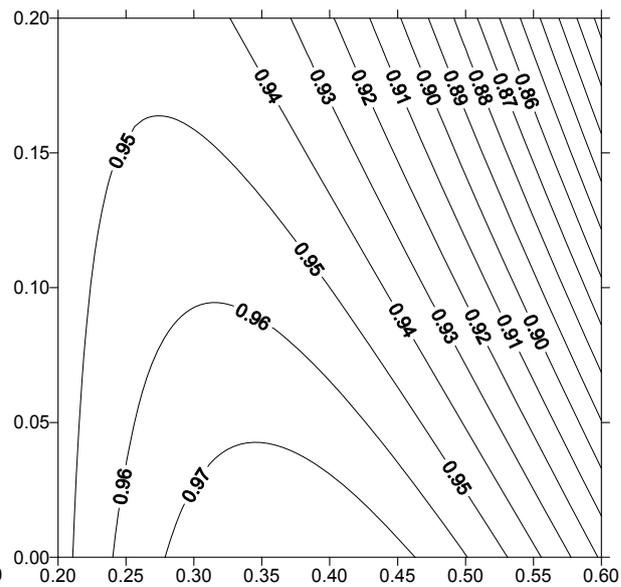


Рис. 4.12. Модель водостойкости (4.13)

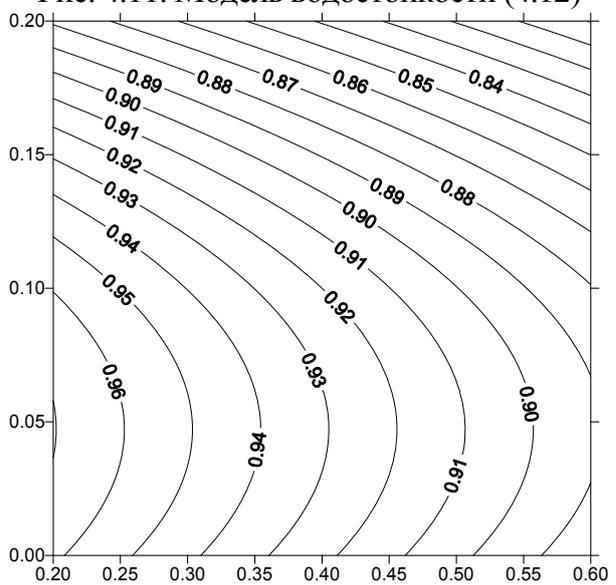


Рис. 4.13. Модель водостойкости (4.14)

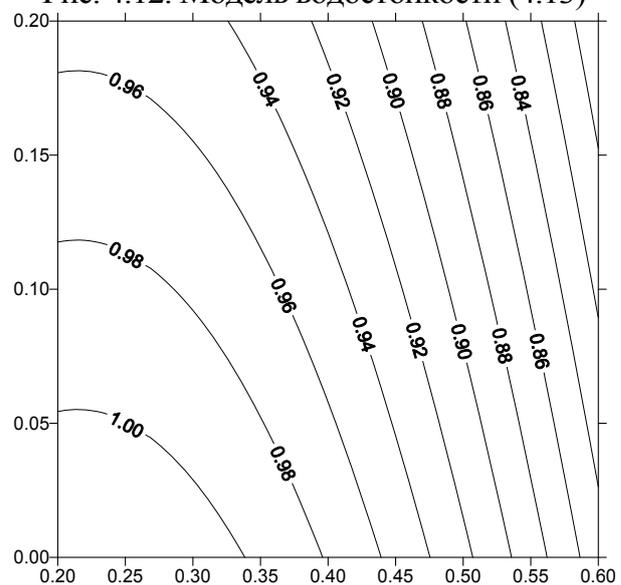


Рис. 4.14. Модель водостойкости (4.15)

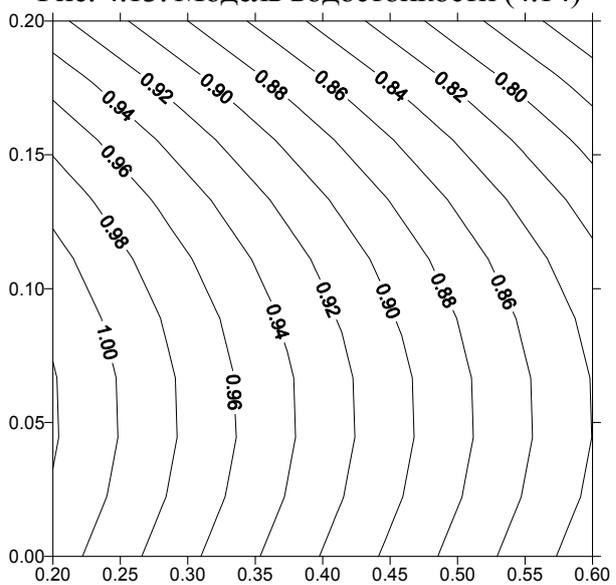


Рис. 4.15. Модель водостойкости (4.16)

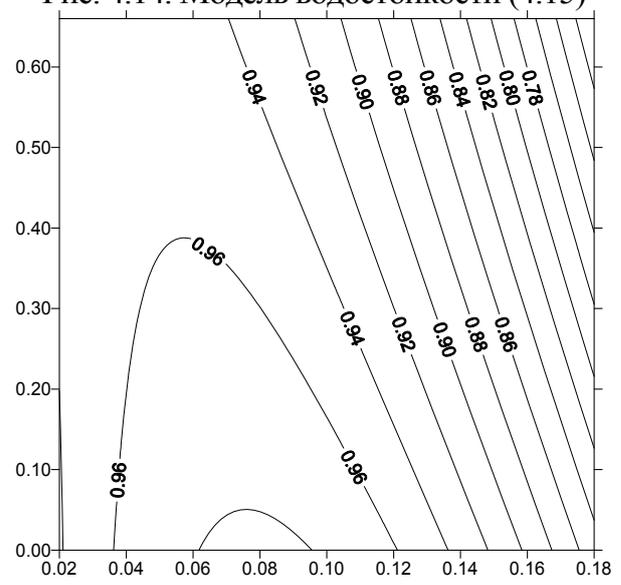


Рис. 4.16. Модель водостойкости (4.17)

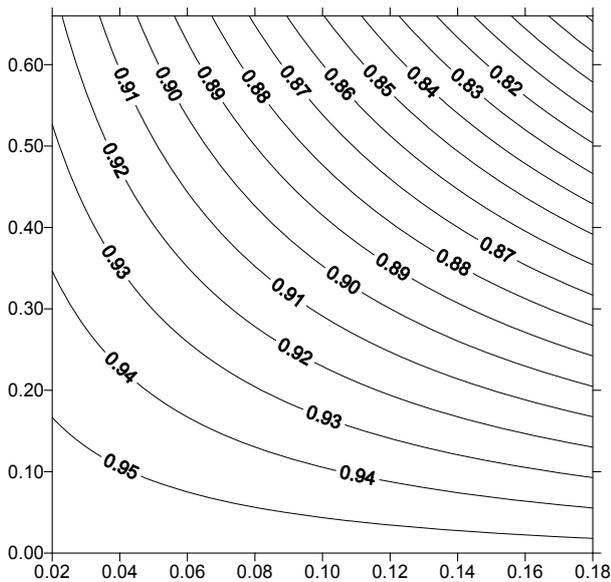


Рис. 4.17. Модель водостойкости (4.18)

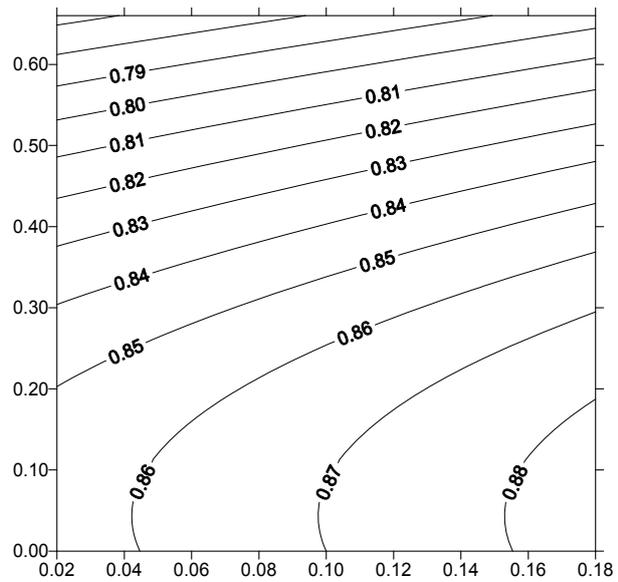


Рис. 4.18. Модель водостойкости (4.19)

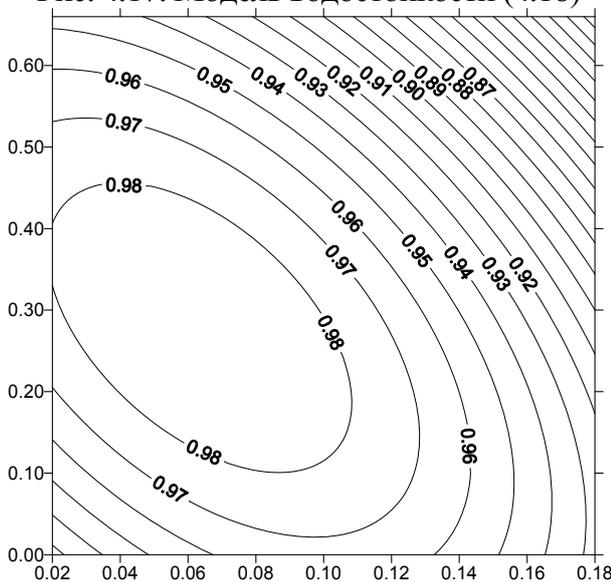


Рис. 4.19. Модель водостойкости (4.20)

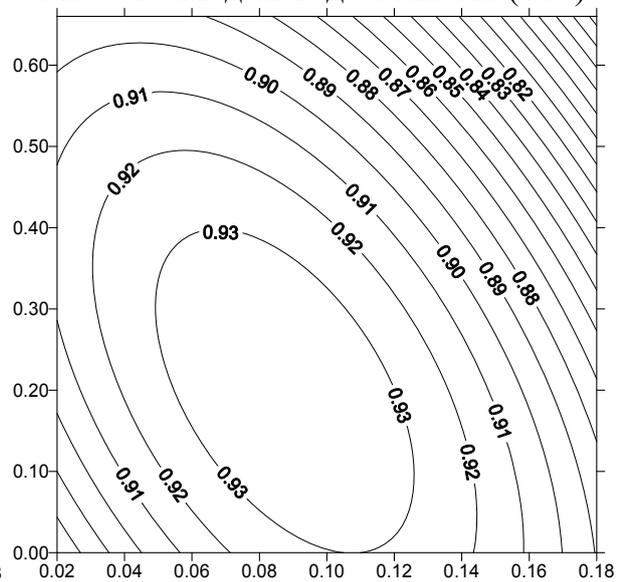


Рис. 4.20. Модель водостойкости (4.21)

Водостойкость немодифицированных ЭК на диоксиде кремния и ВОХП при $v_f > 0,4$ практически линейно снижается вместе с увеличением суммарной объемной доли дисперсной фазы, безотносительно к содержанию ВОХП; отрицательное влияние ВОХП выражено для малонаполненных составов. Это можно объяснить появлением развитой поровой структуры уже при введении малых количеств ВОХП; введение аналогичных количеств диоксида кремния сохраняет высокую непроницаемость материала.

Введение оптимального количества ПМФС приводит к появлению выраженного максимума водостойкости на оси минимального содержания ВОХП; при объемной степени наполнения $v_f = 0,4$ сравнительно высокая

водостойкость сохраняется при содержании ВОХП до 6 % по объему (точка, соответствующая центру плана на рис. 4.12; $c_r \approx 0,1$).

При концентрации ПМФС 4 % в области высокого содержания ВОХП водостойкость практически линейно снижается с увеличением количества этой дисперсной фазы.

Указанные закономерности качественно сохраняются и в случае модификации ЭК на диоксиде кремния ФХУЖ, однако усредненные по всей исследованной области значения водостойкости в этом случае несколько ниже: 0,9 % и 0,84 % для ЭК с 2 % и 4 % ФХУЖ по сравнению с 0,93 % и 0,91 % для ЭК, модифицированных аналогичными количествами ПМФС. Как и в случае оптимизации по минимуму водопоглощения, для достижения оптимальной водостойкости ЭК на диоксиде кремния и ВОХП предпочтительно использовать в качестве модификатора ПМФС.

В отличие от ЭК на диоксиде кремния, снижение водостойкости немодифицированного ЭК на аморфном углероде происходит во многом как следствие введения ВОХП (дуги изолиний на рис. 4.16 при $v_f > 0,4$ представляют собой практически прямые линии, наклон которых к прямым $v_f = \text{const}$ значителен). Качественные различия в изменении водостойкости составов ЭК, модифицированных 2 % и 4 % ПМФС, не существенны; добавка ПМФС улучшает водостойкость «наихудшего» состава (наибольшее количество ВОХП) лишь на 7 % (от 0,7 % до 0,8 %; разница сопоставима с ошибкой измерений).

Модификация ЭК тех же серий ФХУЖ качественно меняет характер изменения водостойкости (рис. 4.19 и 4.20). Составы с 2 % и 4 % ФХУЖ имеют экстремум-максимум водостойкости не на границе, а во внутренней точке исследованной области. При этом для составов с 4 % ФХУЖ экстремум смещается в область, соответствующую большей суммарной объемной доле дисперсных фаз, но тому же содержанию ВОХП (достаточно сопоставить рис. 4.19, 4.20 и 3.6 гл. 3); помимо этого, экстремум смещается к оси $c_r = 0$. Поэтому ведение 4 % ФХУЖ можно считать оптимальным.

4.3. Моделирование зависимости стойкости компаундов к воздействию растворов азотной кислоты от вида наполнителей, модифицирующих добавок и степени наполнения компаунда

К настоящему времени накоплен значительных объем эмпирических данных, касающихся поведения дисперсно-наполненных эпоксидных композиционных материалов в различных агрессивных средах. Известно, что под действием агрессивных сред может происходить разрыв основной цепи, сопровождающийся выделением летучих продуктов. Последние, в

свою очередь, уносятся агрессивной средой из зоны деструкции, что дополнительно увеличивает проницаемость материала. Увеличение проницаемости имеет место и в том случае, если при взаимодействии дисперсной фазы со средой образуются растворимые продукты.

Высокоплотный отход химической промышленности содержит хризотилковый асбест, который по сравнению с амфиболовым имеет существенно меньшую кислотостойкость. Поэтому возможность применения ВОХП как дисперсной фазы КМ для защиты от воздействия растворов азотной кислоты не очевидна и требует исследования.

В данной главе приводятся результаты экспериментального исследования химической стойкости ЭК на бинарных наполнителях $\text{SiO}_2 + \text{ВОХП}$ и аморфный углерод + ВОХП, модифицированных ПМФС и ФХУЖ к воздействию 10 % раствора азотной кислоты.

Образцы исследуемых ЭК после изготовления (и тепловой обработки) помещали в герметичные емкости и выдерживали в растворе азотной кислоты в течение 28 сут. при температуре 20°C.

Коэффициент стойкости ЭК определялся как отношение прочности при сжатии образцов контрольного набора к прочности образцов, подвергнутых воздействию раствора HNO_3 . Как и в случае исследования водостойкости, построению ЭС-моделей предшествовали проверки статистических гипотез о значимости различия средних значений прочности.

В результате обработки данных эксперимента получены ЭС-модели коэффициента химической стойкости:

– для серии 1:

$$K_{cr} = 0,86 - 0,05v_f - 0,03c_r - 0,02v_f c_r + 0,03v_f \omega_a - 0,04v_f^2 - 0,01c_r^2 - 0,05\omega_a^2;$$

– для серии 2:

$$K_{cr} = 0,86 - 0,08v_f - 0,03c_r - 0,02v_f c_r - 0,03v_f \omega_a - 0,02v_f^2 - 0,02c_r^2 - 0,05\omega_a^2;$$

– для серии 3:

$$K_{cr} = 0,83 - 0,07v_f - 0,05c_r - 0,04v_f c_r - 0,01v_f \omega_a + 0,03v_f^2 - 0,04c_r^2 - 0,01\omega_a^2;$$

– для серии 4:

$$K_{cr} = 0,88 - 0,05v_f - 0,03c_r + 0,02\omega_a - 0,04v_f c_r + 0,01v_f \omega_a + 0,01c_r \omega_a + 0,03v_f^2 - 0,04c_r^2 - 0,01\omega_a^2.$$

Уточненная аппроксимация выполнена для фиксированных значений концентрации модификаторов. Полученные ЭС-модели имеют вид:

– для серии 1:

$$K_{cr,-1} = 0,81 - 0,09v_f - 0,03c_r - 0,02v_f c_r - 0,03v_f^2 - 0,02c_r^2, \quad (4.22)$$

$$K_{cr,0} = 0,86 - 0,04v_f - 0,03c_r - 0,03v_f c_r - 0,03v_f^2 - 0,02c_r^2, \quad (4.23)$$

$$K_{cr,1} = 0,81 - 0,02v_f - 0,03c_r - 0,07v_f^2; \quad (4.24)$$

– для серии 2:

$$K_{cr,0} = 0,83 - 0,04v_f, \quad (4.25)$$

$$K_{cr,1} = 0,81 - 0,11v_f - 0,03c_r - 0,02v_f c_r - 0,03v_f^2; \quad (4.26)$$

– для серии 3:

$$K_{cr,-1} = 0,84 - 0,08v_f - 0,05c_r - 0,05v_f c_r - 0,03c_r^2, \quad (4.27)$$

$$K_{cr,0} = 0,83 - 0,07v_f - 0,05c_r - 0,04v_f c_r + 0,03v_f^2 - 0,03c_r^2, \quad (4.28)$$

$$K_{cr,1} = 0,80 - 0,05v_f - 0,05c_r - 0,02v_f c_r + 0,05v_f^2 - 0,05c_r^2; \quad (4.29)$$

– для серии 4:

$$K_{cr,0} = 0,88 - 0,035v_f - 0,024c_r - 0,022v_f c_r, \quad (4.30)$$

$$K_{cr,1} = 0,85 - 0,05v_f - 0,02c_r - 0,03v_f c_r. \quad (4.31)$$

Линии равного коэффициента стойкости ЭК серий 1...4, построенные в координатах (v_f, c_r) по моделям (4.22)...(4.31), приведены на рис. 4.21...4.30.

