

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

М.А. Гаврилов

ОСОБО ПЛОТНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Пенза 2014

УДК 691.175:678:628.4.038 (035.3)

ББК [30.36+35.713]:38.39

Г12

Рецензенты: кандидат технических наук, доцент

В.А. Худяков (ПГТУ);

кандидат технических наук, доцент

С.Н. Новокрещенова (ПГУАС)

Гаврилов М.А.

Г12

Особо плотные эпоксидные композиты на основе отходов производства: моногр. / М.А. Гаврилов. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 132с.
ISBN 978-5-9282-1193-6

Приведен анализ структуры особо плотных эпоксидных композитов на основе отходов различных отраслей производства. Изложены теоретические предпосылки выбора наполнителей, матричных материалов и технологии изготовления изделий. Представлены результаты опытных исследований данного типа ЭКМ. Проведены исследования структурообразования ЭКМ, рассмотрены способы модификации с целью повышения показателей эксплуатационных характеристик и долговечности материалов.

Монография подготовлена на кафедре «Начертательная геометрия и графика» и предназначена для широкого круга специалистов в области материаловедения.

ISBN 978-5-9282-1193-6

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2014

© Гаврилов М.А., 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ _____	4
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ДИСПЕРСНО-АРМИРОВАННЫХ ПКМ _____	5
2. ЗАЩИТА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ _____	30
2.1. Количественные показатели деградации _____	30
2.2. Модели химического сопротивления _____	32
2.3. Коррозия металлов и материалов на неорганических вяжущих _____	34
2.4. Основные методы защиты от коррозии _____	38
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ _____	60
3.1. Теоретические предпосылки получения эпоксидных композитов, модифицированных волокнами асбеста _____	60
3.2. Исследование прочностных и реологических характеристик материалов на основе тонкодисперсных модификаторов _____	63
3.3. Смачивание наполнителей полимерным связующим _____	72
3.4. Теплофизические свойства модифицированных ЭК _____	76
3.5. Влияние степени наполнения и ПАВ на реологические свойства эпоксидных композиций _____	78
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ АСБЕСТОСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ, МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ _____	83
4.1. Исследование прочностных характеристик ЭКМ на основе мелкодисперсных модификаторов опытным путем _____	83
4.2. Исследование ИК-спектров образцов ЭКМ _____	85
5. ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ОСОБО ПЛОТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ В ВИДЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА _____	100
5.1. Химическое сопротивление матричных композитов _____	100
5.2. Кинетика процесса усадки _____	102
5.3. Кинетика набухания композиционных материалов _____	105
5.4. Кинетические режимы набухания и растворения композиционных материалов _____	112
5.5. Влияние агрессивных сред на прочность и долговечность композитов _____	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ _____	122
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК _____	123

ВВЕДЕНИЕ

Развитие строительной индустрии требует разработки и внедрения эффективных строительных материалов, к которым относятся и полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе различных синтетических связующих и их модификации.

Области применения ПКМ в строительстве неуклонно расширяются. Наряду с традиционными - изготовление защитных покрытий строительных конструкций, технологического оборудования и ирригационных сооружений; производство несущих строительных конструкций, санитарно-технического оборудования; усиление строительных конструкций, ускоренное производство ремонтно-восстановительных работ и др. - появляются новые. Это химически стойкие материалы для защиты от агрессивных воздействий.

Полимерные композиты (ПК) позволяют дополнительно решать проблемы, связанные с утилизацией промышленных отходов и охраной окружающей среды.

В качестве связующих в ПК широко применяется нашла эпоксидные смолы благодаря высоким физико-механическим характеристикам. Однако высокая стоимость, хрупкость, вязкость, наличие внутренних усадочных деформаций, а в ряде случаев недостаточно высокая водо- и химическая стойкость ограничивают использование эпоксидных композитов (ЭК) в строительстве.