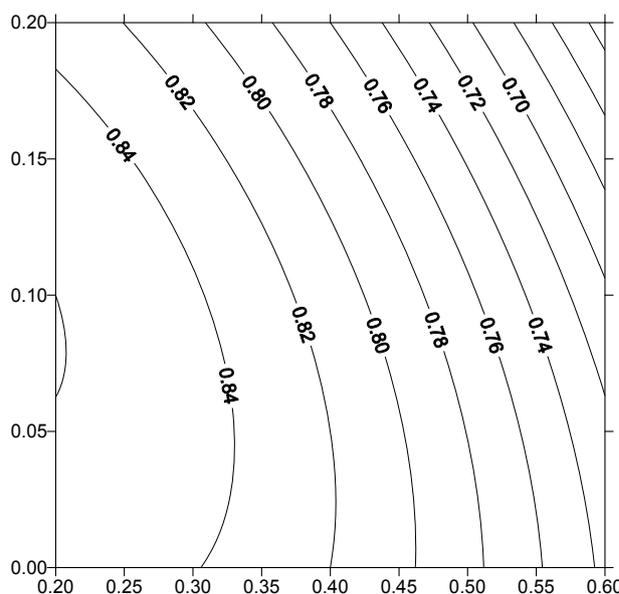


Рис. 4.21. Модель кислотостойкости (4.22)

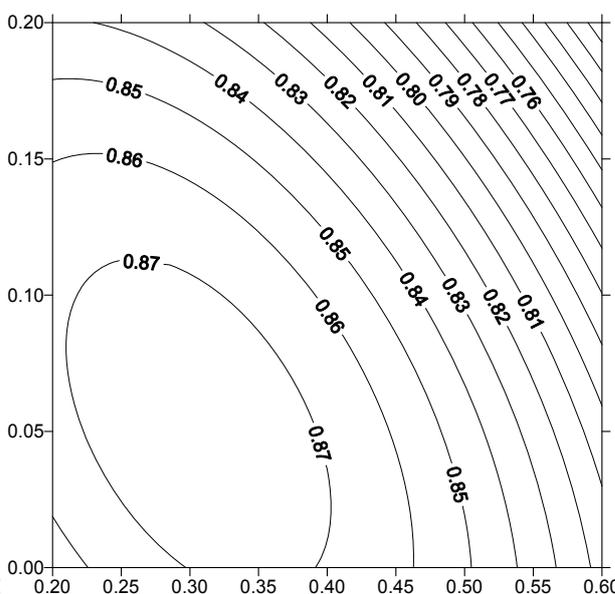


Рис. 4.22. Модель кислотостойкости (4.23)

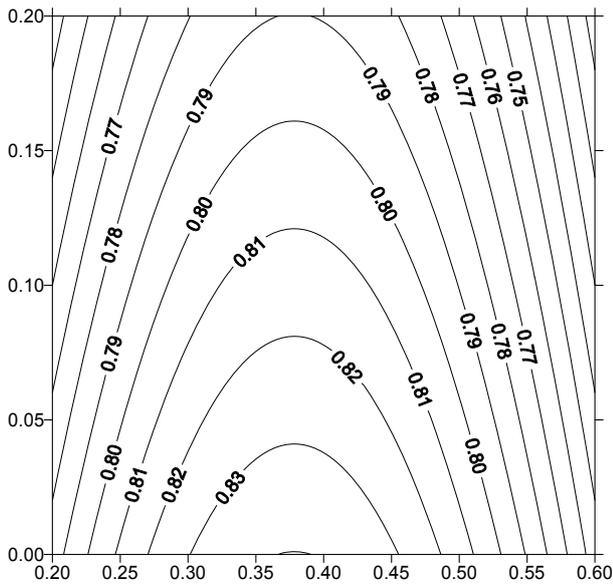


Рис. 4.23. Модель кислотостойкости (4.24)

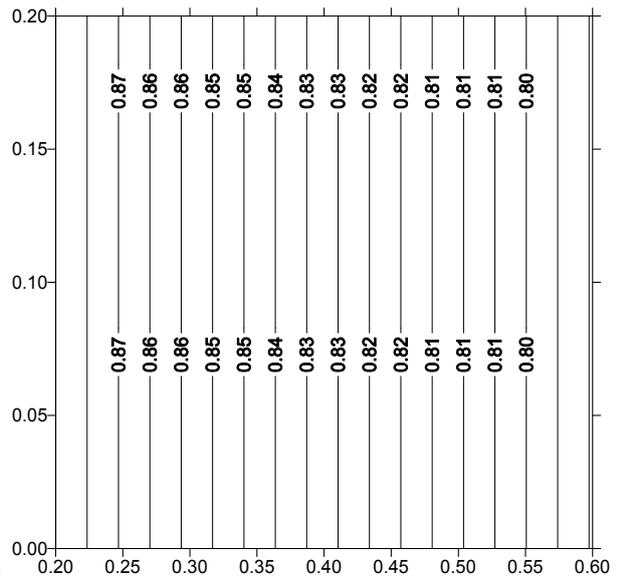


Рис. 4.24. Модель кислотостойкости (4.25)

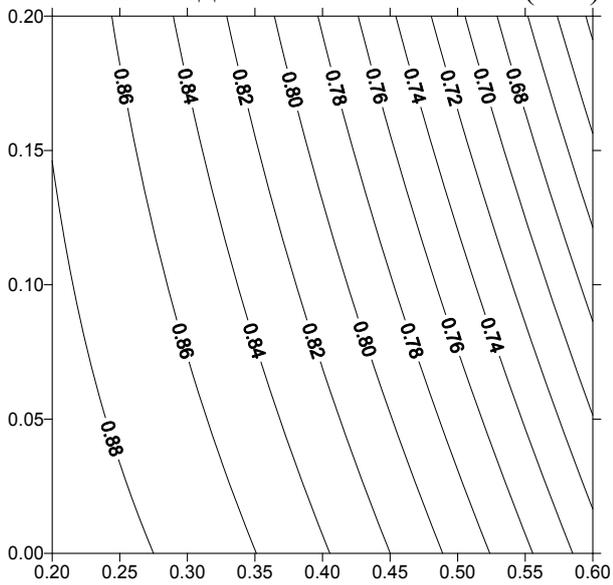


Рис. 4.25. Модель кислотостойкости (4.26)

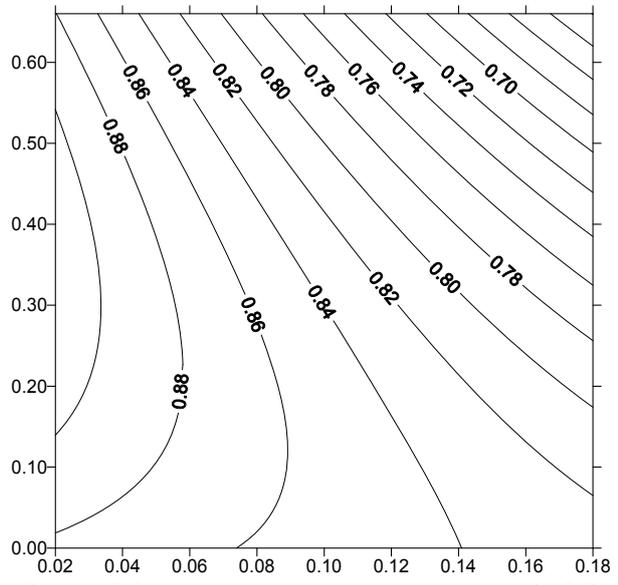


Рис. 4.26. Модель кислотостойкости (4.27)

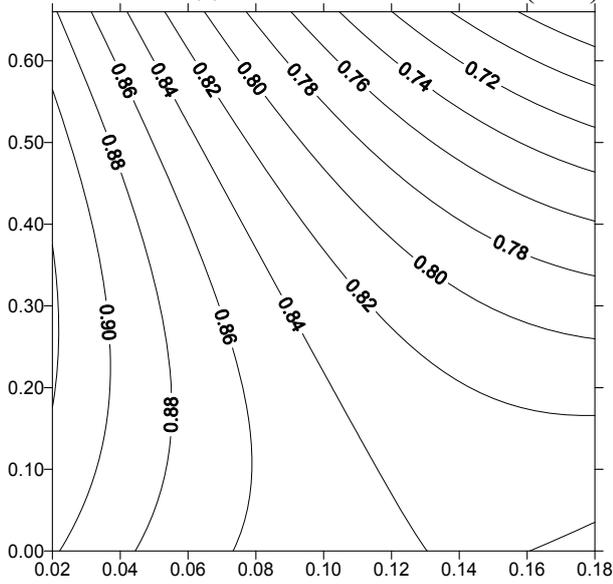


Рис. 4.27. Модель кислотостойкости (4.28)

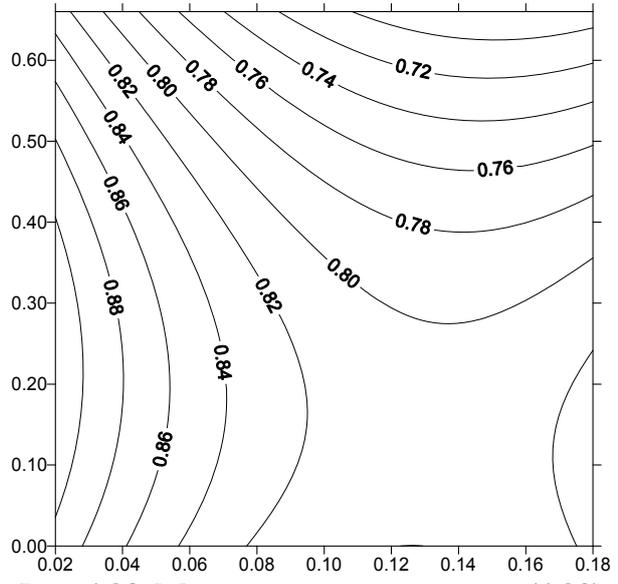


Рис. 4.28. Модель кислотостойкости (4.29)

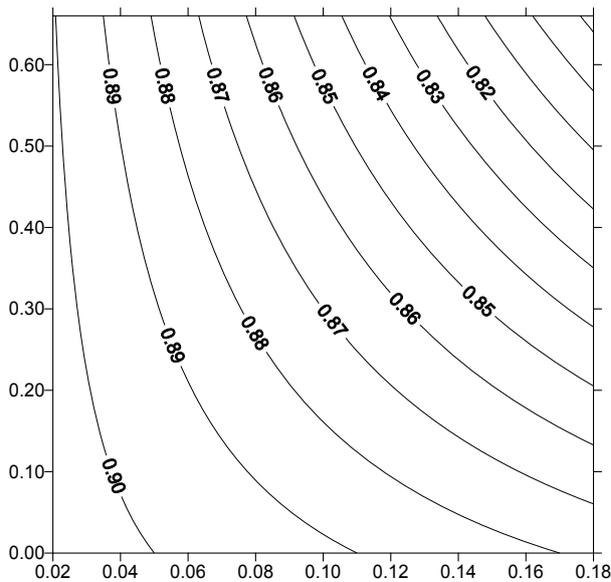


Рис. 4.29. Модель кислотостойкости (4.30)

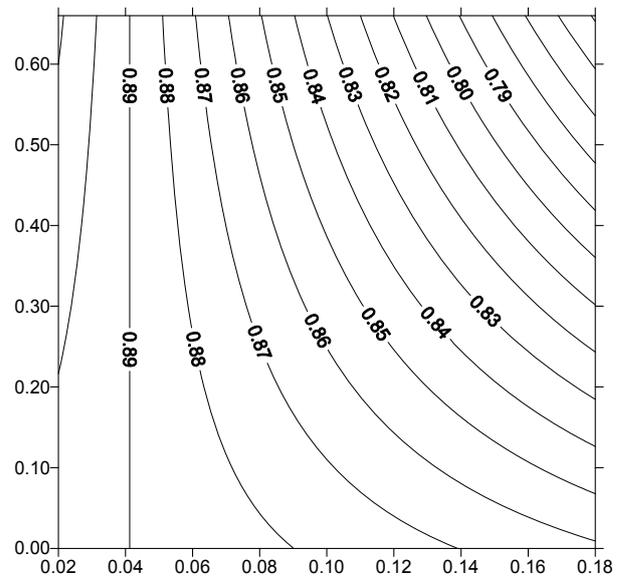


Рис. 4.30. Модель кислотостойкости (4.31)

Известно, что эксплуатационные свойства (в частности – коэффициент диффузии и стойкость к воздействию агрессивной среды) композитов существенно ухудшаются, если в материале присутствуют закапсулированные агрегаты из несмоченных частиц наполнителя и/или сухие контакты между зернами наполнителя [47]; количество подобных агрегатов начинает быстро возрастать после достижения некоторого предельного значения объемной степени наполнения.

Кислотостойкость немодифицированных ЭК с лиофильным наполнителем (молотый кварцевый песок; акцентируется *лиофильность по отношению к агрессивному флюиду*, но не к *матричному материалу*) существенно падает уже для составов, оптимальных в отношении прочностных показателей ($v_f \sim 0,45$). В отношении влияния ВОХП можно говорить о «синергетическом влиянии наполнителей на ухудшение свойств»: изолинии моделей (4.22)...(4.24) вблизи наихудших составов (положительные значения действующих переменных в кодовом выражении; до точки $v_f = 0,6$, $c_r = 0,2$) наклонены к оси Oc_r под углом, большим $\pi/2$, а коэффициенты при v_f и c_r (и произведении $v_f c_r$ для моделей (4.22) и (4.23)) отрицательны.

Введение ПМФС не меняя характера изолиний, приводит к смещению центра поверхности отклика ортогонально направлению наискорейшего возрастания количества ВОХП. Расчетный экстремум-максимум стойкости проходит через исследованную факторную область от прямой $v_f = 0,2$ немодифицированного ЭК с наименьшей долей дисперсных фаз до прямой $c_r = 0$ ЭК, содержащего 4 % ПМФС, однако смещения положения экстремума в направлении «наихудшей» рецептуры не происходит. Несмотря на то, что концентрацию 2 % ПМФС можно считать оптимальной (экстремум

во внутренней точке), использовать данный модификатор для кислотостойкого ЭК, наполняемого диоксидом кремния и ВОХП, целесообразно лишь при условиях $v_f < 0,4$, $c_r < 0,1$. Выполнение этих условий (объемная доля диоксида кремния – не более 0,36, ВОХП – 0,04) позволяет получить материалы со средним значением расчетной кислотостойкости

$$(K_{cr} = \frac{1}{(0 - (-1))(0 - (-1))} \int_{-1}^0 \int_{-1}^0 K_{cr} dv_f dc_r \approx 0,87;$$

интегрируется модель (4.23).

По всей видимости, для ЭК, наполненных диоксидом кремния при объемной доле дисперсной фазы более 0,4, имеет место преобладание деструкции во внутренней кинетической области за счет диффузии агрессивной среды по поверхности раздела фаз. Это косвенно подтверждается видом модели (4.25) и характером ее изолиний (рис. 4.24): ортогональность изолиний оси v_f и линейное снижение стойкости в случае применения модификатора с выраженным влиянием на матрицу в состоянии массива (ПМФС) говорит именно о преобладании диффузии агрессивной среды по поверхности лиофильного наполнителя. Оптимальные количества ПМФС блокируют этот механизм для значений $v_f < 0,4$ и $c_r < 0,1$, и максимум стойкости достигается во внутренней точке исследованной факторной области.

В то же время, абсолютные значения стойкости кварцосодержащего ЭК, модифицированного ФХУЖ, весьма велики; среднее по всей области расчетное значение стойкости составляет 0,83 (в то время как для немодифицированного ЭК – только 0,79); введение 2 % ФХУЖ позволяет вводить в состав ЭК ВОХП в количестве до 12 % по объему без существенного снижения кислотостойкости.

Средние значения коэффициента химической стойкости весьма велики для всех составов, включающих аморфный углерод. Дополнительная модификация ЭК 2 % ФХУЖ (рис. 4.29) повышает среднее значение стойкости до 0,88 (модель (4.30)), что является наибольшим значением данного показателя для исследованных составов. Тем не менее, для всех составов, наполненных аморфным углеродом, имеет место снижение стойкости при увеличении количества ВОХП (поведения, подобного поведению модели (4.25), не наблюдается). Введение ВОХП в ЭК, наполняемые аморфным углеродом, целесообразно в количествах, не превышающих 5 % по объему.

Следует также отметить, что слабая коррелированность отдельных зависимостей водопоглощения, водо- и химической стойкости может носить методический характер; она частично связана с различием порядков оценок s^2 стандартного отклонения *прироста массы* и *изменения прочности*

при сжатии: для первой характеристики стандартная ошибка $\sqrt{\frac{s^2}{N}}$ более чем на порядок меньше даже для выборок небольшого объема N .

Выводы

1. Установлено, что среди ЭК, наполняемых диоксидом кремния и ВОХП, наименьшим водопоглощением характеризуются составы, модифицированные 4 % ПМФС. Введение 4 % ПМФС позволяет не только уменьшить абсолютное значение водопоглощения, но и снизить его коэффициент вариации.

2. Выявлено, что для ЭК с бинарным наполнителем аморфный углерод + ВОХП предпочтительной является модификация 2 % ФХУЖ, снижающая водопоглощение более чем в 2 раза по сравнению с контрольными составами аналогичной рецептуры.

3. Показано, что введение 4 % ФХУЖ в ЭК, наполняемые аморфным углеродом и ВОХП, смещает экстремум-максимум водостойкости во внутреннюю точку области; найденное расчетом по ЭС-модели экстремальное значение водостойкости составляет 0,93...0,98.

4. Использование 2 % ПМФС для модификации ЭК, наполняемого диоксидом кремния и ВОХП, целесообразно при условиях $v_f < 0,4$, $c_r < 0,1$. Выполнение этих условий позволяет получить материалы со средним значением расчетной кислотостойкости до 0,87. Модификация 2 % ФХУЖ позволяет вводить в состав ЭК ВОХП в количестве до 12 % по объему без существенного снижения кислотостойкости.

5. Установлено, что модификация составов, включающих аморфный углерод, 2 % ФХУЖ приводит к повышению среднего значения расчетной стойкости до 0,88.

6. Результаты исследования физико-механических (разд. 3) и эксплуатационных свойств ЭК свидетельствуют, что модификация ЭК с бинарным наполнителем SiO_2 +ВОХП ПМФС и аморфный углерод+ВОХП ФХУЖ при фиксированной степени наполнения позволяет повысить прочностные показатели материала, снизить водо- и массопоглощение, увеличить химическую стойкость. При фиксированных эксплуатационных показателях введение модификаторов позволяет увеличить степень наполнения, снизив таким образом стоимость материала.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННО-ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ

5.1. Проектирование составов ЭПР

Используемые при изготовлении ЭПР наполнители оказывают на композит многообразное влияние, а их введение преследует различные цели.

Известно [5], что для материалов органического происхождения характерна химическая деструкция, связанная с окислением («старением») материала и проявляющаяся в падении физико-механических показателей, возрастании проницаемости. Для полимерных защитных покрытий возможно отслаивание от подложки, приводящее к ускоренному разрушению подлежащего защите объекта.

С одной стороны, введение кислотостойких дисперсных фаз уменьшает объемное содержание полимера в КМ, что должно сопровождаться ростом защитных показателей. С другой стороны, возможное увеличение пористости и изменение ее характера сопровождается возрастанием проницаемости КМ (диффузия жидких и газообразных флюидов может преимущественно осуществляться по поверхности частиц наполнителя), что отрицательно сказывается на эксплуатационных показателях. В частности известно [53], что при использовании кварцсодержащих дисперсных фаз (без апретирования) имеет место увеличение коэффициента диффузии и снижение химической стойкости материала; отрицательное влияние на свойства возрастает с увеличением дисперсности.

Отмечено [14], что ЭПР в целом обладает достаточно универсальной химической стойкостью; на химическую стойкость существенное влияние оказывает природа дисперсных фаз, однако применение стойких дисперсных фаз еще недостаточно для получения материала с высоким химическим сопротивлением. Решающим фактором является получение плотной структуры органоминерального конгломерата.

Известен метод увеличения стойкости и долговечности ПКМ, получивший название *метода позитивной коррозии* [47]. Суть метода состоит во введении в композицию специальных наполнителей и модифицирующих добавок, способных химически связывать компоненты проникающей агрессивной среды с переводом их в нерастворимое состояние и коагуляцией структуры материала, что сопровождается уменьшением коэффициента диффузии. К сожалению, для азотнокислых сред указанный метод неэффективен – на большинство соединений данные среды оказывают деструктивное воздействие с образованием растворимых продуктов. Как следствие, *общим требованием к наполнителям коррозионно-защитных ЭПР является стойкость к воздействию азотной кислоты и оксидов азота.*

Весьма доступный наполнитель, использованный в настоящей работе – кварцевый песок – инертен по отношению к указанным агентам, однако отличается гидрофильностью. Поэтому в отсутствии модифицирующих добавок можно прогнозировать рост водопоглощения (как возрастание расчетного асимптотического водопоглощения δM_{∞} , так и связанное с изменением характера порового пространства снижение расчетного времени $T_{1/2}$ половинного насыщения), снижение водо- и химической стойкости. Известно также [14], что ЭПР по сравнению с ЭК, отличаясь повышенным значением прочности при сжатии, могут иметь пониженные значения пределов прочности при изгибе и разрыве, меньшее сопротивление ударным нагрузкам, большую истираемость.

Применение модифицирующих добавок – ПМФС и ФХУЖ – имеет целью устранение возможных негативных эффектов, связанных с введением гидрофильного наполнителя. Прогнозируемый положительный эффект влияния ПМФС связан с возможной его адсорбцией на частицах диоксида кремния и блокировкой силанольных групп, являющихся донорами водорода и причиной наличия трудно устранимого гидроксильного покрова; положительный эффект влияния ФХУЖ связан с участием фторсодержащих жидкостей в реакции полиприсоединения, сопровождающимся образованием дополнительных поперечных связей [47].

5.1.1. Компаунды, наполнители и модифицирующие добавки

Положительной чертой последовательной оптимизации является уменьшение числа действующих переменных на всех структурных уровнях; при этом приоритетная цель оптимизации может изменяться в зависимости от сравнительной эффективности действия того или иного фактора на уровне микро- или макроструктуры. В частности отмечается [48], что для КМ, предназначенных для защиты от ионизирующих излучений, на структурном уровне эпоксидного компаунда отсутствуют факторы, позволяющие в широких пределах контролировать среднюю плотность и связанные с ней защитные свойства; оптимизация функциональных свойств таких КМ возможна только на уровне макроструктуры.

В случае ЭПР, предназначенных для защиты от воздействия азотной кислоты и оксидов азота, требуемые функциональные свойства могут быть достигнуты на любом из уровней – ЭК допускают применение в качестве самостоятельного материала при изготовлении защитных покрытий. Приоритетными целями введения наполнителя являются:

- повышение отдельных физико-механических показателей (модуль упругости, модуль деформации);
- повышение технологичности композиций, снижение сложности выполнения футеровок из ЭПР;

– снижение стоимости материала за счет уменьшения объемной доли полимерного вяжущего.

Известны положения статистической теории прочности, в рамках которых находит объяснение снижение прочностных показателей КМ при введении грубодисперсных фаз. Увеличение размеров зерен заполнителя сопровождается увеличением вероятности появления в них микротрещин и неоднородностей, являющихся очагами разрушения. Известно также, что зерна крупного заполнителя работают под нагрузкой не только на сжатие, но и на растяжение, в то же время предел прочности при растяжении для большинства используемых при изготовлении КМ грубодисперсных фаз существенно ниже. Поэтому, исходя из задачи создания КМ с требуемыми физико-механическими свойствами, целесообразным представляется ограничение числа фракций заполнителя, а также использование заполнителя с частицами сравнительно небольших размеров. В настоящей работе при изготовлении ЭПР была использована *единственная фракция мелкого заполнителя*. Подобные КМ часто называют *полимеррастворами* [48].

Приведенные в гл. 3 и 4 результаты исследований эпоксидных компаундов, модифицированных ПМФС и ФХУЖ, позволили определить диапазоны варьирования рецептурных факторов, соответствующие области наиболее выраженных структурных трансформаций ЭПР. Были исследованы свойства двух серий ЭПР, отличающихся видом тонкодисперсного наполнителя и модификатора.