Для устранения указанных недостатков широко применяются методы физико-химической модификации связующих, совершенствование технологических режимов производства (подготовка компонентов для полимерных смесей, формовка, термообработка), позволяющие направленно регулировать свойства ЭК. При проведении научных исследований в этих направлениях находят пути повышения долговечности и надежности строительных материалов на основе полимерных связующих.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ДИСПЕРСНО-АРМИРОВАННЫХ ПКМ

Гетерофазные системы, составляющие фазы которых взаимодействуют друг с другом только по межфазной границе, принято называть композиционными материалами (КМ). Подобные материалы представляют собой достаточно сложную иерархическую систему, которая формируется в результате физико-химических взаимодействий между исходными компонентами. Следует учесть, что свойства композитных материалов не находятся в зависимости от свойств структурообразующих компонентов и определяются во многом структурой образующегося КМ [1]. Данное определение не отражает возможности изготовления КМ на основе различных связующих (полимерных, битумных, цементных, серных и т.д.) с включением различных видов и различного количества дисперсных фаз (порошков, волокон и т.д.). Главным фактором, характеризующим общность определения, являются общие закономерности структурообразования КМ [2].

В настоящее время считается, что композиционные материалы на основе полимерных связующих (полимерные композиционные материалы, или ПКМ) имеют широкие возможности для оптимизации их свойств. Подобные материалы обладают целым рядом ценных эксплуатационных свойств, что позволяет применять ПКМ в различных областях производства, в которых ранее использовались природные каменные материалы, металлокерамика и специальные сплавы [3]. Применение ПКМ позволяет упростить задачу проектирования рациональных материалов для защиты конструкций и сооружений от воздействия агрессивных сред.

Все более расширяется функциональный диапазон ПКМ. Они не только выполняют защитную и защитно-декоративную роль (пленочные полимерные покрытия), но и становятся главной составляющей комбинированного материала в конкретных технических изделиях. Соответственно назначению и виду ПКМ дифференцируются и усложняются требования к их свойствам: адгезионным, физико-механическим, диффузионно-сорбционным, электрическим, теплофизическим, термохимическим и др. Создание новых ПКМ обеспечивается сочетанием этих свойств, что достигается различными способами модификации существующих промышленных полимеров наряду с синтезом новых видов с определенными функциональными группами, молекулярной и надмолекулярной структурой [4,5,6].

Свойства ПКМ, основанные на особенностях их агрегатных, фазовых и релаксационных состояний, делают их практически универсальными конструкционными материалами. ПКМ во многих случаях не требуют трудоемких отделочных работ, не нуждаются в защите на открытом воздухе [7,8]. Конструкции на основе ПКМ имеют высокую эффективность и на-

дежность при эксплуатации, что способствует их широкому распространению в строительстве. ПКМ используются для изготовления антикоррозионных покрытий, труб, коллекторов, электролизных и травильных ванн, емкостей для хранения агрессивных жидкостей и т.д. [6].

При проектировании состава ПКМ необходимо учесть, что гетерофазность состава является необходимым признаком композиционного материала: новый материал имеет более сложную структуру при условии сохранения исходными компонентами их индивидуальных свойств. Структура ПКМ образована полимерной матрицей, представляющей непрерывную фазу, и одной или несколькими дисперсными фазами; вид и число последних определяют вид ПКМ. В работе [1] дана следующая классификация ПКМ в зависимости от числа и вида дисперсных фаз.

1. Дисперсно-наполненные ПКМ (в матрице распределены дисперсные частицы различной природы – мел, тальк, аэросил и т. д.).

2. Дисперсно-армированные ПКМ (в матрице распределены органические или неорганические волокна сравнительно небольшого размера).

3. Армированные ПКМ (в матрице распределены ориентированные непрерывные волокна различной природы).

4. «Гибридные» связующие (смеси неспособных к взаимному растворению полимеров, образующие при отверждении пару взаимопроникающих сеток).

В зависимости от требований к проектируемому материалу может оказаться целесообразным сочетание признаков нескольких групп.

В целом, конструирование КМ, то есть создание материала с заданными свойствами, имеет задачей формирование в материале системы силовых связей и контактов структурных элементов, пространственное размещение этих элементов и связей в объеме КМ [9]. Для решения задачи конструирования КМ необходимо выделить несколько подзадач. Во-первых, следует выбрать матричный материал – полимерное связующее и способы его модификации. Во-вторых, задаемся выбором вида и дисперсности наполнителя для обеспечения необходимых физико-механических характеристик полимерного компаунда. В-третьих, выбираем наполнитель, исходя из его вида и гранулометрического состава; выбором наполнителя обеспечиваются необходимые прочностные, деформативные и специальные характеристики ПКМ. В-четвертых, определяем оптимальные технологические параметры формования и отверждения ПКМ.