Составы серии 1 изготовлены на основе модифицированного ПМФС компаунда, наполняемого молотым кварцевым песком. В серии 2 в качестве наполнителя использован аморфный углерод,

Известно большое число способов проектирования состава КМ, основанных на различных математических моделях [18]. В основе расчетных схем проектирования состава КМ обычно находится приоритетный критерий оптимизации, обусловленный целью исследования. Так, в [23] расчет состава материала в качестве исходного пункта включал заданную плотность материала.

Свойства ЭПР, предназначенных для защиты от коррозии, находятся в непосредственной связи с реологическими свойствами композиции, определяющими качество ее укладки. Последнее можно количественно охарактеризовать коэффициентом разуплотнения

$$\Pi_{\Sigma} = 1 - \frac{V}{V_{\Sigma}} = 1 - \frac{1}{V_{\Sigma}} \sum_i V_i, \quad (5.1)$$

где V – расчетный объем композиции; V_{Σ} – достигнутый при укладке объем (*композиции*, но не ЭПР; на величину последнего могут оказывать влияние реакции, протекающие при отверждении); V_i – объемы индивидуальных составляющих.

Выбор факторов, подлежащих варьированию, должен отражать указанную связь. Поэтому представляется целесообразным включить в число входных переменных:

- объемную степень наполнения ЭК, использованного при изготовлении ЭПР;
- концентрацию модифицирующей добавки в ЭК;
- коэффициент раздвижки зерен заполнителя:

$$\alpha = \frac{V_c}{V_{\text{пуст}}}, \quad (5.2)$$

где V_c – объем компаунда; $V_{\text{пуст}}$ – объем межзернового пространства заполнителя, определяемый соотношением его истинной ρ_{cf} и насыпной γ_{cf} плотностей:

$$V_{\text{пуст}} = V_{cf} \frac{\Pi}{1 - \Pi} = V_{cf} \left(\frac{\rho_{cf}}{\gamma_{cf}} - 1 \right), \quad (5.3)$$

где V_{cf} – объем заполнителя; Π – его пустотность.

5.1.2. Составы композиций

Алгоритм нахождения рецептуры ЭПР включает:

1. Назначение объема композиции V и коэффициента раздвижки α .
2. Нахождение объема заполнителя

$$V_{cf} = \frac{V}{1 + \alpha \left(\frac{\rho_{cf}}{\gamma_{cf}} - 1 \right)}. \quad (5.4)$$

3. Нахождение массы заполнителя

$$M_{cf} = \rho_{cf} V_{cf}.$$

4. Нахождение объема компаунда

$$V_c = V - V_{cf} = V \frac{\alpha(\rho_{cf} - \gamma_{cf})}{\gamma_{cf} + \alpha(\rho_{cf} - \gamma_{cf})}. \quad (5.5)$$

5. Нахождение рецептуры компаунда:

$$V_f = V_c v_f, \quad (5.6)$$

$$V_b = c_r V_f, \quad (5.7)$$

$$V_p = (1 - c_r)V_f, \quad (5.8)$$

$$V_m = V_c(1 - v_f), \quad (5.9)$$

$$M_b = V_b\rho_b, \quad (5.10)$$

$$M_b = V_b\rho_b, \quad (5.11)$$

$$M_p = V_p\rho_p, \quad (5.12)$$

$$m_r = V_m \left(\frac{1}{\rho_r} + \frac{\omega_a}{\rho_a} + \frac{\omega_h}{\rho_h} \right)^{-1}, \quad (5.13)$$

$$m_a = \omega_a m_r, \quad (5.14)$$

$$m_h = \omega_h m_r, \quad (5.15)$$

где V_f – объем тонкодисперсной фазы (бинарный наполнитель $\text{SiO}_2 + \text{ВОХП}$ или аморфный углерод + ВОХП); v_f – объемная доля тонкодисперсной фазы; V_b – объем ВОХП ; ρ_b – плотность ВОХП ; c_r – коэффициент армирования; V_p – объем SiO_2 или аморфного углерода; ρ_p – плотность SiO_2 или аморфного углерода; V_m – объем матричного материала; M_b – масса ВОХП ; M_p – масса SiO_2 или аморфного углерода; m_r – масса смолы; ρ_r – плотность смолы; ρ_a – плотность модификатора; ρ_h – плотность сшивающего агента; ω_a – массовая доля модификатора по отношению к матричному материалу; ω_h – массовая доля сшивающего агента; m_a – масса модификатора; m_h – масса сшивающего агента.

Для каждой из серий базовые составы A , B и C – вершины концентрационного треугольника (рис. 5.1) – соответствуют:

– состав A : максимальному содержанию дисперсных фаз (высоконаполненный компаунд, минимальный коэффициент раздвижки зерен наполнителя) при минимальной концентрации модификатора;

– состав B : максимальной концентрации модификатора в ЭПР с высоким содержанием наполнителя, но на основе малонаполненного компаунда;

– состав C : максимальному значению коэффициента раздвижки (наименьшему содержанию наполнителя) при минимальной содержании тонкодисперсной фазы и модификатора.

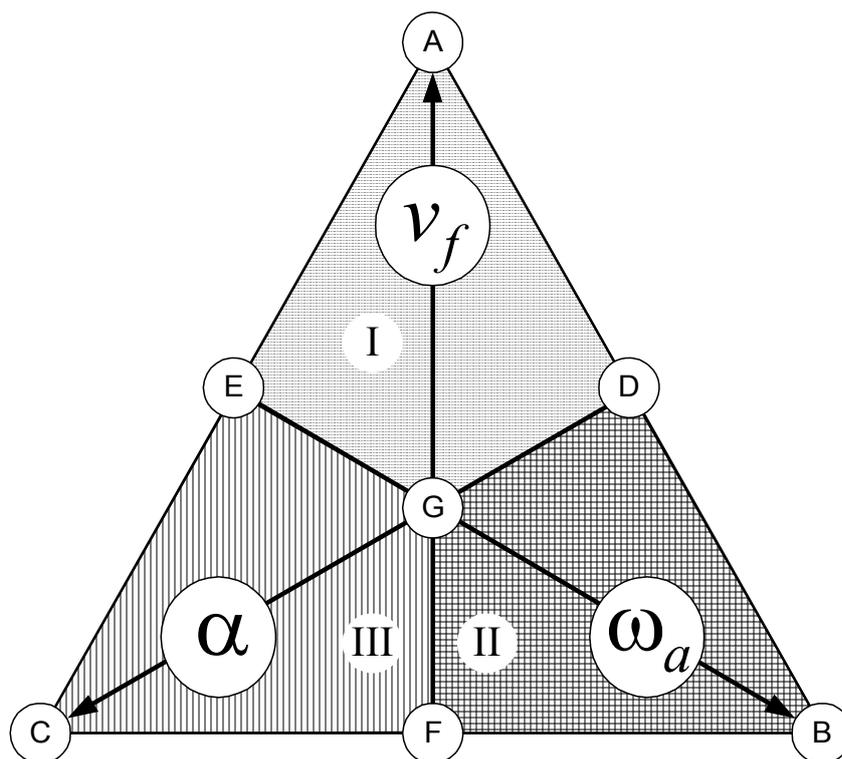


Рис. 5.1. Действующие переменные: экспериментальное исследование свойств ЭПР AEGD (I) – область ЭПР с пониженным содержанием матричного материала и промежуточными значениями концентраций модификатора; DGFB (II) – область ЭПР с промежуточными значениями содержания дисперсных фаз и повышенным содержанием модификатора; ECFG (III) – область ЭПР с высоким содержанием матричного материала, и промежуточными значениями концентраций модификатора.

Значения действующих переменных для составов серий 1 и 2 приведены в табл.5.1. и 5.2.

Т а б л и ц а 5.1

План эксперимента по исследованию свойств ЭПР на основе ЭК, наполняемого SiO₂ и BOXII, модификатор – ПМФС

Состав	Значения действующих переменных		
	v_f	$\omega_a, \%$	α
<i>A</i>	0,5	2	1,1
<i>B</i>	0,2	5	1,1
<i>C</i>	0,2	2	2
<i>D</i>	0,35	3,5	1,1
<i>E</i>	0,35	2	1,55
<i>F</i>	0,2	3,5	1,55
<i>G</i>	0,3	3	1,4

Таблица 5.2

План эксперимента по исследованию свойств ЭПР на основе ЭК, наполняемого аморфным углеродом и ВОХП, модификатор – ФХУЖ

Состав	Значения действующих переменных		
	v_f	$\omega_a, \%$	α
<i>A</i>	0,18	2	1,1
<i>B</i>	0,06	5	1,1
<i>C</i>	0,06	2	2
<i>D</i>	0,12	3,5	1,1
<i>E</i>	0,12	2	1,55
<i>F</i>	0,06	3,5	1,55
<i>G</i>	0,10	3	1,4

Для всех составов серии 1 коэффициент армирования был фиксирован на уровне $c_r = 0,1$ (это соответствует изменению объемной доли ВОХП в компаунде от 2 % до 4 %). Для серии 2 коэффициент армирования также не подвергался варьированию и составлял $c_r = 0,33$ (что соответствует изменению объемной доли ВОХП от 2 % до 6 %).

Для серии 1 (см. табл. 5.1) значения безразмерных рецептурных переменных связаны со значениями объемной степени наполнения компаунда, концентрацией модификатора и коэффициентом раздвижки соотношениями:

$$b_1 = \frac{v_f - 0,2}{0,3}, \quad b_2 = \frac{\omega_a - 2}{3}, \quad b_3 = \frac{\alpha - 1,1}{0,9}. \quad (5.16)$$

Для серии 2 (см. табл. 5.2) данные зависимости имеют вид:

$$b_1 = \frac{v_f - 0,06}{0,12}, \quad b_2 = \frac{\omega_a - 2}{3}, \quad b_3 = \frac{\alpha - 1,1}{0,9}. \quad (5.17)$$

5.1.3. Технология приготовления композиций

В целом технология приготовления композиций для ЭПР совпадает с технологией приготовления композиций для ЭК (гл. 4). Нагретый до температуры 50...55 °С наполнитель вместе с другими дисперсными фазами вводился в нагретую до температуры 45...50 °С дисперсионную среду (смола, сшивающий агент и модификатор). Для исключения термokatалитического разгона при изготовлении образцов-кубов состава С температура дисперсионной среды была понижена до 40...45 °С. Время перемешивания по сравнению с ЭК увеличено до 4...6 мин, жизнеспособность композиций составляет около 10 мин.

Составы G, C, F серии 2 и состав C серии 1 заливались в предварительно нагретые до температуры 50...55 °С формы. Остальные составы укладывались шпателем и уплотнялись давлением 10...50 кПа.

Были изготовлены образцы-балочки размера 0,01×0,01×0,05 м (исследование пределов прочности) и образцы-кубы размера 0,02×0,02×0,02 м (исследование сопротивления удару, водопоглощения, водо- и химической стойкости). Отверждение производилось в течение 2 ч при температуре 30 °С. После извлечения из форм образцы подвергались тепловой обработке при температуре 80 °С в течение 4 ч.

5.2. Исследование физико-механических свойств ЭПР

Физико-механические свойства ЭПР являются структурно-чувствительными – отражают изменение структуры материала и возможные нарушения его однородности [36]. Несмотря на то, что при разработке ЭПР функционального назначения физико-механические свойства не являются основными показателями пригодности материала, они тем не менее остаются одними из основных подлежащих оптимизации.

5.2.1. Предел прочности при сжатии

По результатам эксперимента построены зависимости предела прочности при сжатии от рецептурных факторов:

– для серии 1:

$$R_c = 109 + 93b_1 + 113b_2 + 84b_1b_2 - 24,6b_1b_3 + 15,2b_2b_3 + 794b_1b_2b_3; \quad (5.18)$$

– для серии 2:

$$R_c = 97,3 + 101b_1 + 114b_2 + 46,6b_1b_2 + 35,9b_1b_3 + 28,8b_2b_3 - 90,6b_1b_2b_3. \quad (5.19)$$

Линии равной прочности показаны на рис. 5.2 и 5.3. Абсолютное изменение прочности при сжатии при переходе от компаунда к ЭПР на основе данного компаунда показано на рис. 5.4 и 5.5.

Для составов серии 1 максимальное значение прочности при сжатии достигается вблизи центра исследованной факторной области. В точке максимума $b_3 = 0,29$, что соответствует коэффициенту раздвижки $\alpha = 1,3$. Таким образом, на основе модифицированного ПМФС компаунда с бинарным наполнителем «молотый кварцевый песок+ВОХП» при концентрации модификатора от 3 до 4 % возможно получение высоконаполненных ЭПР, обладающих пределом прочности при сжатии до 135...140 МПа.

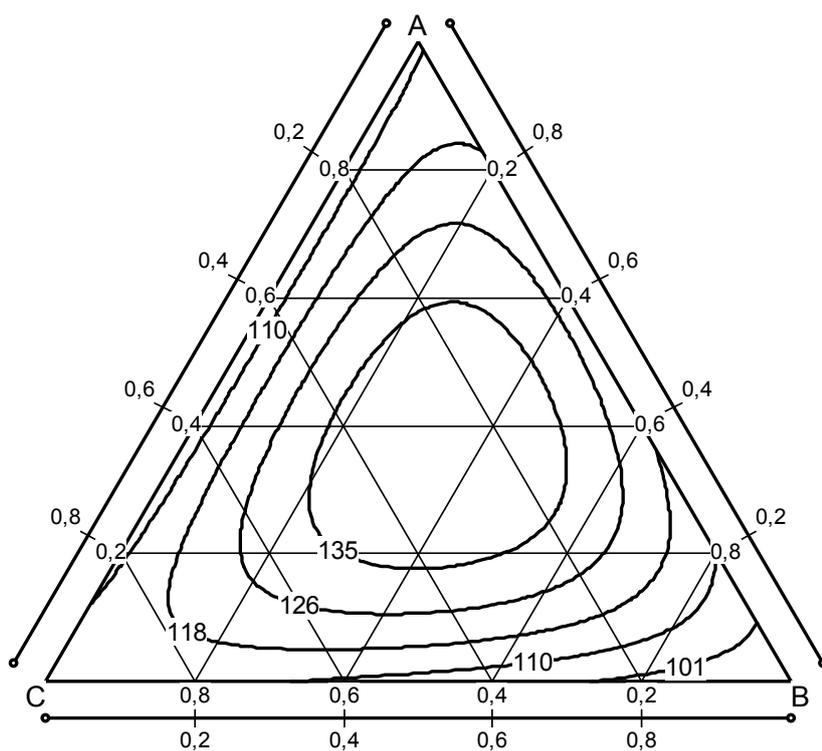


Рис. 5.2. Линии равной прочности при сжатии ЭПР серии 1

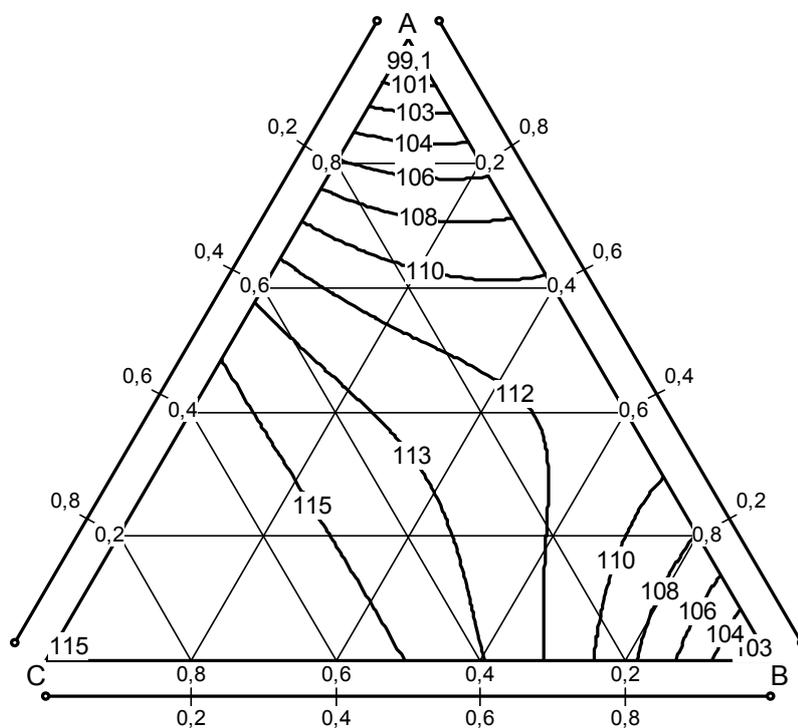


Рис. 5.3. Линии равной прочности при сжатии ЭПР серии 2

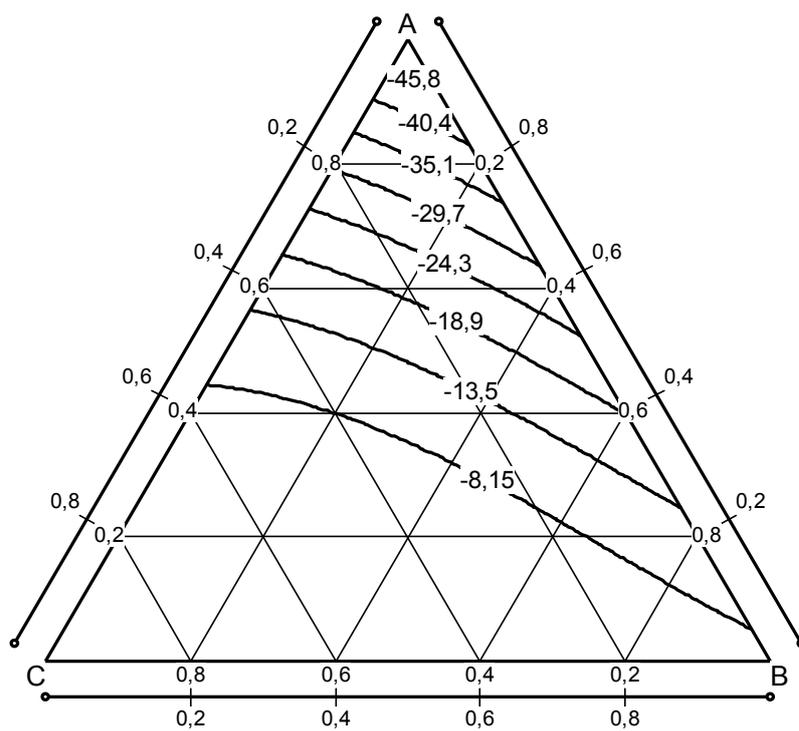


Рис. 5.4. Линии равного абсолютного разупрочнения ЭПР серии 1

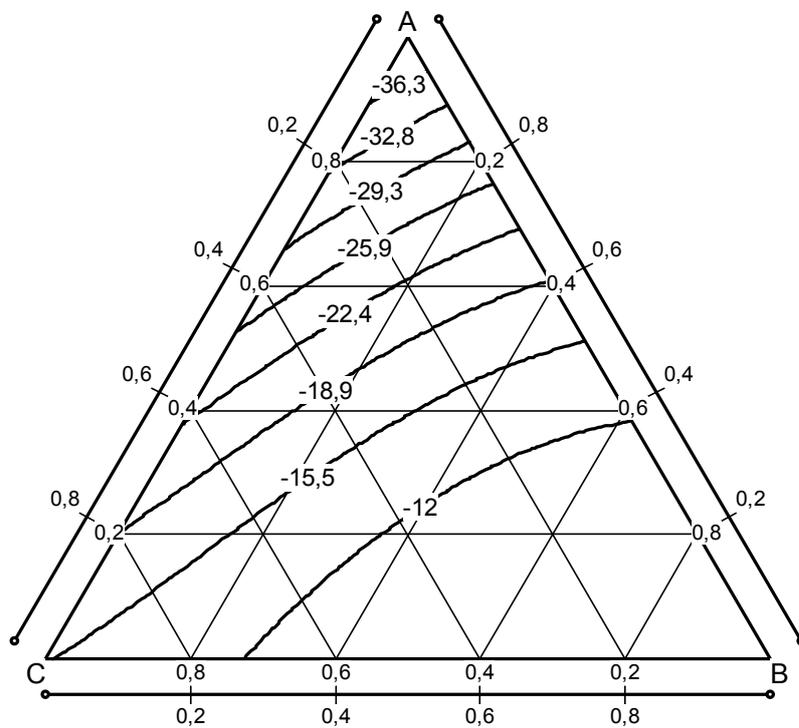


Рис.5.5. Линии равного абсолютного разупрочнения ЭПР серии 2

В то же время вид линий равного абсолютного разупрочнения для серии 1 (рис. 5.4) свидетельствует, что с увеличением содержания заполнителя имеет место монотонное снижение прочности при сжатии. Однако существенный положительный наклон линий $R_c - R_{c,c} = \text{const}$ равного абсолютного разупрочнения к линиям равного коэффициента раздвижки (параллельны стороне АВ) указывает на возможность компенсации разупрочнения при введении заполнителя за счет повышения концентрации модификатора (в сравнении с концентрацией, оптимальной с точки зрения прочности компаунда).

Для линий равного разупрочнения ЭПР на основе компаунда с наполнителем «аморфный углерод+ВОХП» имеет место дальнейшее увеличение угла наклона линий $R_c - R_{c,c} = \text{const}$ к линиям $\alpha = \text{const}$. Приближение угла к $\frac{\pi}{2}$ свидетельствует, что в исследованной факторной области прочность при сжатии определяется преимущественно коэффициентом раздвижки (содержанием заполнителя) и слабо зависит от концентрации ФХУЖ. Поэтому с точки зрения оптимальности по прочности при сжатии ЭПР на основе модифицированного ПМФС компаунда оказывается предпочтительным; на это указывают также и меньшие для серии 2 значения прочности (рис. 5.3).

5.2.2. Предел прочности на растяжение при изгибе

Экспериментально-статистические зависимости предела прочности на растяжение при изгибе от рецептурных факторов имеют вид:

– для серии 1:

$$R_b = 16,2 + 16,8b_1 + 28,4b_2 + 3,54b_1b_2 + 3b_1b_3 - 10,2b_2b_3 + 55,1b_1b_2b_3; \quad (5.20)$$

– для серии 2:

$$R_b = 15,4 + 25,2b_1 + 28,6b_2 + 8,64b_1b_2 + 5,88b_1b_3 - 3,92b_2b_3 - 20,5b_1b_2b_3. \quad (5.21)$$

Линии равной прочности показаны на рис. 5.6 и 5.7. Абсолютное изменение прочности на растяжение при изгибе при переходе от компаунда к ЭПР на основе данного компаунда показано на рис. 5.8 и 5.9.

Диапазоны изменения прочности на растяжение при изгибе для исследованных ЭПР практически совпадают (16,3...25,9 МПа для ЭПР с наполнителем SiO₂+ВОХП, 16,4...25,1 МПа для ЭПР с наполнителем аморфный углерод+ВОХП). В то же время характер изменения прочности при смене вида тонкодисперсного наполнителя также изменяется. Для серии 1 (рис. 5.6) и области $v_f > 0,25$, $\alpha < 1,3$ с высоким содержанием заполнителя и тонкодисперсной фазы линии равной прочности практически параллельны линиям $\alpha = \text{const}$ – прочность при изгибе в зависимости только от содержания заполнителя. Влияние модификатора выражено для составов с $0,2 < v_f < 0,25$;

для этих ЭПР при $\alpha > 1,6$ линии $R_b = \text{const}$ образуют с линиями $\omega_a = \text{const}$ малые углы: прочность зависит в основном от концентрации модификатора, но не от содержания дисперсных фаз.

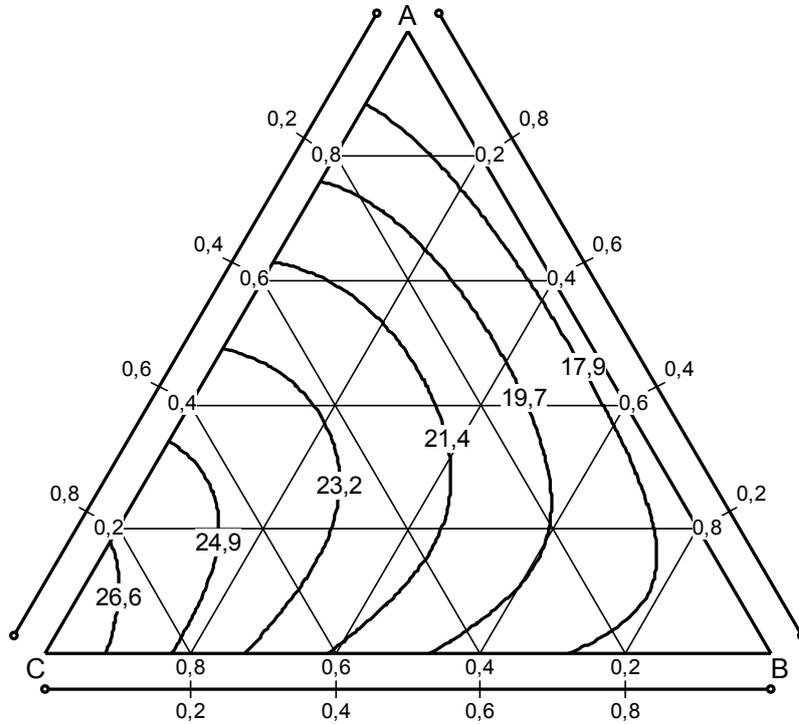


Рис. 5.6. Линии равной прочности на растяжение при изгибе ЭПР серии 1

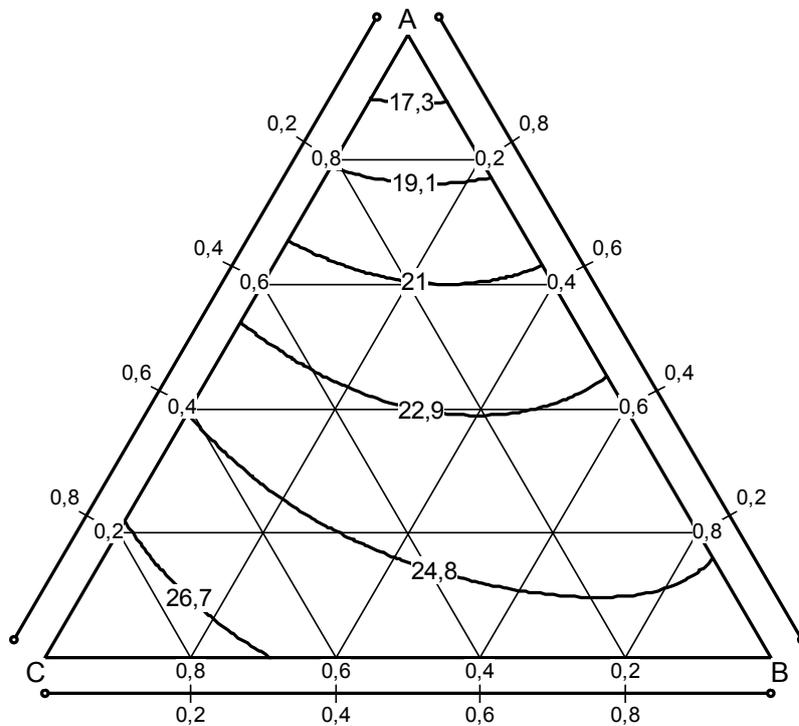


Рис. 5.7. Линии равной прочности на растяжение при изгибе ЭПР серии 2

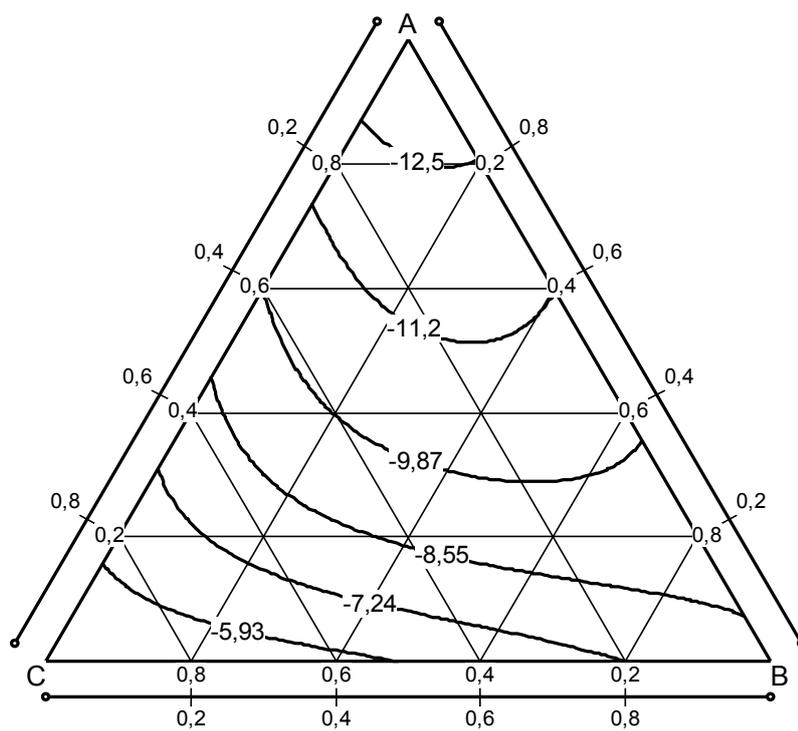


Рис. 5.8. Линии равного абсолютного разупрочнения ЭПР серии 1

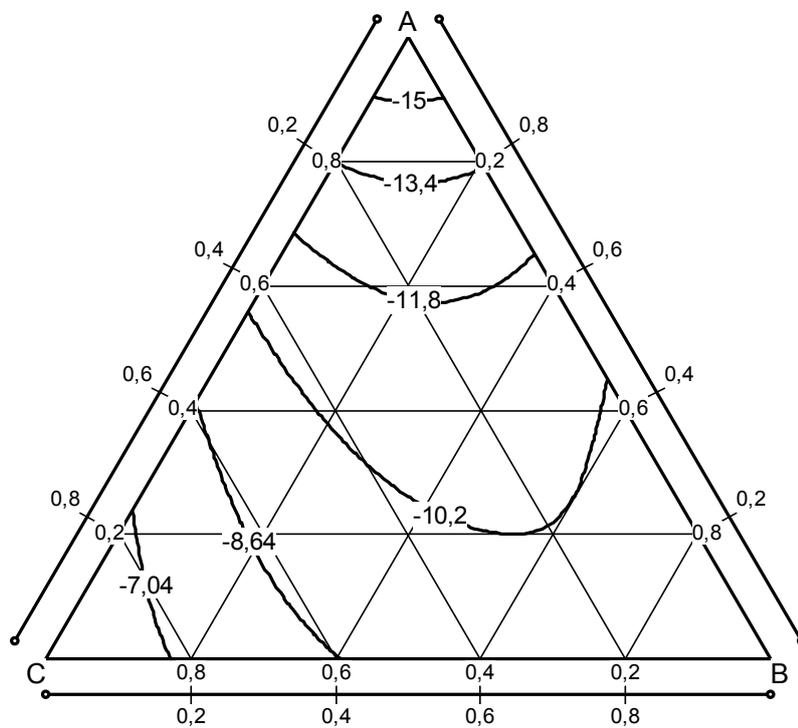


Рис. 5.9. Линии равного абсолютного разупрочнения ЭПР серии 2

Для ЭПР серии 2 (рис. 5.7) влияние модификатора выражено во всей исследованной области за исключением диапазона $2\% < \omega_a < 3\%$. В этом диапазоне линии $R_b = \text{const}$ практически ортогональны линиям $\omega_a = \text{const}$: малые количества ФХУЖ не оказывают существенного влияния на прочность при изгибе. Введение большого количества заполнителя (область $\alpha < 1,3$) ослабляет его влияние на прочность ЭПР серии 2 (рис. 5.7), однако из рис. 5.9 следует сохранение отрицательного влияния заполнителя на исследуемый показатель – разупрочнение при переходе от состава F к составу В составляет около 2 МПа.

Для каждой из серий максимальная прочность на растяжение при изгибе достигается на границе – в точке С, соответствующей минимальному содержанию заполнителя. Исследованные ЭПР, предназначенные для защиты от коррозии, не являются оптимальными с точки зрения высокой прочности на растяжение при изгибе (максимум прочности при сжатии для серии 1 (рис. 5.2) достигается во внутренней точке).

5.2.3. Сопротивление удару

Регрессионные зависимости сопротивления ударным нагрузкам для исследованным ЭПР:

– для серии 1, МДж/м³:

$$R_r = 35,2 + 85,1b_1 + 80,8b_2 + 1,74b_1b_2 - 4,14b_1b_3 + 18b_2b_3 - 67,1b_1b_2b_3; \quad (5.22)$$

– для серии 2, МДж/м³:

$$R_r = 41,2 + 86,9b_1 + 73b_2 + 33,9b_1b_2 - 25,1b_1b_3 + 56,4b_2b_3 + 398b_1b_2b_3. \quad (5.23)$$

Линии равного сопротивления удару показаны на рис. 5.10 и 5.11. Для нахождения абсолютного изменения сопротивления удару при переходе от компаунда к ЭПР на основе данного компаунда были изготовлены и исследованы образцы ЭК размеров 0,02×0,02×0,02 м (расчет состава ЭК выполнен в соответствии с (5.6)... (5.15), технология приготовления композиций изложена в разд. 3). Линии равного абсолютного изменения приведены на рис. 5.12 и 5.13.

Для серии 1 сопротивление удару преимущественно зависит от объемной доли тонкодисперсной фазы: линии $R_r = \text{const}$ в области высокого наполнения составляют малые углы с линиями $v_f = \text{const}$ (рис. 5.10). Независимо от концентрации ПМФС введение этого модификатора оказывает положительное влияние на сопротивление удару; аналогичное влияние оказывает увеличение коэффициента раздвижки.

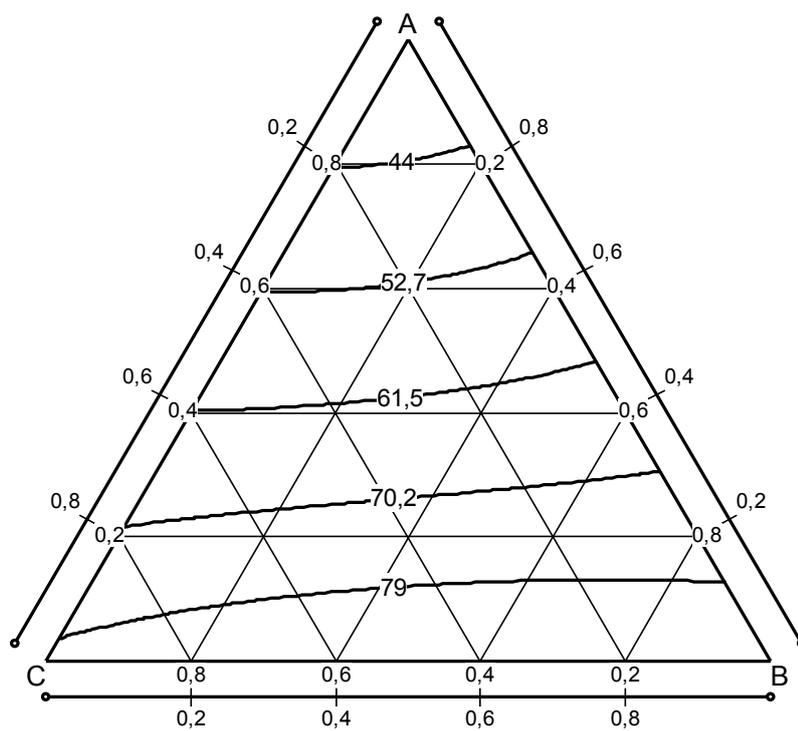


Рис. 5.10. Линии равного сопротивления удару ЭПР серии 1

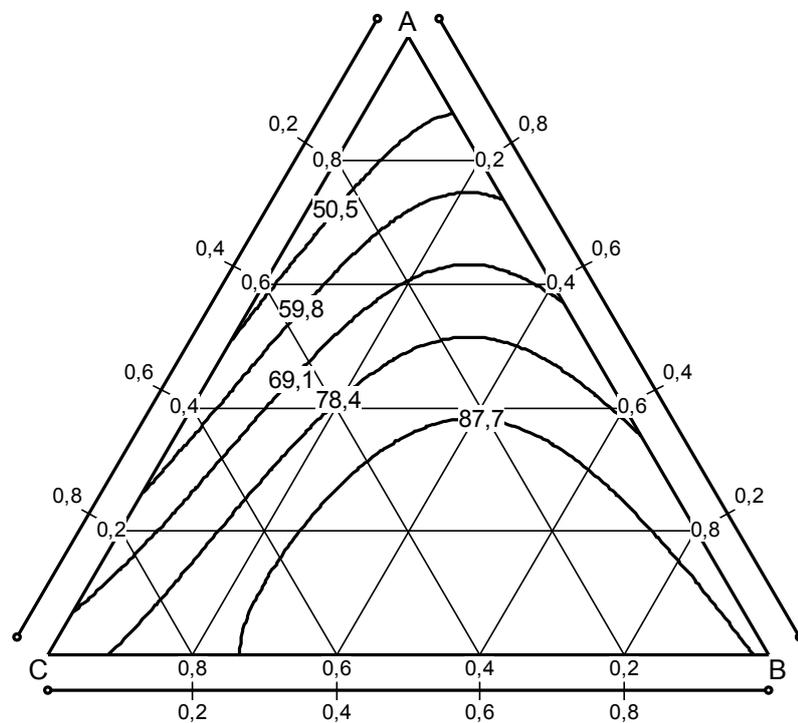


Рис. 5.11. Линии равного сопротивления удару ЭПР серии 2

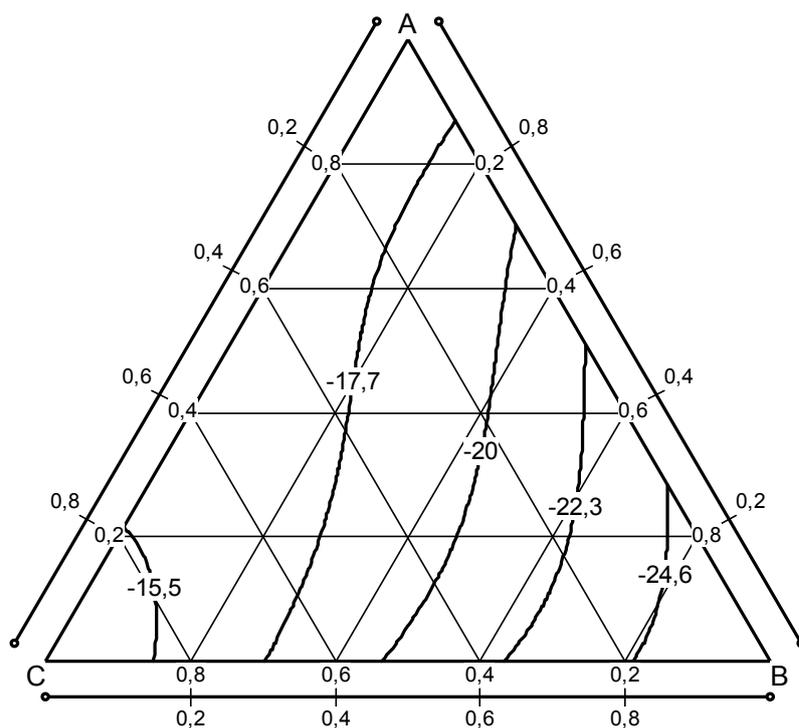


Рис. 5.12. Линии равного абсолютного разупрочнения ЭПР серии 1

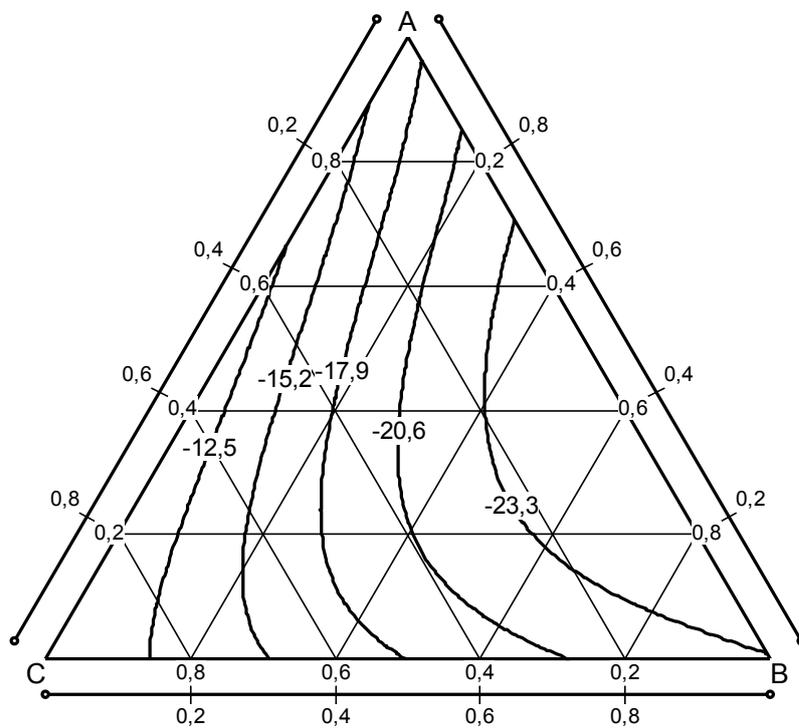


Рис. 5.13. Линии равного абсолютного разупрочнения ЭПР серии 2

Линия $R_r = 90 \text{ МДж/м}^3$ для ЭПР серии 1 охватывает большую часть области DGFB. Следовательно, при наполнении аморфным углеродом и ВОХП, использование ФХУЖ в качестве модификатора (концентрация $3,5\% < \omega_a < 5\%$) позволяет получить материал с высоким сопротивлением удару при значительном содержании наполнителя.

Анализ изменения сопротивления ударным нагрузкам упрощается при рассмотрении не только абсолютного, но и относительного изменения данного показателя при переходе от компаунда к ЭПР (рис. 5.14 и 5.15).