Наиболее просто задача придания ПКМ специальных свойств решается при подборе материала наполнителя для дисперсно-армированных ПКМ.

Требования к матричным материалам с точки зрения обеспечения достаточной прочности и необходимого модуля упругости, адгезии к частицам наполнителя предъявляются независимо от области применения. Специальные требования к связующим - необходимый уровень вязкости,

термо-, огне- и атмосферостойкости, химической стойкости – определяют технологию изготовления и область применения ПКМ.

Характерные взаимосвязи свойств ПКМ и свойств матричных материалов приведены в табл. 1.1.

Т а б л и ц а 1.1

Взаимосвязь свойств ПКМ со свойствами матричного материала [10]

Свойства ПКМ	Свойства полимерной матрицы
1	2
Теплостойкость	Высокая температура стеклования
Водо- и атмосферостойкость	Низкое водопоглощение, слабое изменение свойств при водопоглощении
Прочность при осевом растяжении	Высокая ударная вязкость, оптимальная адгезия к армирующему материалу
Прочность при осевом сжатию	Высокая ударная вязкость, высокий модуль упругости и предел прочности при осевом сжатию, оптимальная адгезия к наполнителю и армирующему материалу
Трансверсальная прочность	Высокая адгезия к наполнителю, оптимальное значение модуля упругости
Ударная вязкость	Высокая ударная вязкость, оптимальная адгезия
Технологичность	Низкая вязкость, высокая жизнеспособность композиций, нетоксичность, невысокая температура отверждения

Приведенные в табл. 1.1 свойства образуют три группы:

- прочность, жесткость, теплостойкость;
- пластичность, ударная вязкость;
- технологические свойства.

В зависимости от строения матричные материалы (ММ) подразделяют на линейные (термопластичные), образованные не связанными между собой макромолекулами, и сетчатые (термореактивные), макромолекулы которых, в свою очередь, образуют неправильную или регулярную сетку. Линейные полимеры с малой молекулярной массой характеризуются неудовлетворительными физико-механическими характеристиками. Повысить данные характеристики можно, но за счет усложнения процесса переработки ММ. В связи с этим наиболее перспективными связующими будут являться сетчатые ММ.

Образование сетчатого полимера происходит в результате реакции поликонденсации (полиприсоединения). Данная реакция заключается во взаимодействии мономеров или олигомеров (низкомолекулярных жидких полимеров) со сшивающими агентами (отвердителями), в результате чего смесь переходит в неплавкое и нерастворимое состояние. Полученная сетка имеет пространственное строение и носит название трехмерного полимера [1]. После завершения реакции поликонденсации структура полимера остается неизменной.

При поликонденсации имеет место процесс активного выделения побочных веществ; в результате значительных усадочных деформаций возраста-

ют. Поликонденсация в блоке сопровождается значительным увеличением пористости. В ходе реакции полиприсоединения выделения низкомолекулярных побочных веществ не происходит. Так как процесс полиприсоединения сопровождается меньшими по значению значениями усадочных деформаций, использование связующих, отверждаемых по данному механизму, предпочтительнее, так как позволяет получить менее дефектный материал.

Современное развитие производства, рост количества предприятий с наличием агрессивных технологических сред предъявляют высокие требования к надежности и коррозионной стойкости конструкционных материалов и совершенствованию методов защиты материалов, прогнозирования их долговечности. Старение и разрушение строительных материалов, конструкций, технологического оборудования вследствие химической коррозии приводит не только к огромным экономическим потерям, но и к экологическим катастрофам.

Химическая промышленность РФ производит на данный момент свыше 90 тыс. наименований различных химических продуктов. Технология производства 80% из них не оптимизирована. При этом 40-50% оборудования и сооружений работает в условиях присутствия агрессивных сред, 30% – в слабо агрессивных средах и только 10% не требует активной антикоррозионной защиты.