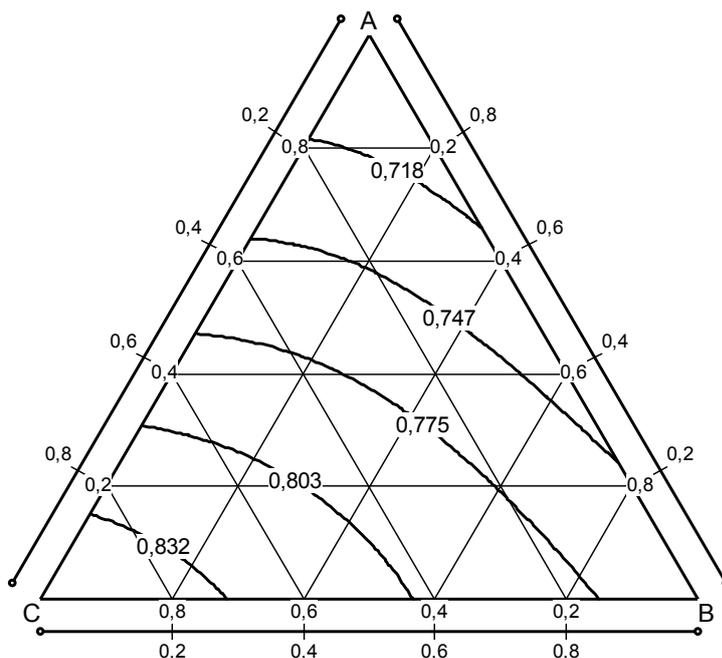


Рис. 5.14. Линии равного относительного разупрочнения ЭПР серии 1

Исходя из рис. 5.12. можно сделать вывод, что введение ПМФС оказывает отрицательное влияние на сопротивление удару. Однако вид линий относительного разупрочнения (рис. 5.14.) убедительно свидетельствует, что это не так: практически во всей области линии $R_r = \text{const}$ перпендикулярны линиям $\omega_a = \text{const}$. Сопротивление удару снижается при введении *заполнителя*, а не модификатора.

Характер изменения сопротивления удару для серии 2 (рис. 5.15) аналогичен; введение ФХУЖ компенсирует отрицательное влияние грубодисперсной фазы. Эффект от введения ФХУЖ наиболее выражен для области I, соответствующей высокому содержанию дисперсных фаз; это следует из меньших значений угла между линиями $R_r = \text{const}$ и $\omega_a = \text{const}$ области *AEGD*.

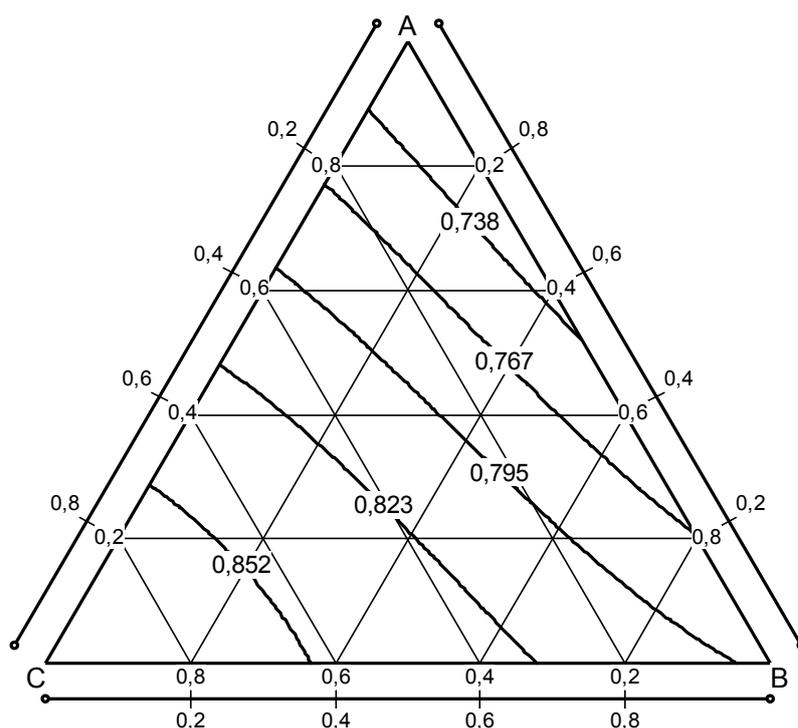


Рис. 5.15. Линии равного относительного разупрочнения ЭПР серии 2

Как и в случае показателя R_b , максимум сопротивления ударным нагрузкам достигается на границе: оптимизация по единственному параметру – сопротивлению ударным нагрузкам – в исследованной области не может быть выполнена.

5.3. Исследование зависимостей эксплуатационных свойств ЭПР от рецептурных факторов с применением экспериментально-статистических моделей

5.3.1. Разработка экспериментально-статистических моделей водопоглощения ЭПР

Найденные в результате обработки эмпирического материала экспериментально-статистические зависимости водопоглощения от рецептурных факторов имеют вид:

– для серии 1:

$$\delta M_{\infty} = 3,4 + 0,75b_1 + 0,54b_2 - 0,8b_1b_2 - 2,1b_1b_3 + 1,4b_2b_3 - 4,4b_1b_2b_3 \quad \% \quad (5.24)$$

– для серии 2:

$$\delta M_{\infty} = 3,24 + 1,2b_1 + 0,5b_2 - 3,8b_1b_2 - 3,2b_1b_3 - 1,2b_2b_3 - 0,4b_1b_2b_3 \quad \% \quad (5.25)$$

Линии равного асимптотического водопоглощения показаны на рис. 5.16 и 5.17. Линии равного абсолютного изменения водопоглощения

при переходе от компаунда к ЭПР на основе данного компаунда показаны на рис. 5.18 и 5.19.

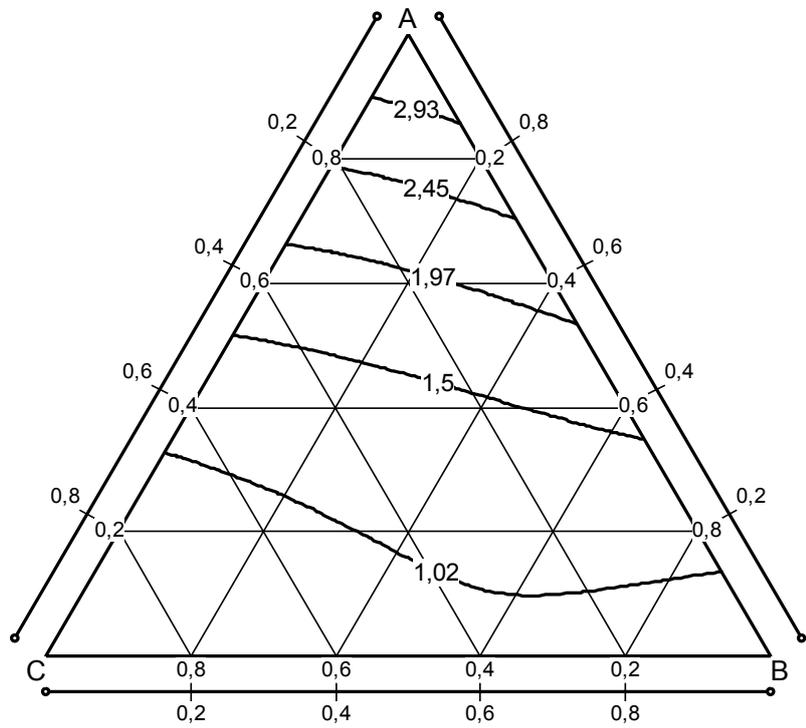


Рис. 5.16. Водопоглощение ЭПР серии 1

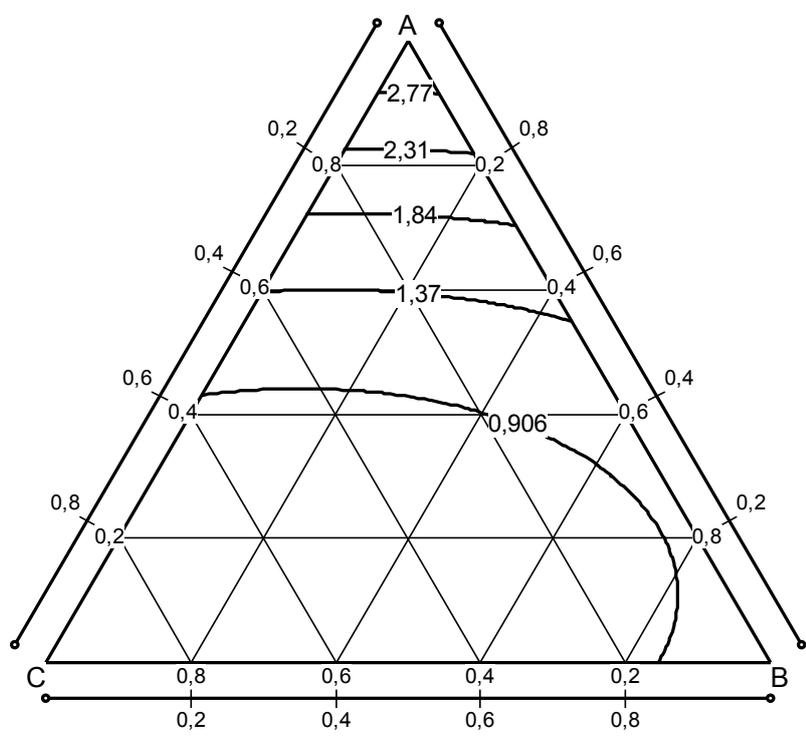


Рис. 5.17. Водопоглощение ЭПР серии 2

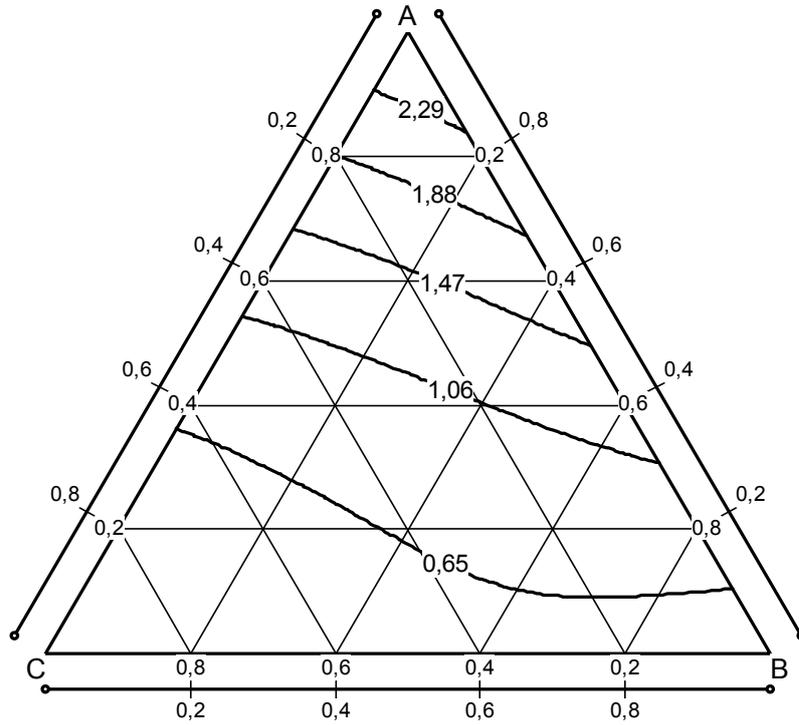


Рис. 5.18. Прирост водопоглощения при введении заполнителя, серия 1

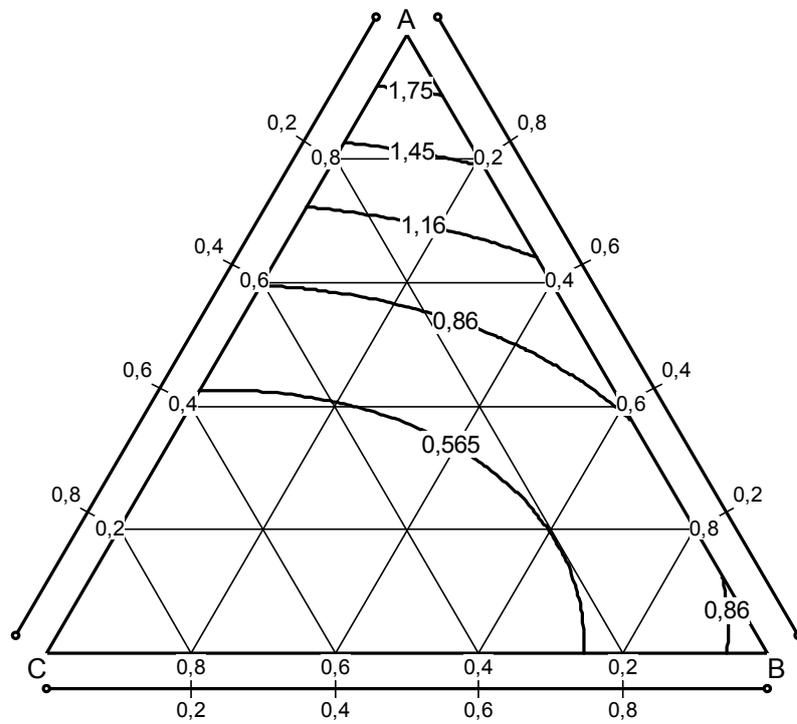


Рис. 5.19. Прирост водопоглощения при введении заполнителя, серия 2

В области I с высоким содержанием дисперсных фаз водопоглощение композита определяется преимущественно свойствами его микроструктуры (компаунда): линии $\delta M_\infty = \text{const}$ образуют малые углы с линиями равной объемной доли как бинарного наполнителя «SiO₂+ВОХП» (рис. 5.16), так и наполнителя «аморфный углерод+ВОХП» (рис. 5.17). При этом характер изменения водопоглощения для серий 1 и 2 совпадает – имеет место его возрастание вместе с увеличением объемной доли наполнителя в компаунде. При использовании гидрофильной тонкодисперсной фазы абсолютная величина водопоглощения в области I несколько выше, однако это различие несущественно (рис. 5.16 и 5.17, базовый состав А): при малой концентрации модификатора повышенные значения водопоглощения обусловлены влиянием заполнителя на свойства ЭПР.

Для ЭПР, в рецептуру которого входит аморфный углерод, условие $\delta M_\infty < 1\%$ определяет диапазон, распространяющийся не только на область III, но и на большую часть области II: использование бинарного наполнителя «аморфный углерод+ВОХП» и ФХУЖ как модификатора при прочих равных условиях предпочтительнее для получения материала с меньшим водопоглощением. Однако в целом влияние рецептуры компаунда на свойства ЭПР в областях II и III невелико. На это указывает подобие изолиний водопоглощения (рис. 5.16 и 5.17) и линий его равного абсолютного изменения при переходе от компаунда к ЭПР с компаундом той же рецептуры (5.18–5.19); таким образом, на водопоглощение ЭПР с малой объемной долей тонкодисперсной фазы (области DGFB и ECFG) доминирующее влияние оказывает коэффициент раздвижки зерен заполнителя.

Возрастание водопоглощения ЭПР при увеличении содержания заполнителя можно компенсировать модификацией ФХУЖ в количестве 4...5 %. На это указывает уменьшение угла между линиями $\delta M_\infty = \text{const}$ и $\omega_a = \text{const}$, который, оставаясь близким к $\pi/2$ для большей части области, уменьшается практически до нуля при переходе к базовому составу С (рис. 6.17), соответствующему рецептуре с 5 % ФХУЖ.

5.3.2. Влияние рецептурных факторов на водостойкость ЭПР

Экспериментально-статистические зависимости водостойкости от рецептурных факторов имеют вид:

– для серии 1:

$$K_{cr} = 0,78 + 0,89b_1 + 0,92b_2 - 0,04b_1b_2 + 0,09b_1b_3 - 0,34b_1b_2b_3; \quad (5.26)$$

– для серии 2:

$$K_{cr} = 0,82 + 0,86b_1 + 0,94b_2 - 0,03b_1b_3 - 0,13b_2b_3 + 0,79b_1b_2b_3. \quad (5.27)$$

Линии равной водостойкости показаны на рис. 5.20 и 5.21. Линии равного абсолютного изменения водостойкости при переходе от компаунда к ЭПР на основе данного компаунда показаны на рис. 5.22 и 5.23.

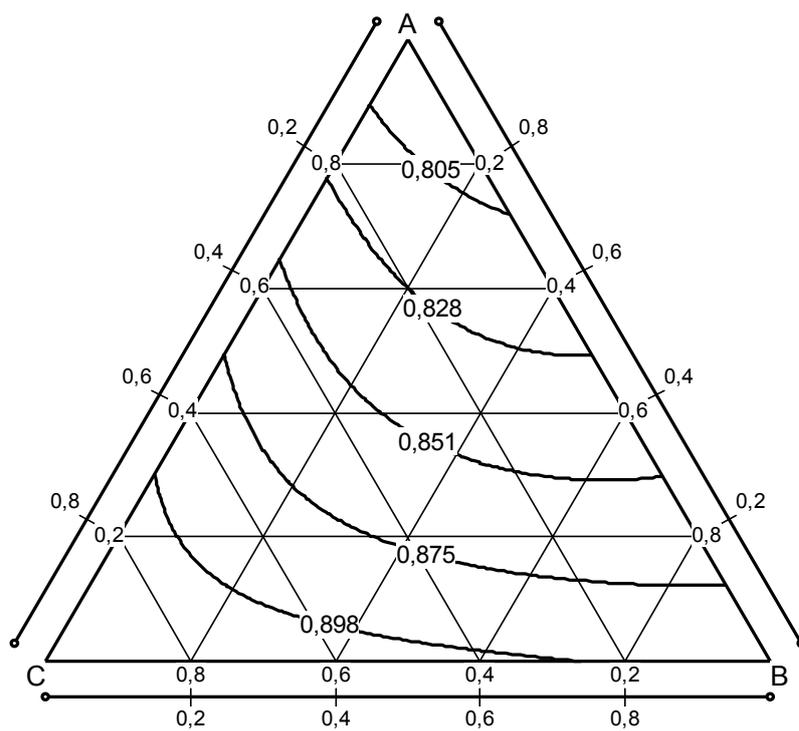


Рис. 5.20. Коэффициент водостойкости ЭПР серии 1

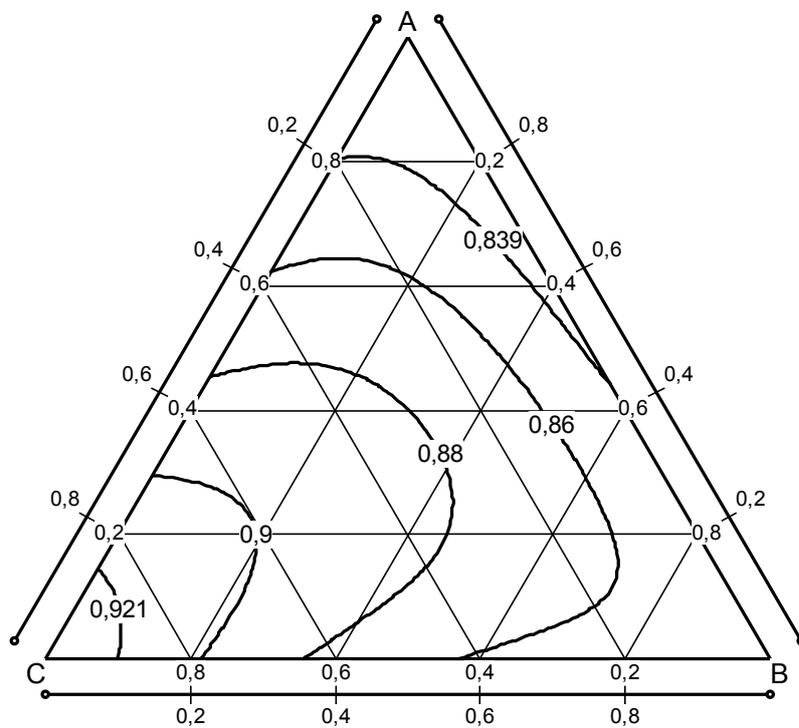


Рис.5.21. Коэффициент водостойкости ЭПР серии 2

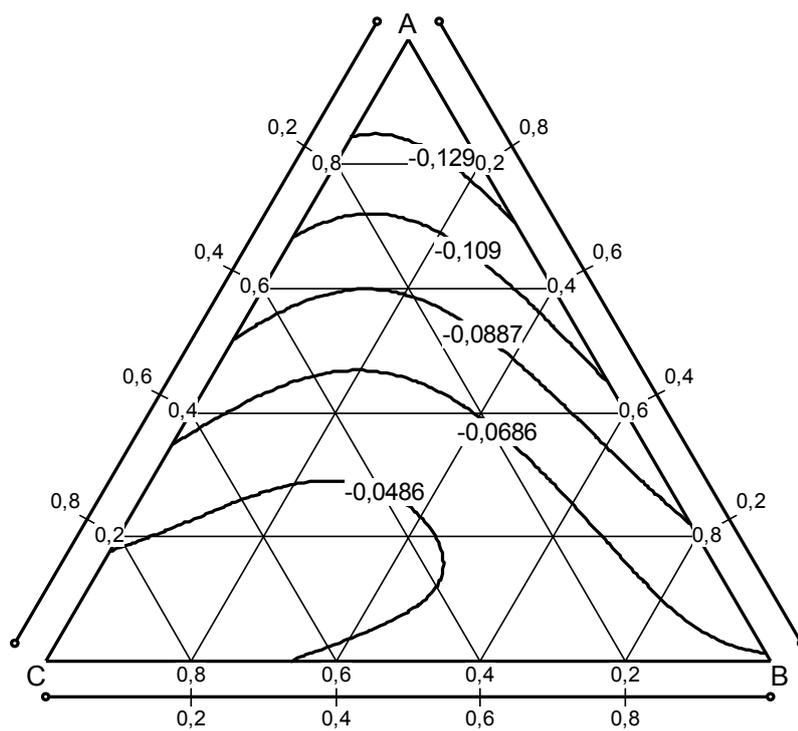


Рис. 5.22. Изменение водостойкости при введении заполнителя, серия 1

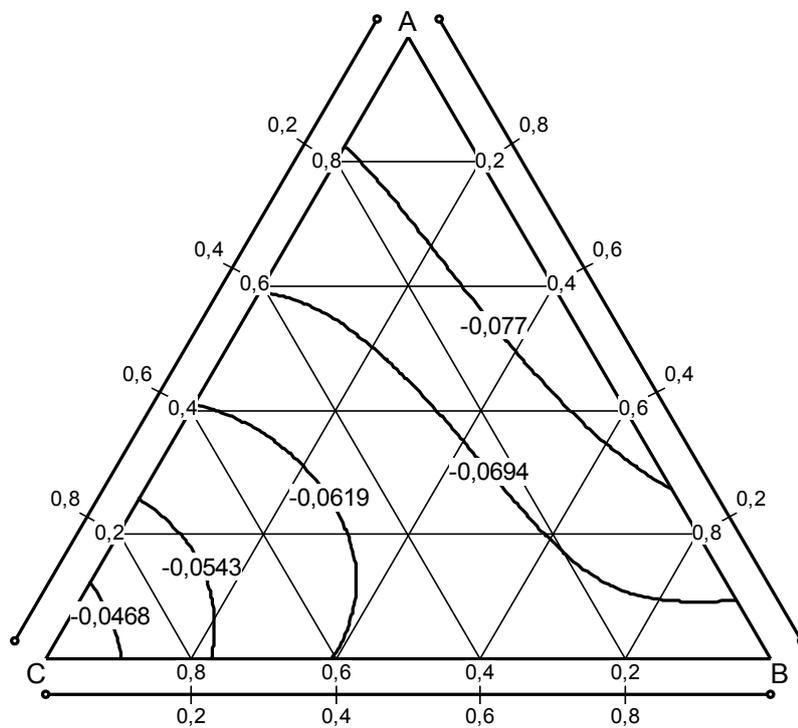


Рис. 5.23. Изменение водостойкости при введении заполнителя, серия 2

Полученные результаты указывают на большую водостойкость ЭПР с бинарным наполнителем «аморфный углерод+ФХУЖ»; среднее значение коэффициента стойкости для серии 2 выше примерно на 5 %. С другой стороны, введение наполнителя в большей степени сказывается на стойкости ЭПР именно этой серии: снижение стойкости при переходе от ЭК к ЭПР серии 1 близко к нулю для всей области III (рис. 5.22), в то время как для серии 2 стойкость состава G (центр области) снижена уже на 7 % (рис. 5.23).