Наибольшие потери от коррозии несут топливно-энергетический комплекс (ТЭК), сельское хозяйство, химическая и нефтехимическая отрасли промышленности. Потери металла вследствие химической коррозии составляют: в ТЭК – 30%, химии и нефтехимии – 20%, сельском хозяйстве – 15%, металлообработке – 5% [11]. В настоящее время проблема коррозии усугубляется резким старением основного металлофонда, физическим и моральным износом, совершенно недостаточной степенью возобновляемости и реновации. Большая часть из 800 млн. тонн потенциально опасных стальных конструкций выработала свой ресурс на 50-70%. Значительная часть сооружений вступает в период интенсификации отказов.

Характер технологической среды оказывает значительное влияние на закономерности коррозионных процессов и требует принятий различных решений для осуществления основной инженерной задачи – защиты материалов и конструкций от коррозии. В настоящее время на многих объектах различных отраслей промышленности (химической, металлургической, стекольной) используются растворы азотной кислоты и ее смеси с различными кислотами. Многочисленными исследованиями и натурными обследованиями установлено негативное воздействие азотной кислоты на конструкционные материалы. Так, на одном из предприятий по производству азотосодержащих удобрений Самарской области были проведены исследования, которые показали, что защитные сооружения из тяжелого бетона,

керамического кирпича и металла имеют низкую стойкость к азотнокислой химической коррозии.

При проектировании защиты химического производства от воздействия агрессивных азотнокислых факторов основное внимание уделяется анализу характера агрессивной среды и условиям протекания процесса. Наиболее перспективными матричными материалами для создания стойких к азотнокислой коррозии ПКМ являются ММ на базе сетчатых полимеров – эпоксидных, полиэфирных, фенолформальдегидных. Интерес к ПКМ на основе терморезистивных связующих обусловлен многочисленными преимуществами ММ данного класса, среди которых [10]:

- хорошие технологические свойства;
- невысокая температура отверждения;
- высокая адгезия к многим типам наполнителей;
- возможность широкого варьирования свойств конечного продукта за счет изменения рецептурных и технологических факторов;
- сравнительно невысокая усадка (особенно у эпоксидных ММ) и как следствие стабильность размеров изделий;
- сравнительно высокая теплостойкость;
- химическая стойкость, водо- и атмосферостойкость.

Приведенные выше факторы обуславливают выбор матричного материала на основе эпоксидной смолы с точки зрения упрощения технологического процесса изготовления защитного покрытия. О стойкости эпоксидного связующего в азотнокислой среде можно судить по данным, предоставленным в табл. 1.2.

Т а б л и ц а 1.2

Изменение стойкости эпоксидного связующего после 720 ч экспозиции в агрессивных средах [12]

Среда	Стойкость микротвердости	Изменение массы, %
1	2	3
Кислота H ₂ SO ₄ :		
3 %	0,7	+0,15
30 %	0,8	+0,74
60 %	0,5	+0,02
Кислота HNO ₃ :		
10 %	0,9	+0,94
50 %	0,9	+0,2
70 %	0,5	—
Вода H ₂ O	0,7	+1,14

Эпоксидные смолы неустойчивы к действию азотной кислоты концентрацией выше 70 %. После экспозиции образцов в 80 % растворе азотной кислоты в течение 720 часов образцы разрушились [12].

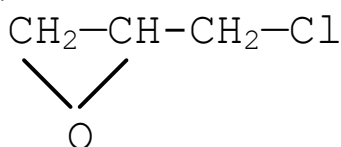
Как следует из табл. 1.2, продукты отверждения эпоксидных смол являются одними из наиболее перспективных матричных материалов для создания стойких к азотной кислоте коррозии КМ.

Эпоксидные смолы [13-16] – это олигомеры или мономеры, содержащие в молекуле не менее двух эпоксидных или глицидиловых групп и способные превращаться в полимеры пространственного (сетчатого) строения. Эпоксидные полимеры широко используются в строительной технологии в качестве защитных антикоррозионных покрытий строительных конструкций и оборудования, заливочных компаундов различного назначения [17].

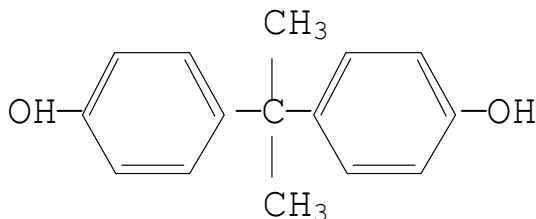
ПКМ на основе эпоксидных смол – эпоксидные композиционные материалы (ЭКМ) – отличаются высокой прочностью, низкой проницаемостью, высокой химической стойкостью. Их демпфирующая способность в 5-6 раз выше аналогичного показателя чугуна. Они не требуют дополнительной окраски. Применение различных наполнителей в составе ЭКМ позволяет получить материалы со специальными свойствами.

При взаимодействии ЭКМ с агрессивной средой стойкость полимербетонов обусловлена правильным выбором вяжущего, наполнителей, заполнителей, а также отвердителей [18, 19]. По мнению многих исследователей [20, 21], наполнитель должен быть инертным к агрессивным средам. Между смолой и наполнителем должна быть соответственно хорошая адгезия, близкие значения коэффициентов температурного расширения, определенное соотношение упругих свойств. Это осуществляется подбором пар «смола – наполнитель» и химической активацией поверхности наполнителя.

Наиболее широко используемыми в промышленности являются дианоxyвые эпоксидные смолы, синтезируемые конденсацией эпихлоргидрина (3-хлор-1,2-эпоксипропана):



с дигидроксифенилпропаном (2,2-бис-(p-гидроксифенилом))



На основе этих веществ получены следующие марки отечественных смол: ЭД-24, ЭД-24Н, ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16, ЭД-16Р, ЭД-14, ЭД-14Д, ЭД-НСП, ЭД-20СП, ЭД-10, ЭД-8. За рубежом наиболее распространены торговые марки: аральдит, эпикот, эпон, эполак, хайсол, нурекс, сумикон, унокс [22, 23].

Молекулярная масса эпоксидно-диановых смол находится в пределах 350 – 3500. Кроме самостоятельного применения, диановые эпоксидные смолы используются для модификации других типов связующих (полиамидных, карбамидных, полиэфирных) [24,6].

Эпоксидные олигомеры относятся к классу простых эфиров с боковыми гидроксильными и концевыми эпоксидными группами [13]. Установлено, что эпоксидные группы определяют химическую стойкость, прочность и высокотемпературные характеристики отвержденного полимера, а гидроксильные группы являются адгезионно-реакционноспособными. Содержание эпоксидных групп – 2–2,5%, гидроксильных – 6,8–0,1% по массе. При этом по мере роста молекулярной массы концентрация эпоксигрупп снижается, а гидроксигрупп – увеличивается; смола переходит из жидкого агрегатного состояния переходит в твердое с температурой размягчения 85–100 °С.

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 хрупкого вещества. Плотность эпоксидных смол колеблется в пределах 1150 – 1210 кг/м³. Они растворимы в ацетоне, бензоле, толуоле, этилацетате, метилэтилкетоне, диоксане, их смесях со спиртами и других органических растворителях.

При разработке ЭКМ необходимо учитывать современные требования повышенной экологической безопасности при производстве таких материалов. Результаты проведенных исследований указывают на низкую токсичность продуктов отверждения эпоксидных смол. Данный фактор представляется определяющим при оценке экологичности процесса производства ПКМ на базе эпоксидно-диановых смол.

По мнению большинства авторов, полимеры на основе эпоксисоединений обладают следующими основными достоинствами:

- высокая адгезия к различным материалам;
- пластичность и морозостойкость;
- отверждение без выделения побочных продуктов и, как следствие, незначительная усадка;
- высокая химическая стойкость (ЭКМ стойки к воздействию многих кислот, щелочей и органических растворителей);
- достаточная теплостойкость;
- хорошие диэлектрические свойства;
- возможность регулирования свойств полимеров при помощи выбора отвердителя.

Среди всех термореактивных смол (за исключением полиамидных) эпоксидные обладают наиболее низким коэффициентом линейного терми-

ческого расширения, что облегчает их совмещение с минеральными наполнителями.