Введение как ПМФС (ЭПР серии 1), так и ФХУЖ (серия 2) оказывает на водостойкость материала положительное влияние (на это указывают знаки коэффициентов при b_1 в моделях (5.26) и (5.27)); при этом в большей степени выражено влияние ФХУЖ. На последнее указывают как большая величина коэффициента при b_1 в модели (5.27), так и характер линий равного коэффициента стойкости. Для серии 2 в области II, соответствующей ЭПР с повышенным содержанием модификатора, линии $K_{cr} = \text{const}$ образуют с линиями $\omega_a = \text{const}$ существенно меньшие углы.

5.3.3. Стойкость ЭПР к воздействию водных растворов азотной кислоты

Экспериментально-статистические зависимости кислотостойкости от рецептурных факторов имеют вид:

– для серии 1:

$$K_{cr} = 0,76 + 0,7b_1 + 0,85b_2 + 0,19b_1b_2 + 0,13b_1b_3 - 0,18b_2b_3 - 0,08b_1b_2b_3; \quad (5.28)$$

– для серии 2:

$$K_{cr} = 0,75 + 0,79b_1 + 0,87b_2 + 0,08b_1b_2 + 0,1b_1b_3 - 0,69b_1b_2b_3. \quad (5.29)$$

Линии равной кислотостойкости показаны на рис. 5.24 и 5.25. Линии равного абсолютного изменения кислотостойкости при переходе от компаунда к ЭПР на основе данного компаунда показаны на рис. 5.26 и 5.27.

В серии 2 для составов с малой объемной долей тонкодисперсной фазы характерно слабое влияние модификатора на стойкость ЭПР (ортогональность линий $\omega_a = \text{const}$ линиям $K_{cr} = \text{const}$ вблизи границы **BC**, рис. 5.25).

Максимальное снижение кислотостойкости при переходе от ЭК к ЭПР, составляющее 6 %, для серии 2 наблюдается на линии, близкой к границе **AB**, соответствующей максимальному количеству наполнителя. Имеет место положительный эффект от введения ФХУЖ в ЭПР (рис. 5.25, переход от состава **A** к составу **B**), однако этот эффект можно считать связанным с изменением свойств компаунда, а не ЭПР (снижение стойкости при переходе от ЭК к ЭПР на линии **AB** сохраняет приблизительно постоянное значение, равное 5...6 %).

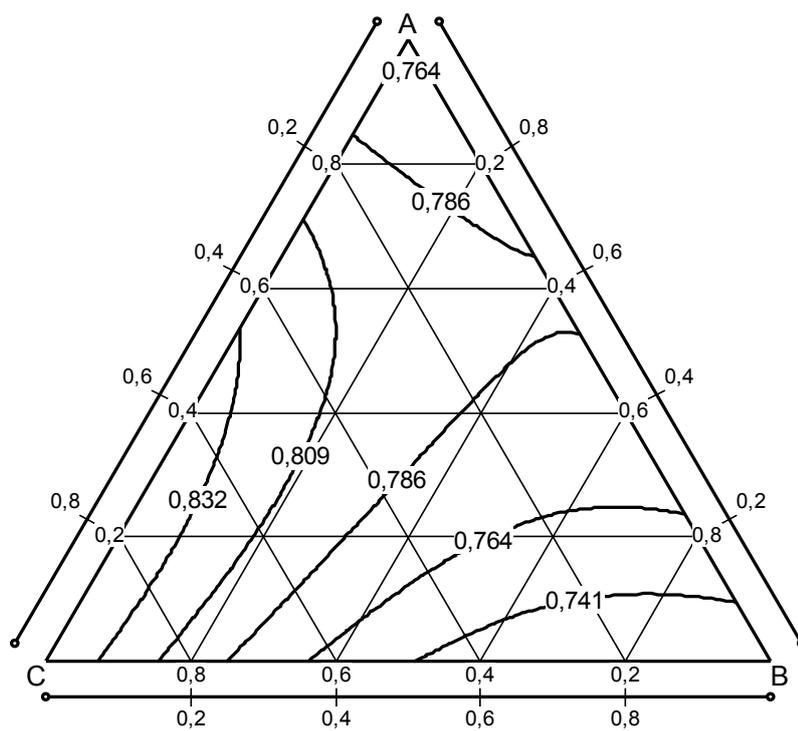


Рис. 5.24. Кислотостойкость ЭПР серии 1

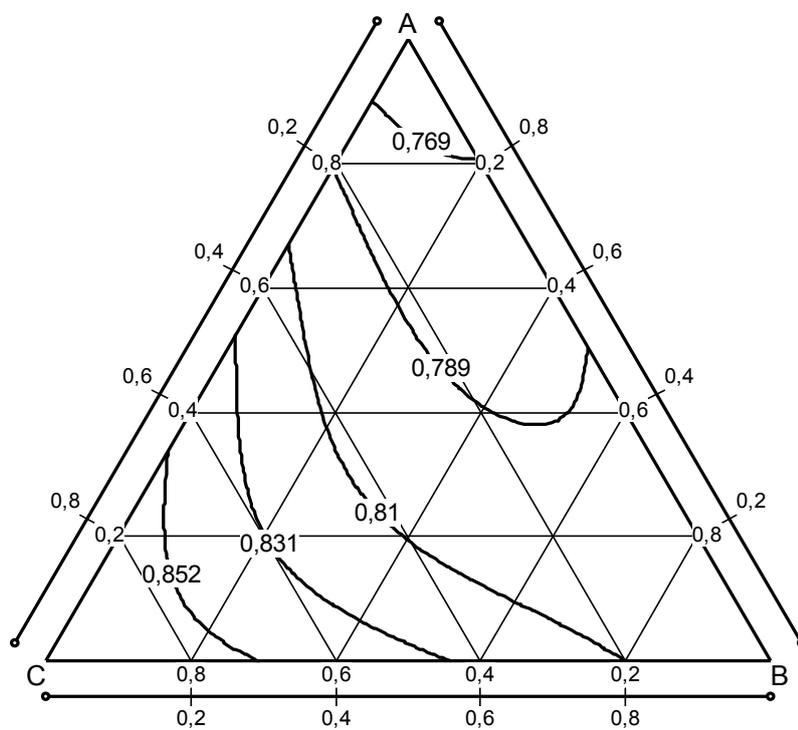


Рис. 5.25. Кислотостойкость ЭПР серии 2

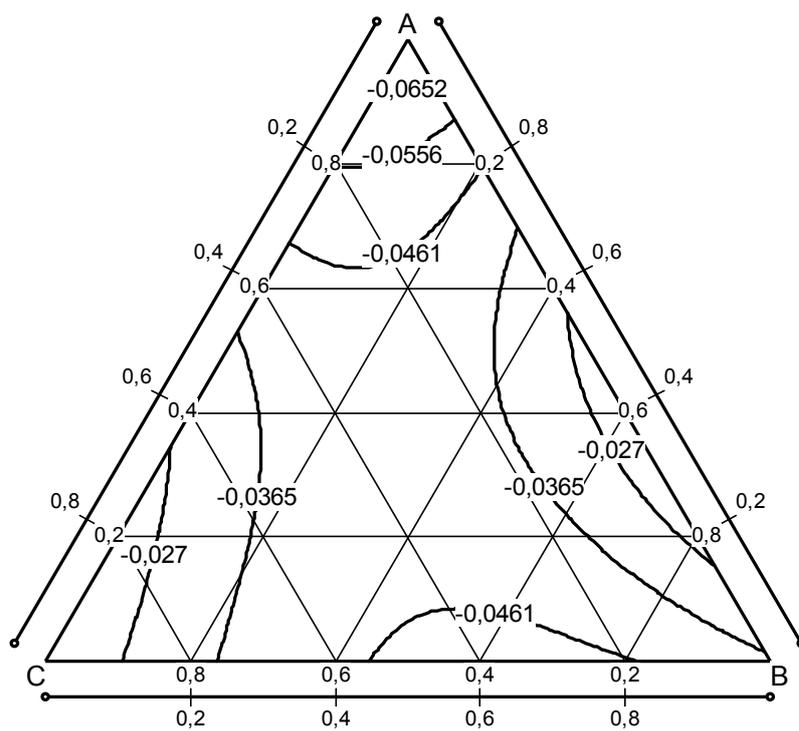


Рис. 5.26. Изменение кислотостойкости при введении заполнителя, серия 1

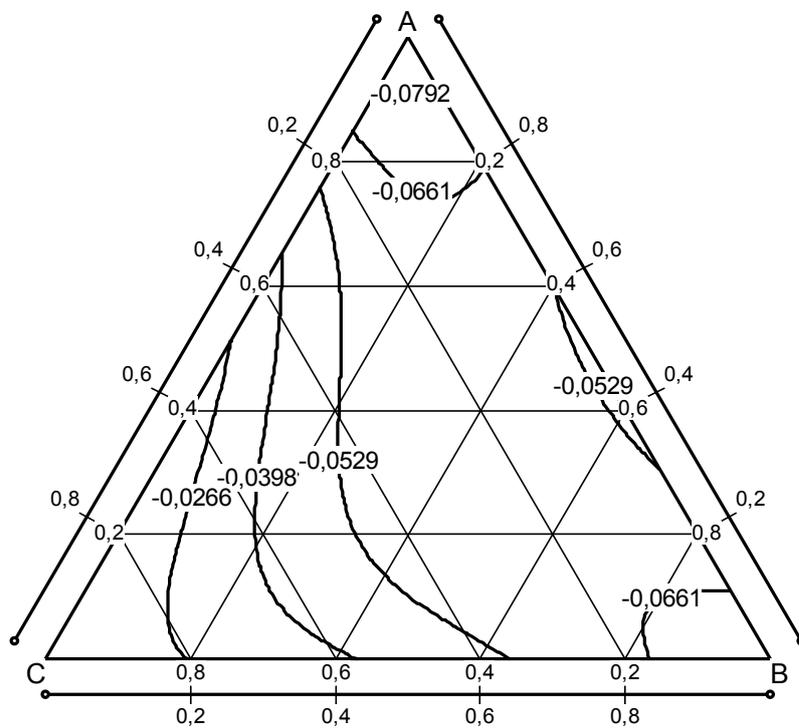


Рис. 5.27. Изменение кислотостойкости при введении заполнителя, серия 2

Как водостойкость, так и кислотостойкость составов серий 1 и 2 в области III с наименьшим содержанием дисперсных фаз определяется свойствами компаунда. Влияние заполнителя не существенно, на что указывают малые и приблизительно равные между собой значения изменения стойкости на рис. 5.26 и 5.27 вблизи составов С.

Вне зависимости от вида тонкодисперсного наполнителя в единственной внутренней точке границы АВ (составы с наименьшим коэффициентом раздвижки) достигается минимальное различие в кислотостойкости компаунда и ЭПР (рис. 5.26 и 5.27). При этом для ЭПР с бинарным наполнителем «SiO₂+ВОХП» различие в кислотостойкости ЭК и ЭПР имеет меньшее значение (менее 2 % по сравнению с 5 % для ЭПР серии 2) и соответствует большей концентрации модификатора (ПМФС).

В целом, на большей части исследованной области стойкость к растворам азотной кислоты выше для ЭПР, наполненных аморфным углеродом и ВОХП. В то же время введение кремнийорганической модифицирующей добавки – ПМФС – в большей степени положительно сказывается на свойствах ЭПР, наполненных молотым кварцевым песком и ВОХП.

Базовые составы, характеризующиеся минимальным содержанием дисперсных фаз, имеют наибольшую и не зависящую от вида тонкодисперсного наполнителя стойкость, составляющую около 87 % (рис. 5.24 и 5.25, состав С).

Выводы

1. Предложена расчетная схема проектирования состава ЭПР, в основу которой положен приоритетный критерий оптимизации – стойкость ЭПР в воздействию агрессивной среды.

2. Выполнено исследование физико-механических свойств, водопоглощения, водо- и кислотостойкости ЭПР с бинарными наполнителями «SiO₂+ВОХП» и «аморфный углерод+ВОХП», модифицированными 2...5 % ПМФС или ФХУЖ.

3. Показано, что на основе модифицированного ПМФС компаунда с бинарным наполнителем «молотый кварцевый песок+ВОХП» при концентрации ПМФС 3...4 % возможно получение высоконаполненных ЭПР, обладающих пределом прочности при сжатии до 135...140 МПа.

4. Установлено, что введение ФХУЖ оказывает положительное влияние на предел прочности при изгибе для ЭПР, наполненного аморфным углеродом и ВОХП.

5. Установлено, что введение ФХУЖ компенсирует отрицательное влияние грубодисперсной фазы на сопротивление ударным нагрузкам для ЭПР, наполненного аморфным углеродом и ВОХП. При этом эффект от введения ФХУЖ наиболее выражен для области, соответствующей высокому содержанию дисперсных фаз.

6. Установлено, что на водопоглощение ЭПР доминирующее влияние оказывает коэффициент раздвижки зерен заполнителя. Показано, что использование бинарного наполнителя «аморфный углерод+ВОХП» и ФХУЖ как модификатора позволяет получить ЭПР с водопоглощением менее 0,5 %.

7. Установлено, что среднее значение коэффициента водостойкости ЭПР, наполненного аморфным углеродом и ВОХП, на 5 % выше аналогичного показателя для ЭПР, наполненного молотым кварцевым песком и ВОХП и составляет 82 %; максимальное значение водостойкости для ЭПР с данным наполнителем составляет 93 %.

8. Показано, что положительный эффект от введения ФХУЖ в ЭПР связан с изменением свойств микроструктуры (компаунда). Установлено, что ЭПР, наполненные аморфным углеродом и ВОХП, отличаются большей стойкостью к растворам азотной кислоты; коэффициент стойкости достигает 85 %.

6. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ КОРРОЗИОННО-ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ И ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ

6.1. Оптимальные составы компаундов

Задача разработки кислотостойких эпоксидных композиционных материалов может быть разделена на следующие стадии:

- экспериментальное исследование, результатом которого являются ЭС-модели индивидуальных показателей;
- выбор целевой функции;
- исследование поведения целевой функции, завершающееся выбором оптимальных в принятом смысле рецептур.

При этом основой многокритериальной оптимизации являются ЭС-модели индивидуальных показателей материалов – эпоксидного компаунда (разд. 3, 4) или ЭКМ (разд. 5).

Для ЭК с бинарным наполнителем «SiO₂+ВОХП», модифицированного ПМФС (серия 1) в количестве 2 %, были получены следующие ЭС-модели физико-механических и эксплуатационных показателей:

$$R_c = 160 + 16,0v_f - 10,3c_r - 7,23v_f c_r - 23,5v_f^2, \quad (6.1)$$

$$R_b = 31,5 - 2,9v_f - 3,2c_r - 1,2v_f c_r - 1,6v_f^2 - 1,1c_r^2, \quad (6.2)$$

$$\delta M = 0,61 + 0,22v_f + 0,22c_r + 0,17v_f c_r - 0,14v_f^2 + 0,08c_r^2, \quad (6.3)$$

$$K_{wr} = 0,95 - 0,04v_f - 0,03c_r - 0,03v_f c_r - 0,05v_f^2, \quad (6.4)$$

$$K_{cr} = 0,86 - 0,04v_f - 0,03c_r - 0,025v_f c_r - 0,034v_f^2 - 0,02c_r^2, \quad (6.5)$$

где R_c – предел прочности при сжатии, МПа; R_b – предел прочности при изгибе, МПа; δM – асимптотическое водопоглощение, %; K_{wr} и K_{cr} – асимптотические значения коэффициентов водо- и химической стойкости.

Для ЭК с бинарным наполнителем «аморфный углерод+ВОХП», модифицированного ФХУЖ (серия 4) в количестве 2 %, получены следующие ЭС-модели физико-механических и эксплуатационных показателей:

$$R_c = 138 + 13,4v_f - 6,9c_r - 20,7v_f^2 - 1,9c_r^2, \quad (6.6)$$

$$R_b = 33,8 - 2,1v_f - 3,1c_r - 0,51v_f^2, \quad (6.7)$$

$$\delta M = 0,26 + 0,66v_f + 0,45c_r + 0,68v_f c_r + 0,49v_f^2 + 0,24c_r^2, \quad (6.8)$$

$$K_{wr} = 0,98 - 0,04v_f - 0,03c_r - 0,04v_f c_r - 0,04v_f^2 - 0,04c_r^2, \quad (6.9)$$

$$K_{cr} = 0,88 - 0,035v_f - 0,024c_r - 0,022v_f c_r. \quad (6.10)$$

В соотношениях (6.1)... (6.10) v_f – безразмерная нормализованная объемная доля дисперсной фазы (бинарного наполнителя) в ЭК, c_r – кодовое значение отношения объема ВОХП к общему объему дисперсной фазы (коэффициент армирования).

Для составов серии 1 (соотношения (6.1)... (6.5)) значения объемной степени наполнения и коэффициента армирования связаны с их кодовыми значениями v_f и c_r соотношениями:

$$v_{f,n} = \frac{v_f + 2}{5}, \quad (6.11)$$

$$c_{r,n} = \frac{c_r + 1}{10}. \quad (6.12)$$

Для составов серии 4 (соотношения (7.19)-(7.23)) эта связь имеет вид:

$$v_{f,n} = \frac{4v_f + 5}{50}, \quad (6.13)$$

$$c_{r,n} = 0,33c_r + 0,33. \quad (6.14)$$

Для серии 1 оптимальные значения показателей, найденные расчетом по ЭС-моделям, составляют:

$$R_{c,\max} = R_c(0,5;0) = 176 \text{ МПа};$$

$$R_{b,\max} = R_b(0,2;0) = 38,5 \text{ МПа};$$

$$\delta M_{\min} = \delta M(0,2;0,07) = 0,24 \text{ \%};$$

$$K_{wr,\max} = K_{wr}(0,38;0) = 0,98;$$

$$K_{cr,\max} = K_{cr}(0,32;0,05) = 0,88.$$

Для всех показателей за исключением коэффициента химической стойкости оптимальные значения достигаются на границах исследованной области. Оптимизация по коэффициенту химической стойкости дает точку $v_f = 0,32$, $c_r = 0,05$. Массовые доли компонентов ЭК данной рецептуры приведены в табл. 6.1. Свойства ЭК данной рецептуры, полученные расчетом по ЭС-моделям, приведены в табл. 6.2.

Т а б л и ц а 6.1

Состав ЭК серии 1, оптимальный с точки зрения стойкости к воздействию раствора азотной кислоты

Компонент	Массовая доля, %
Молотый кварцевый песок	49,6
ВОХП	1,52
ЭД-16	42,3
ПМФС	0,847
ПЭПА	5,72

Таблица 6.2

Расчетные свойства ЭК с рецептурой табл. 6.1

Показатель	Значение
Предел прочности при сжатии, МПа	150
Предел прочности при изгибе, МПа	36
Расчетное водопоглощение, %	0,44
Расчетная водостойкость	0,97
Расчетная кислотостойкость	0,88

Оптимальные значения физико-механических и эксплуатационных показателей для ЭК серии 4, найденные по ЭС-моделям, составляют:

$$R_{c,\max} = R_c(0,13;0) = 145;$$

$$R_{b,\max} = R_b(0,02;0) = 38,5;$$

$$\delta M_{\min} = \delta M(0,02;0,49) = 0,04 \text{ \%};$$

$$K_{wr,\max} = K_{wr}(0,07;0,28) = 0,99;$$

$$K_{cr,\max} = K_{cr}(0,02;0) = 0,92.$$

Для всех показателей за исключением коэффициента водостойкости оптимальные значения достигаются на границах исследованной области. Оптимизация по коэффициенту водостойкости дает точку $v_f = 0,07$, $c_r = 0,28$. Массовые доли компонентов состава ЭК данной рецептуры приведены в табл. 6.3. Свойства ЭК данной рецептуры, полученные расчетом по ЭС-моделям, приведены в табл. 6.4.

ТАБЛИЦА 6.3

Состав ЭК серии 4, оптимальный с точки зрения водостойкости

Компонент	Массовая доля, %
Аморфный углерод	40,5
ВОХП	1,77
ЭД-16	50,0
ФХУЖ	1,0
ПЭПА	6,75

Таблица 6.4

Расчетные свойства ЭК с рецептурой табл. 6.3

Показатель	Значение
Предел прочности при сжатии, МПа	131
Предел прочности при изгибе, МПа	35
Расчетное водопоглощение, %	0,1
Расчетная водостойкость	0,99
Расчетная кислотостойкость	0,90

Массовые доли компонентов состава ЭК серии 4, оптимизированного по коэффициенту химической стойкости (точка $v_f = 0,02$, $c_r = 0$), приведены в табл. 6.5. Свойства ЭК данной рецептуры, полученные расчетом по ЭС-моделям, приведены в табл. 6.6.

Т а б л и ц а 6.5

Состав ЭК серии 4, оптимальный с точки зрения химической стойкости

Компонент	Массовая доля, %
Аморфный углерод	3,10
ВОХП	0
ЭД-16	84
ФХУЖ	1,68
ПЭПА	11,3

Т а б л и ц а 6.6

Расчетные свойства ЭК с рецептурой табл. 6.5.

Показатель	Значение
Предел прочности при сжатии, МПа	109
Предел прочности при изгибе, МПа	38,5
Расчетное водопоглощение, %	0,56
Расчетная водостойкость	0,93
Расчетная кислотостойкость	0,92

Предложены оптимальные составы защитных полимерных покрытий и композиционных материалов.

6.2. Технологическая схема изготовления изделий из коррозионно-защитных ЭК

В результате проведенных исследований были определены рецептуры композитов с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, предназначенные для эксплуатации в условиях действия азотной кислоты и оксидов азота. Производственные испытания и последующее практическое использование композитов целесообразны на предприятиях, строительные конструкции и технологическое оборудование которых подвергаются воздействию жидких и газообразных азотнокислых соединений. К таким предприятиям относятся предприятия по производству азотных удобрений.

Разработанные коррозионно-защитные композиты можно применять для покрытий полов, колонн, нижних частей футеровки стен промышленных помещений.

Все исходные компоненты, применяемые для изготовления эпоксидных композиционных материалов, должны иметь технические паспорта и удовлетворять основным требованиям ГОСТ и ТУ. Материалы с просроченным гарантийным сроком допускаются к использованию после подтверждения соответствия их технических показателей требованиям ГОСТ и ТУ.

Изготовление изделий из эпоксидных композиционных материалов производится по раздельной технологии и включает следующие стадии:

- сушка наполнителей, ВОХП и заполнителя;
- нагрев эпоксидной смолы, наполнителя, заполнителя и армирующих волокон;
- приготовление эпоксидного компаунда (совмещение отдозированной эпоксидной смолы, отвердителя, модифицирующей добавки, бинарного тонкодисперсного наполнителя и ВОХП с последующим перемешиванием композиции);
- заполнителя с эпоксидным компаундом (только для ЭПР) и последующим перемешиванием композиции;
- нанесение покрытий (для ЭК) или формование изделий (для ЭПР);
- выдержка и тепловая обработка покрытий или изделий;
- распалубка форм, проверка ОТК и складирование изделий (только для изделий из ЭПР).

Необходимо обеспечить постоянство температурного режима в процессе приготовления смеси, так как при понижении температуры вязкость смолы (и, как следствие, вязкость композиции) резко возрастает, что увеличивает энергозатраты процесса смешивания.

Сушка ВОХП и заполнителя проводится при температуре 120...150 °С в сушильных или других агрегатах до остаточной влажности не более 0,5 % (помол кварцевого песка ведется после просушки; на заключительной стадии помола возможно добавление 50...100 мл. 0,05 % раствора модификатора в толуоле или ацетоне на 1 кг. песка). Затем дисперсные фазы охлаждаются до температуры совмещения компонентов (45 ± 2 °С).

Исходные компоненты с повышенной влажностью не пригодны для изготовления ЭПР, так как содержащаяся на поверхности компонентов влага способствует образованию пор, уменьшает адгезию эпоксидной смолы к поверхности дисперсных фаз, снижает гидролитическую устойчивость межфазной границы и, в конечном итоге, приводит к существенному увеличению водопоглощения, снижению водостойкости, кислотостойкости, адгезии к подложке, прочностных и деформативных показателей покрытий и изделий из ЭПР.

Перед приготовлением эпоксидного компаунда производят совмещение нагретой до 45 ± 2 °С эпоксидной смолы со сшивающим агентом и модифицирующей добавкой и последующее интенсивное перемешивание

эпоксидного связующего. Время перемешивания не должно превышать 1 мин.

Приготовление эпоксидного компаунда производят одновременным совмещением предварительно нагретого до температуры $45 \pm 2^\circ\text{C}$ тонкодисперсного бинарного наполнителя и матричного материала. Наполнитель следует загружать постепенно при непрерывном перемешивании. Время приготовления эпоксидного компаунда не должно превышать 2...3 мин. Для приготовления эпоксидного компаунда допускается использование противоточного растворосмесителя С-588 с откидными лопастями и открытой чашей емкостью $0,11 \text{ м}^2$.

Приготовление композиции осуществляется в следующем порядке: подача в подогреваемый смеситель отдозированного количества эпоксидного связующего; модификация; перемешивание в течение 1 мин; загрузка в смеситель наполнителя и ВОХП; перемешивание составляющих в течение 2...3 мин. Общее время приготовления композиции (от момента совмещения эпоксидной смолы со сшивающим агентом) не должно превышать 5 мин.

После этого можно выполнять защитные покрытия из приготовленного эпоксидного компаунда.

Для приготовления ЭПР в подогреваемый смеситель, заполненный эпоксидным компаундом, загружают наполнитель и выполняют перемешивание составляющих в течение 2...3 мин. Общее время приготовления композиции не должно превышать 8 мин. Жизнеспособность композиции 15...30 минут.

Укладку композиций необходимо проводить на выровненных и подготовленных поверхностях.

Для изготовления стеновых материалов приготовленная композиция выгружается в предварительно подготовленные металлические формы. Подготовка форм заключается в очистке рабочей поверхности, смазке форм и их подогреве до температуры $50 \pm 5^\circ\text{C}$ непосредственно перед формованием.

После укладки в формы композиция уплотняется давлением $100...500 \text{ кПа}$. Уплотнение композиции на виброплощадках (без пригруза) и применение навесных вибраторов не допускается. Продолжительность уплотнения зависит от конфигурации изделия и не должна превышать 5...10 мин (увеличение времени уплотнения может повлечь снижение эксплуатационных и физико-механических характеристик изделий за счет разрушения образующейся гелевой фазы матричного материала).

После уплотнения производятся: отверждение изделий в течение 2 ч при температуре $45...50^\circ\text{C}$ и последующая тепловая обработка при температуре 80°C в течение 3...5 ч.

Распалубку форм допускается производить сразу после окончания тепловой обработки. После раскрытия форм изделия охлаждаются до темпе-

ратуры окружающей среды. Затем производится приемка изделия ОТК. По требованию заказчика для определения физико-технических показателей материала проводят испытания контрольных образцов по соответствующим ГОСТам. После приемки ОТК изделия поступают на склад готовой продукции или отгружаются потребителю.

Технологический процесс устройства полов из ЭПР включает следующие операции: грунтовку основания, укладку, формирование и отверждение каркасной части, заполнение пустот каркаса связующим с устройством лицевого слоя и отверждение. Допускается укладывать каркас непосредственно на песчаную или щебеночную подготовку.

Грунтовочный слой наносится кистями или распылителями. В качестве грунтовки следует применять жидкий полимерный раствор.

Для лучшей адгезии к основанию каркасная смесь укладывается на не полностью затвердевшую грунтовку.

Каркасная смесь укладывается и формируется при температуре не ниже 15 °С полосами размером 2...3 м, разделенными с помощью металлических маячных реек. Смазку форм производят водными растворами щелочей с наполнителями. Допускается также парафин, раствор битума, силиконовые смазки, автомасла.

Смесь укладывается на участках, ограниченных маячными рейками, через одну полосу, разравнивается правилом и уплотняется виброрейкой. Допускается и уплотнение площадочным вибратором, асфальтобетонным катком. Через 8...10 часов маячные рейки необходимо снять. Смазку с боковых поверхностей удаляют механическим способом с последующей обработкой растворителем. На промежуточные полосы смесь укладывается на следующие сутки. Маячными рейками при этом не пользуются.

Твердение каркаса происходит при температуре 15...20 °С в течение 24 суток или 8 часов при 40...80 °С. После отверждения производится заливка пустот каркаса полимерными связующими. Раствор наносится на поверхность каркаса способом налива или укладки с дальнейшим разравниванием правилом или валиком. Он должен обеспечить пропитку каркаса на всю глубину.

Защитные покрытия промышленных полов можно устраивать из плит для пола, изготовленными из эпоксидных полимеррастворов разработанных составов. Плиты укладываются на подготовленную поверхность пола, швы между плитами заполняются полимерраствором того же состава.

6.3. Меры безопасности при изготовлении и проведении работ с эпоксидными полимерными растворами

Производственные цеха, в которых производятся работы по изготовлению эпоксидного компаунда, эпоксидных композиций и формованию изделий, должны быть оборудованы приточно – вытяжной вентиляцией.

В случае использования противоточного растворосмесителя С-588 последний должен быть в исправном состоянии. В противном случае необходимо немедленно прекратить работы, очистить и отремонтировать растворосмеситель.

При засыпке тонкодисперсного наполнителя и ВОХП рабочий должен находиться в очках и респираторе.

При работе с эпоксидными композиционными материалами необходимо соблюдать все требования по технике безопасности, указанные в «Правилах техники безопасности для строительно – монтажных работ» и инструкциях «Сборника инструктивных материалов по защите строительных конструкций и аппаратуры от коррозии».

6.4. Промышленное внедрение коррозионно-защитных эпоксидных полимерных растворов

На основании полученных результатов испытаний были разработаны составы композитов, предназначенные для эксплуатации в условиях действия азотной кислоты и ее соединений с повышенными прочностными свойствами. Производственные испытания и опытное внедрение композитов проводить на предприятиях по производству азотных удобрений, на которых строительные конструкции и технологическое оборудование подвергаются постоянному воздействию жидких и газообразных азотнокислых соединений.

Разработанные эпоксидные композиты можно применять для защитных покрытий полов, колонн, нижних частей футеровки стен промышленных помещений.

Экономический эффект от внедрения защитного покрытия на предприятиях по производству азотной кислоты по сравнению с базовым (незащищенным) вариантом эквивалентен стоимости трехкратного выполнения ремонтно-восстановительных работ поверхности.

Материалы для полов

Разработанные эпоксидные композиты рекомендуется использовать в качестве защитных покрытий пола в условиях воздействия на него жидких и газообразных азотнокислых соединений.

Укладку полимерраствора необходимо проводить на выровненных и подготовленных поверхностях.

Полимерную композицию готовили по принципу отдельной технологии. Отдельно взвешиваются эпоксидная смола, наполнители, отвердитель. Связующее необходимо разогреть на водяной бане до температуры 60-80°C, далее в связующее вводили часть от расчетного количества модификатора и отвердителя.

Необходимо подчеркнуть важность обеспечения постоянного температурного режима приготовления смеси, так как при понижении температуры вязкость смолы резко увеличивается, что качественно меняет процесс смешивания.

Предварительно предусматривается проводить измельчение наполнителя в вибрационных или струйных мельницах с целью активации наполнителей. Параллельно готовились бинарный наполнитель, представляющий собой смесь высокодисперсного и мелкозернистого наполнителей. После гомогенизации смесь смешивали со смолой. Приготовление полимерной композиции осуществляется в растворосмесителе в течение 2-3 минут.

Смесь охлаждали до температуры 20-40 °C во избежание мгновенного затвердевания. В охлажденную композицию вводили дополнительно необходимое количество модификатора и отвердителя, после чего массу вновь тщательно перемешивали до получения однородной массы. Длительность перемешивания 10 минут с учетом выгрузки. Полимерную смесь необходимо использовать в течение 15-30 минут.

Технологический процесс устройства полов включает следующие операции: грунтовку основания, укладку, формирование и отверждение каркасной части, заполнение пустот каркаса связующим с устройством лицевого слоя и отверждение. Допускается укладывать каркас непосредственно на песчаную или щебеночную подготовку.

Грунтовочный слой наносится кистями или распылителями. В качестве грунтовки следует применять жидкий полимерный раствор.

Для лучшей адгезии к основанию каркасная смесь укладывается на не полностью затвердевшую грунтовку.

Каркасная смесь укладывается и формируется при температуре не ниже 15 °C полосами размером 2-3 м, разделенными с помощью металлических маячных реек. Смазку форм производят водными растворами щелочей с наполнителями. Допускается также парафин, раствор битума, силиконовые смазки, автомасла.

Смесь укладывается на участках, ограниченных маячными рейками, через одну полосу, разравнивается правилом и уплотняется виброрейкой. Допускается и уплотнение площадочным вибратором, асфальтобетонным катком. Через 8-10 часов маячные рейки необходимо снять. Смазку с боковых поверхностей удаляют механическим способом с последующей обра-

боткой растворителем. На промежуточные полосы смесь укладывается на следующие сутки. Маячными рейками при этом не пользуются.

Твердение каркаса происходит при температуре 15-20°C в течение 24 суток или 8 часов при 40-80°C. После отверждения производится заливка пустот каркаса полимерными связующими. Раствор наносится на поверхность каркаса способом налива или укладки с дальнейшим разравниванием правилом или валиком. Он должен обеспечить пропитку каркаса на всю глубину.

Защитные покрытия промышленных полов можно устраивать из плит для пола, изготовленными из эпоксидных полимеррастворов разработанных составов. Плиты укладываются на подготовленную поверхность пола, швы между плитами заполняются полимерраствором того же состава.

Составы полимеррастворов для ремонта и защиты конструкций, рекомендуемых для внедрения, приведены в таблице..

Стеновые материалы

Разработанные эпоксидные композиционные материалы можно использовать для нижних частей футеровки стен промышленных помещений. Для этого изготавливаются стеновые панели из полимерных композиций ранее рассматриваемых составов. Изделия готовятся в горизонтальном положении. После приготовления полимерраствора смесь укладывается в формы, уплотняется и отверждается.

После затвердевания полимерраствора полученные стеновые панели монтируются на стены промышленных помещений, могут использоваться для защиты технологического оборудования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны составы эпоксидных композиционных составов, стойких в водных растворах азотной кислоты, имеющих среднюю плотность кг/м^3 , предел прочности при сжатии 108-160 МПа, предел прочности при изгибе 16-37 МПа, коэффициент водостойкости 0,7-1,0, коэффициент химической стойкости в 5-10 % растворах азотной кислоты 0,6-0,9.

Установлено, что для получения материалов, стойких в водных растворах азотной кислоты, в качестве связующего может быть использована эпоксидная смола ЭД-16, в качестве наполнителей – кварцевый песок, аморфный углерод (сажа), волокнистые отходы химической промышленности.

Установлены закономерности влияния вида и количества наполнителя, вида и количества модифицирующих добавок на физико-механические свойства эпоксидных компаундов и на стойкость эпоксидных компаундов к воздействию воды и водных растворов азотной кислоты. Получены математические модели влияния основных рецептурных факторов на предел прочности при сжатии ЭК, предел прочности при изгибе, предел прочности при разрыве, водопоглощение, водостойкость, коэффициент химической стойкости эпоксидных компаундов.

Предложена расчетная схема проектирования состава ЭКМ, в основу которой положен приоритетный критерий оптимизации – стойкость ЭКМ к воздействию агрессивной среды.

Исследовано влияние вида и количества наполнителя, вида и количества модифицирующих добавок на физико-механические свойства эпоксидных растворов и на стойкость эпоксидных растворов к воздействию воды и водных растворов азотной кислоты. Получены математические модели влияния основных рецептурных факторов на предел прочности при сжатии ЭПР, предел прочности при изгибе, водопоглощение, водостойкость, коэффициент химической стойкости эпоксидных растворов.

Разработаны технологическая схема изготовления и рекомендации при изготовлении и проведении работ с эпоксидными композиционными материалами. Результаты исследований внедрены на предприятии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеев, С.Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде [Текст] / С.Н.Алексеев, Н.К.Розенталь. – М.: Строиздат, 1978. – 210 с.
2. Алентьев, А.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов [Текст] / А.Ю.Алентьев, М.Ю. Яблокова. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 69 с.
3. Ананьин, С.В. Композиционные материалы. Часть 2. Учебное пособие [Текст]/ С.В. Ананьин, Е.С. Ананьева, В.Б. Маркин – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2007. – 94 с.
4. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона [Текст]/ И.Н.Ахвердов – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
5. Ахназарова, С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии: учеб. пособие [Текст]/ С.Л. Ахназарова, В.В.Кафаров. – М.: Высш. школа, 1978. – 319 с.
6. Ахназарова, С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии [Текст]/ С.Л. Ахназарова, В.В.Кафаров. –2-е изд. – М.: Высшая школа, 1985.– 327 с.
7. Бабаевский, П.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций [Текст]/ П.Г.Бабаевский, С.Г. Кулик – М.: Химия, 1991.– 336 с.
8. Баженов, Ю.М. Технология бетона [Текст]/ Ю.М.Баженов – М.: Высшая школа, 1987. – 414 с.
9. Баженов, Ю.М. Перспективы применения математических методов в технологии сборного железобетона [Текст]/ Ю.М. Баженов, В.А. Вознесенский. – М.: Стройиздат, 1974. – 192 с.
10. Баженов, Ю.М. Получение бетона заданных свойств [Текст]/ Ю.М.Баженов, Г.И.Горчаков, Л.А.Алимов, В.В.Воронин. – М.: Стройиздат, 1978. – 53 с.
11. Балалаев, Г.А. Защита строительных конструкций от коррозии [Текст]/ Г.А. Балалаев, В.М. Медведев, Н.А. Мощанский. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1966. – 221 с.
12. Барашков, Н.Н. Полимерные композиты: получение, свойства, применение [Текст]/ Н.Н.Барашков – М.: Наука, 1984. – 128 с.
13. Берлин, А.А., Пахомова Л.К. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов[Текст]/ А.А.Берлин, Л.К. Пахомова// Высокомолек. соед. – 1990. – № 7. – С. 1347–1382.
14. Бокшицкий, М.Н. Длительная прочность полимеров [Текст] / М.Н. Бокшицкий. – М.: Химия, 1978. – 309 с.
15. Будтов, В.П. Физико-механические свойства ударопрочных полистирольных пластиков [Текст]/ В.П. Будтов, М.И. Гандельсман // Высокомолек. соед. – 1988. – №6. – С. 1139–1154.