К настоящему времени основные закономерности связи химической структуры и процесса отверждения с конечными физико-механическими свойствами ЭКМ большей частью исследованы. Варьируя характеристики различных отвердителей, удастся получить разнообразные материалы с широким спектром свойств [10].

Благодаря высокой реакционной способности эпокси- и гидроксильных групп отверждение эпоксидных олигомеров происходит под действием мономерных, олигомерных и полимерных связующих, таких как амины, амиды, ангидриды и кислоты, некоторые виды смол, изоцианаты и т.п. Химическое взаимодействие может происходить как по эпоксидным, так и по гидроксильным группам олигомера. Высокая реакционная способность этиленоксидного цикла эпоксидных и глицидиловых групп открывает возможность сополимеризации эпоксисоединений с различными веществами, содержащими в молекуле подвижный атом водорода. Таким образом, становится возможным в широких пределах варьировать режимы отверждения (температуру, время) и характеристики получаемых трехмерных полимеров [25].

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 [13]. Окончательное количество отвердителя устанавливается в зависимости от конкретных условий – температуры, вида, количества и влажности наполнителя, типа пластификатора и модификатора [24]. Материалы с полимеризационными отвердителями отличает повышенная адгезия к металлам, стеклу, они составляют основу клеев и связующих для армированных пластиков.

В зависимости от типа сшивающего агента реакция может протекать при комнатной температуре (и сопровождаться значительным выделением тепла) или же требовать нагревания [26]. В композитах, стабильных при нормальных температурах и быстро отверждающихся при повышенных, используют микрокапсулированные отвердители или отвердители, нанесенные на цеолиты.

Набором сшивающих агентов и добавок к ним можно регулировать скорость и глубину отверждения эпоксидов. Так, введение в композиции соединений с группами OH, SH или COOH (резорционно-формальдегидные смолы, тиоколы, салициловая кислота) повышает реакционную способность, что позволяет быстро отверждать эпоксидные смолы при

сравнительно низких температурах. Добавки, увеличивающие молекулярную подвижность, способствуют росту глубины превращения олигомера в полимер.

Исходный олигомер, как и всякая полярная жидкость, характеризуется наличием упорядоченных областей – ассоциатов, являющихся результатом физического взаимодействия отдельных молекул вследствие теплового движения. Ассоциаты в эпоксидных и других, подобных им, олигомерах имеют форму глобул и фиксируются при отверждении системы. Многочисленные экспериментальные исследования [4, 27] показали, что все попытки изменения характера структуры за счет широкого варьирования химического строения исходных олигомеров и отвердителей, а также изменения условий структурообразования или воздействия на отвержденный полимер различных физических полей не приводили к существенному изменению надмолекулярной структуры сетчатого полимера. Во всех случаях она оставалась глобулярной, изменялись только размер и объемная доля надмолекулярных образований.

Таким образом, пространственно-сшитые полимеры можно рассматривать как густосетчатые агрегаты (микрогели, микрозерна, глобулы), распределенные в редкосетчатой матрице. Последняя является более дефектной и менее прочной фазой полимерного материала из-за содержания большого количества низкомолекулярных фракций. Содержанием и свойствами матрицы определяются основные эксплуатационные характеристики ЭКМ [4,28].

В работе [29] постадийно рассматривается процесс изменения структуры эпоксидного олигомера при отверждении. Показано, что процесс сшивания проходит через стадию образования отдельных пространственно-сшитых частиц, число которых растет, однако они не связаны друг с другом. Смола термопластична, способна к плавлению и растворению. В точке гелеобразования, по достижении некоторой критической концентрации глобулы соединяются между собой сеткой химических и физических связей, образующих так называемую матрицу. Последняя имеет относительно низкую молекулярную массу. На последней стадии процесса отверждения растет число химических сшивок как внутри глобул, так и между ними.

Следует отметить, что процесс сшивания после гелеобразования проходит в условиях ограниченной молекулярной поверхности. Поэтому в полностью отвержденном полимере наряду с гель-фракцией всегда присутствует золь-фракция, представляющая собой низкомолекулярные растворимые вещества.