16. Вентцель, Е.С. Исследование операций [Текст]/ Е.С. Вентцель. – М.: Знание, 1976. – 64 с.
17. Вернигорова, В.Н. Современные химические методы исследования строительных материалов [Текст]/ В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, Ю.А. Соколова. – М.: АСВ, 2003.
18. Винарский, В.Л. Эпоксидные смолы в строительстве [Текст] / В.Л. Винарский. – Киев: Будивельник, 1972. – 172 с.
19. Вознесенский, В.А. Численные методы решения строительнотехнологических задач на ЭВМ [Текст] / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Б.Л. Огарков. – Киев: Выща школа, 1989. – 326 с.
20. Воробьев, В.А. Технология полимеров [Текст]/ В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. – М.: Высшая школа, 1980. – 303 с.
21. Воробьева, Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств [Текст] / Г.Я. Воробьева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 816 с.
22. Воробьева, Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов [Текст]/ Г.Я. Воробьева. – М.: Химия, 1981. – 296 с.
23. Гарькина, И.А. Преодоление неопределенности целей в задачах многокритериальной оптимизации на примере разработки сверхтяжелых бетонов для защиты от радиации [Текст]/ И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев, В.А. Смирнов // Строит. материалы. – 2006. – №9; Приложение «Наука». – №8. – С. 23–26.
24. Говарикер, В.Р. Полимеры [Текст]/ В.Р. Говарикер, Н.В. Висванатхан, Дж. Шридхар. – М.: Наука, 1990. – 396 с.
25. Горчаков, Г.И. Строительные материалы [Текст]/ Г.И. Горчаков. – М.: Высшая школа, 1981. – 412 с.
26. Гуль, В.Е. Прочность полимеров [Текст]/ В.Е. Гуль. – М.: Химия, 1964. – 228 с.
27. Гуль, В.Е. Структура и прочность полимеров [Текст] / В.Е. Гуль. – М.: Химия, 1978. – 328 с.
28. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров [Текст] / В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. – М.: Высш. школа, 1972. – 320 с.
29. Гуревич, Л.Э. Кинетическая теория прочности [Текст] / Л.Э. Гуревич, В.И. Владимиров // ФТТ. – 1960. – Т.2, №8. – С. 1783–1792.
30. Давыдов, С.С. Армопластбетонные конструкции [Текст] / С.С. Давыдов, В.И. Соломатов, А.С. Жиров, Я.И. Швидко. – М.: МИИТ, 1974. – 72 с.
31. Дмитренко, А.В. Зависимость физико-механических свойств наполненных полимерных систем от характера связи полимер – наполнитель [Текст]/ А.В. Дмитренко [и др.]// Высокомолек. соедин. – 1988. – №1. – С. 72–78.
32. Дятлова, В.Н. Коррозионная стойкость металлов и сплавов [Текст]: справочник / В.Н. Дятлова. – М.: Машиностроение, 1964. – 352 с.

33. Журков, С.Н. Проблема прочности твердых тел [Текст] / С.Н. Журков // Вестник АН СССР. – 1957. – №11. – С. 78–82.
34. Зазимко, В.Г. Оптимизация свойств строительных материалов [Текст]/ В.Г. Зазимко. – М.: Транспорт, 1981. – 103 с.
35. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений [Текст]: справочник / под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машинстроение, 1987. – Т.2. – 784 с.
36. Зубов, П.И. Структура и свойства полимерных покрытий [Текст]/ П.И. Зубов, Л.А. Сухарева. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
37. Зуев, Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред [Текст]/ Ю.С. Зубов. – М.: Химия, 1972. – 232 с.
38. Зуев, Ю.С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации [Текст]/ Ю.С. Зуев. – М.: Химия, 1980. – 288 с.
39. Кандырин, Л.Б. Исследование механических свойств наполненных композиций и полимербетонов на основе смесей фурановых и эпоксидных смол [Текст] / Л.Б. Кандырин [и др.] // Пластические массы. – 2000. – №7. – С. 34–37.
40. Кардашов, Д.А. Эпоксидные клеи [Текст]/ Д.А. Кардашов. – М.: Химия, 1973. – 192 с.
41. Кауш, Г. Разрушение полимеров [Текст]/ Г. Кауш. – М.: Мир, 1981. – 440 с.
42. Клебанов, М.С. Эпоксидные смолы и материалы на их основе [Текст]/ М.С. Клебанов // Пластич. массы. – 2003. – №11. – С. 26.
43. Кнунянц, И.Л. Химическая энциклопедия [Текст] / И.Л. Кнунянц, [и др.]. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 783 с.
44. Козомазов, В.Н. Определение удельной поверхности порошкообразных минеральных наполнителей композитных смесей [Текст]/ В.Н. Козомазов, В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев, Л.О. Бабин // Изв. вузов. Строительство. – 1994. – №7, 8. – С. 41–43.
45. Королев, Е.В. Структура и свойства особо тяжелых серных композиционных материалов [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Е.В. Королев. – Пенза, 2000. – 198 с.
46. Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты. Справочник. Т.2. Неорганические кислоты [Текст] / под ред. В.В. Батракова. – М.: Интернет Инжиниринг, 2000. – 317 с.
47. Лаврега, Л.Я. Физико-химические и технологические предпосылки получения высоконаполненных полимербетонов [Текст]/ Л.Я. Лаврега, И.В. Бориславская, А.Э. Змачинский // Изв. вузов. Строительство. – 1986. – №6. – С. 55–58.
48. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам [Текст] / Х. Ли, К. Невилл. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.

49. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров [Текст]/ Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
50. Липатов, Ю.С. Будущее полимерных композиций [Текст] / Ю.С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1984. – 136 с.
51. Липатов, Ю.С. Коллоидная химия полимеров [Текст]/ Ю.С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1984. – 344 с.
52. Липатов, Ю.С. Влияние наполнителей на вязкоупругие свойства и совместимость компонентов взаимопроникающих сеток на основе полиуретана и полиэфиракрилата [Текст]/ Ю.С. Липатов [и др.]// Высокомолек. соед. – 1988. – №3. – С. 649– 655.
53. Манин, В.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации [Текст]/ В.Н. Манин, А.Н. Громов – Л.: Химия, 1980. – 248 с.
54. Моисеев, Н.Н. Математические основы системного анализа [Текст]/ Н.Н. Моисеев. – М.: Наука, 1981. – 487 с.
55. Моисеев, Ю.В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах [Текст]/ Ю.В. Моисеев, Г.Е. Заиков. – М.:Химия,1979. – 288 с.
56. Молотнов, А.П. Прогнозирование эксплуатационных свойств полимерных материалов [Текст]/А.П. Молотнов. – Минск: Высш. школа, 1981. – 180 с.
57. Мошинский, Л. Эпоксидные смолы и отвердители [Текст] /Л.Мошинский. – Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. – 370 с.
58. Мощанский, Н.А. Повышение стойкости строительных материалов, работающих в условиях агрессивных сред [Текст]/ Н.А.Мощанский. – М.: Госуд. изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1962. – 236 с.
59. Мощанский, Н.А. Современные химически стойкие полы [Текст]/ Н.А. Мощанский, И.Е. Путляев. – М.: Изд-во литературы по строительству,1973 – 120 с.
60. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты [Текст] / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг; пер. с англ. под ред. Ю.К. Годовского. – М.: Химия, 1979. – 440 с.
61. Налимов, В.В. Логические основания планирования эксперимента [Текст] / В.В. Налимов, Т.И. Голикова. – М.: Металлургия, 1976. – 128 с.
62. Николаев, А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе [Текст]/ А.Ф. Николаев. – М.: Химия, 1966. – 768 с.
63. Новиков, В.У. Полимерные материалы для строительства: Справочник [Текст]/ В.У.Новиков. – М.: Высш. шк., 1995. – 448 с.
64. Овчинников, И.Г. Об учете влияния агрессивной среды на характер деформирования материалов[Текст] / И.Г.Овчинников // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1984. – №1. – С.34 –38.

65. Ожиганов, И.И. Защитные покрытия строительных конструкций. Справочник [Текст] / И.И. Ожиганов, Ю.Н. Зенченко. – Киев: Будивельник, 1980. – 160 с.
66. Орлов, А.М. Защита строительных конструкций и технологического оборудования от коррозии [Текст]: справочник строителя / А.М. Орлов, Е.И. Чекулаев, В.А. Соколов; под ред. А.М. Орлова. – М.: Стройиздат, 1989. – 256 с.
67. Основы физики и химии полимеров [Текст]: учеб. пособие /под ред. В.Н. Кулезнева. – М.: Высшая школа, 1977. – 248 с.
68. Пакен, А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы [Текст]/ А.М. Пакен. – Ленинград, Госхимиздат, 1962. – 964 с.
69. Патуроев, В.В. Полимербетоны [Текст] / В.В. Патуроев. – М.: Стройиздат, 1987. – 286 с.
70. Патуроев, В.В. Технология полимербетонов [Текст] / В.В.Патуроев. – М.: Стройиздат, 1977. – 236 с.
71. Патуроев, В.В. Полимербетоны и конструкции на их основе [Текст] / В.В. Патуроев, К.В. Михайлов, Р. Крайс. – М.: Стройиздат, 1989. – 304 с.
72. Плюдеман, Э. Поверхности раздела в полимерных композитах [Текст] / Э. Плюдеман. – М.: Мир, 1978.
73. Повышение долговечности промышленных зданий и сооружений за счет применения бетонов [Текст]// Сб.науч.тр.НИИбетона и железобетона; под ред. В.В. Патуроева. – М.: НИИЖБ, 1987.– 95 с.
74. Полак, А.Ф. Математическая модель процесса коррозии бетона в жидких средах [Текст]/ А.Ф. Полак // Бетон и железобетон. – 1988. – №3.– С. 30–31.
75. Поляков, К.А. Коррозия и химически стойкие материалы [Текст]/ К.А. Поляков, Ф.Б. Сломьянская, К.К. Полякова. – М.–Л.: Госхимиздат, 1953. – 360 с.
76. Полянин, А.Д. Справочник по точным решениям уравнений тепло- и массопереноса [Текст] /А.Д. Полянин, А.В. Вязьмин, А.И. Журов, Д.А. Казенин. – М.: Факториал, 1998. – 336 с.
77. ПОТ РМ 024-2002. Межотраслевые правила по охране труда при работе с эпоксидными смолами и материалами на их основе [Текст].
78. Потапов, Ю.Б. Композиционные строительные конструкции [Текст] / Ю.Б. Потапов, В.П. Селяев, Б.М. Люпаев. – М.: Стройиздат, 1984.– 100 с.
79. Пресняков, А.В. Разработка и исследование эпоксидных композиций, устойчивых к растворам плавиковой кислоты [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А.В. Пресняков. – Воронеж, 1988. – 20 с.
80. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник [Текст] / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.

81. Регель, В.Р. Кинетическая природа прочности твердых тел [Текст]/ В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 560 с.
82. Рыбьев, И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ [Текст] / И.А. Рыбьев. – М.: Высшая школа, 1978. – 307 с.
83. Саденко, С.М. Разработка и исследование свойств эпоксидных полимеррастворов, наполненных оптическим стеклом [Текст]: дис.... канд. техн. наук:05.23.05 / С.М. Саденко. – М., 1990. – 181с.
84. Самарский, А.А. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры [Текст]/ А.А. Самарский, А.П. Михайлов. – М.: Физматлит, 2001. – 320 с.
85. Саркисов, Ю.С. Управление процессами структурообразования дисперсных систем [Текст] Ю.С.Саркисов // Изв. вузов. Строительство. – 1993. – №2. – С. 106–108.
86. Сафрончик, В.И. Защита от коррозии строительных конструкций и технологического оборудования [Текст] / В.И. Сафрончик. –Л.: Стройиздат, 1988. – 255 с.
87. Селяев, В.П. Долговечность эпоксидных композиций в жидких агрессивных средах[Текст]/ В.П. Селяев, Т.А. Низина // Защитные Композиционные материалы и технологии третьего тысячелетия: материалы I международного науч.-практ. конф. – СПб., 2001. – С. 39–41.
88. Селяев, В.П. Методика оценки долговечности химически стойких бетонов методом деградационных функций [Текст] / В.П. Селяев, Т.А. Низина, И.Н. Нагорняк. – М., 2003. – 12 с.
89. Селяев, В.П. Основы теории расчета композиционных конструкций с учетом действия агрессивных сред [Текст]: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / В.П. Селяев. – М., 1984. – 35 с.
90. Селяев, В.П. Перспективы использования метода деградационных функций для оценки долговечности строительных конструкций [Текст]/ В.П. Селяев, Т.А. Низина // Архитектурно-строительное материаловедение на рубеже веков: материалы Международ. интернет-конф. – Белгород, 2002. – С. 174–176.
91. Селяев, В.П. Развитие деградации в эпоксидных композиционных материалах под действием механических нагрузок и агрессивных сред Низина [Текст]/ В.П. Селяев // Современные проблемы строительного материаловедения: материалы академ. чтений РААСН. – Воронеж, 1999. – С. 415–418.
92. Селяев, В.П. Функционально-градиентные композиционные строительные материалы и конструкции [Текст]/ В.П. Селяев. – Саранск: Изд-во Мордовского университета, 2005. – 160 с.
93. Селяев, В.П. Химическое сопротивление и долговечность строительных материалов, изделий, конструкций [Текст]: учеб. пособие /

В.П. Селяев, Т.А. Низина, В.Н. Уткина. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2003. – 48 с.

94. Селяев, В.П. Композиционные строительные материалы каркасной структуры [Текст]/ В.П. Селяев, В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 1993. – 168 с.

95. Селяев, В.П. Композиционные строительные материалы каркасной структуры [Текст] / В.П. Селяев, В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 1993. – 168 с.

96. Смирнов, В.А. Акустико-эмиссионное исследование эпоксидных композиционных материалов специального назначения [Текст]: дис... канд. техн. наук: 05.23.05 / В.А. Смирнов. – Пенза, 2001. – 216 с.

97. Соболевский, М.В. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение [Текст] / М.В. Соболевский. – М.: Химия, 1985. – 264 с.

98. Соколова, Ю.А. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве [Текст] / Ю.А. Соколова, Е.М. Готлиб. – М.: Стройиздат, 1990. – 176 с.

99. Соломатов, В.И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов [Текст]/ В.И. Соломатов, В.П. Селяев. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с.

100. Соломатов, В.И. Структурообразование и технология полимербетона [Текст] / В.И. Соломатов. – 1970. – №9 – 180 с.

101. Соломатов, В.И. Технология полимербетонов и армополимербетонных изделий [Текст]/ В.И. Соломатов. – М.: Стройиздат, 1984. – 141 с.

102. Соломатов, В.И. Переход «беспорядок – порядок» в структуре композиционных строительных материалов [Текст] / В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев // Изв. вузов. Строительство. – 1988. – №1. – С. 47– 54.

103. Соломатов, В.И. Эффекты сингулярности в изменении прочности наполненных композитов [Текст]/ В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев // Изв. вузов. Строительство. – 1990. – №10. – С. 53–56.

104. Соломатов, В.И. Кластеры в структуре и технологии композиционных строительных материалов [Текст] / В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев, А.П. Прошин // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1983. – №4. – С. 56 – 61.

105. Соломатов, В.И. О влиянии размерных факторов дисперсного наполнителя на прочность эпоксидных композитов [Текст]/ В.И. Соломатов., А.Н. Бобрышев, А.П. Прошин // Механика композитных материалов. – 1982. – №6.– С. 1008–1013.

106. Соломатов, В.И. Полимерные композиционные материалы в строительстве [Текст]/ В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев, Н.Г. Химмлер. – М.: Стройиздат, 1988. – 312 с.

107. Соломатов, В.И. Физические особенности формирования структуры композиционных строительных материалов [Текст]/ В.И. Соломатов, В.Н. Выровой // Изв. вузов. Строительство. – 1988. – №10. – С. 59 – 64.
108. Соломатов, В.И. Химическое сопротивление материалов [Текст] // В.И. Соломатов, В.П. Селяев, Ю.А. Соколова. – М: РААСН, 2001. – 284 с.
109. Степаненко, Б.Н. Курс органической химии [Текст]/ Б.Н.Степаненко. – М.: Высшая школа, 1972. – 600 с.
110. Сухарева, Л.А. Долговечность полимерных покрытий [Текст]/ Л.А. Сухарева. – М.:Химия,1984. – 240 с.
111. Сухотин, А.М. Химическое сопротивление материалов: Справочник [Текст] / А.М. Сухотин, В.С. Зотиков. – М.: Химия, 1975. – 408 с.
112. Терморезистивные полимерные композиты в машиностроении [Текст] : монография / А. Н. Бобрышев. – Старый Оскол: ТНТ, 2008. – 149 с.
113. Трегуб, В.Д. Проектирование антикоррозионной защиты строительных конструкций [Текст]/ В.Д. Трегуб. – Киев: Будивельник,1984. – 72 с.
114. Тынный , А.П. Прочность и разрушение полимеров под воздействием жидких сред [Текст] /А.П.Тынный. – Киев: Наук. думка, 1975. –206 с.
115. Улига ,Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику [Текст] / Г.Г.Улига, Р.У.Ревн. – М.:Химия,1989. – 456 с.
116. Химически стойкие полимербетоны [Текст] / Н.А. Фомичева [и др.]. – М.: НИИТЭ – Хим., 1988. – 67 с.
117. Хозин, В.Г. Формирование и роль граничных слоев связующих в полимербетонах [Текст]/ В.Г. Хозин , Ю.Г. Иващенко, В.И. Соломатов // Изв. вузов. Строительство. – 1995, №10. –с. 47–53.
118. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров [Текст] / В.Г. Хозин. – Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
119. Худяков, В.А. Разработка и исследование свойств модифицированных эпоксидных композитов для защиты от радиации [Текст]: автореф. дис.... канд. техн. наук: 05.23.05 / В.А. Худяков. – Пенза, 1994. – 14 с.
120. Худяков, В.А. Модифицированные эпоксикомпозиты специального назначения, стойкие к воздействию экстремальных природных и техногенных факторов: монография [Текст] / В.А.Худяков [и др.].– Пенза: ПГУАС, 2006 – 130 с.
121. Чернин, И.З. Эпоксидные полимеры и композиции [Текст] / И.З. Чернин. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
122. Численные методы решения строительно – технологических задач на ЭВМ [Текст]: учебник / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Б.Л. Огарков; под. ред. В.А. Вознесенского.– Киев: Выща шк., 1989 – 328 с.

123. Шевяков, В.П. Проектирование защиты строительных конструкций химических предприятий от коррозии [Текст]/ В.П. Шевяков. – М.:Стройиздат,1984. –168 с.

124. Энциклопедия полимеров. 3 том. – М.: Советская энциклопедия, 1977. –1150 с.

125. Derringer G., Suich R. Simultaneous optimization of several response variables. // Journal of Quality Technology, 1980, '12. pp. 214...219.

126. Grunewald S., Walraven J.C.. Self-compacting fiber reinforced concrete – Test methods and properties in the fresh state. 14 Internationale baustofftagung, 20.-23. September 2000. Weimar, Deutschland. Tagungsbericht – band 1. pp. 59...67.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. ЗАЩИТА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ	5
1.1. Общие представления о деградации материала	5
1.1.1. Количественные показатели деградации	5
1.1.2. Модели химического сопротивления	7
1.2. Повышение кислотостойкости материалов	9
1.2.1. Коррозия металлов и материалов на неорганических вяжущих	9
1.2.2. Основные методы защиты от коррозии	13
1.3. Химическое сопротивление полимерных композитов действию агрессивных сред	14
1.4. Структурообразование эпоксидных КМ	22
1.5. Особенности химического сопротивления композиционных материалов	33
2. ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ	35
2.1. Взаимодействие водных растворов азотной кислоты с компонентами эпоксидных композитов	35
2.2. Теоретические основы химического сопротивления эпоксидных композитов в водных растворах азотной кислоты	38
2.3. Прогнозирование долговечности	42
3. СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННО-ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ ОТ РЕЦЕПТУРНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ	47
3.1. Обоснование параметров экспериментально-статистической модели для изучения зависимости свойств эпоксидных компаундов от вида и количественного соотношения наполнителей, модифицирующих добавок	47
3.2. Исследование влияния рецептурных факторов на физико-механические свойства коррозионно-защитных компаундов с применением ЭС-моделей	58
3.2.1. Исследование влияния рецептурных факторов на прочность компаундов при сжатии	58
3.2.2. Предел прочности компаундов на растяжение при изгибе	63
3.2.3. Адгезия к цементному раствору и стали	66
3.2.4. Предел прочности при растяжении	67
4. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НА ВОДО- И ХИМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ КОМПАУНДОВ ВИДА НАПОЛНИТЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК, СТЕПЕНИ НАПОЛНЕНИЯ КОМПАУНДА, ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ	71
4.1. Построение экспериментально-статистических моделей водопоглощения компаундов	73
4.2. Моделирование зависимости водостойкости компаундов от рецептурных факторов	79
4.3. Моделирование зависимости стойкости компаундов к воздействию растворов азотной кислоты от вида наполнителей, модифицирующих добавок и степени наполнения компаунда	83

5. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННО-ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ	90
5.1. Проектирование составов ЭПР	90
5.1.1. Компаунды, наполнители и модифицирующие добавки	91
5.1.2. Составы композиций	93
5.1.3. Технология приготовления композиций	96
5.2. Исследование физико-механических свойств ЭПР	97
5.2.1. Предел прочности при сжатии	97
5.2.2. Предел прочности на растяжение при изгибе	100
5.2.3. Сопротивление удару	103
5.3. Исследование зависимостей эксплуатационных свойств ЭПР от рецептурных факторов с применением экспериментально-статистических моделей	107
5.3.1. Разработка экспериментально-статистических моделей водопоглощения ЭПР	107
5.3.2. Влияние рецептурных факторов на водостойкость ЭПР	110
5.3.3. Стойкость ЭПР к воздействию водных растворов азотной кислоты	113
6. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ КОРРОЗИОННО-ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ И ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ	118
6.1. Оптимальные составы компаундов	118
6.2. Технологическая схема изготовления изделий из коррозионно-защитных ЭК	121
6.3. Меры безопасности при изготовлении и проведении работ с эпоксидными полимерными растворами	125
6.4. Промышленное внедрение коррозионно-защитных эпоксидных полимерных растворов	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	129

Научное издание

Левицкая Любовь Владимировна

ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ,
СТОЙКИЕ В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ
Монография

В авторской редакции
Верстка Н.А. Сазонова

Подписано в печать 13.01.2015. Формат 60x84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 8,14. Уч.-изд.л. 8,75. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.
Заказ №22.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.