Характер структурообразования зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия, гибкости и взаимного расположения макромолекул. Для холодного отверждения смол с молекулярной массой менее 1000 в качестве отвердителя применяют алифатические амины, взятые в количестве 5...15% от массы смолы [30], 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 [31].

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 готовых изделиях не образуются [26].

Жизнеспособность композиций с алифатическими аминами составляет от нескольких минут до трех часов. При комнатной температуре длительность отверждения составляет около 24 часов, однако степень отверждения продолжает увеличиваться в течение 10...30 сут и к 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 [13]. В процессе термообработки происходит увеличение многих физико - механических показателей полимера (в частности, предела прочности при сжатии и модуля упругости).

Наиболее распространенным алифатическим аминным отвердителем является полиэтиленполиамин (ПЭПА). Приведенные в работе [32] результаты экспериментальных исследований указывают на то, что использование отвердителей, отличных от ПЭПА, позволяет в лучшем случае получать материалы с аналогичными физико-механическими характеристиками. В частности, предел прочности на сжатие ЭК, изготовленных с использованием некоторых отвердителей, заметно снижен по сравнению с аналогичным показателем для материалов на основе ПЭПА: в случае продукта конденсации формальдегида с этилендиамином – на 3...5%, в случае низкомолекулярных полиаминоолигоимидов – на 25...30% [32].

Отвержденные аминами эпоксидные смолы имеют плотную гетерогенную 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 [13]. 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 [26].

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 ЭКМ (при комнатной температуре отверждение продолжается 2...3 сут, однако продукты получают 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 [10].

Известно, что без наполнителей (органических или минеральных) полимеры практически не применяются. Наполнение может рассматриваться как один из основных широко используемых и высокоэффективных методов физико-химической модификации как линейных, так и сетчатых полимеров, так как оно позволяет решить задачу разработки композитов с высокими показателями механической прочности, жесткости, химической стойкости, диэлектрических и других свойств при одновременной простоте технологии переработки и относительно низкой стоимости.

В полимерных композиционных материалах в подавляющем большинстве случаев используются твердые высокодисперсные наполнители с частицами зернистой, чешуйчатой формы и волокнистые наполнители [39]. Хорошо зарекомендовали себя бинарные наполнители.

В зависимости от химической природы наполнители подразделяются на минеральные и органические. Для придания специальных свойств (демпфирующих, антикавитационных, безыскровости, токопроводности, износостойкости и др.) в полимерные композиции вводят также полимерные наполнители: порошок поливинилхлорида, резиновая крошка, полиэтилен, эпоксидный полимер, бакелитовая мука или металлические: порошки железа, меди, никеля, цинка и др.

Наполнители либо оказывают усиливающее, упрочняющее действие на полимер, либо играют пассивную роль, лишь разбавляя полимер, снижая его расход. В первом случае их относят к активным, во втором – к инертным.

В настоящее время общепринято, что строение неоднородных гетерогенных систем описывается через описание их структурных уровней. В вопросах наполнения сетчатых полимеров в композитах преимущественно строительного назначения ведущая роль принадлежит школе проф. В. И. Соломатова [40 – 42]. Эта единая система научных представлений о закономерностях структурообразования и свойствах композиционных материалов получила название полиструктурной теории [34].

Вопросы направленного регулирования свойств ПКМ решаются для его отдельных структурных уровней, выделение которых основано на характере доминирующего взаимодействия в системе. Выделено три структурных уровня: микроструктура полимерного компаунда, мезоструктура

растворной части и макроструктура полимербетона. Микроструктура компаунда образуется при совмещении матричного материала и тонкодисперсного наполнителя (возможно, в присутствии добавок – пластификаторов, модификаторов или аппретов). Мезоструктура полимерраствора получается при совмещении полимерного компаунда и мелкого наполнителя. Макроструктура же полимербетона образуется при совмещении полимерраствора и крупного заполнителя.

В результате КМ представляют собой иерархическое объединение структур от низшего к высшему уровню. Структура и свойства КМ определяются процессами, происходящими при взаимодействиях внутри каждого отдельного уровня и между различными уровнями [34].

В соответствии с работой [33] в рамках полиструктурной теории установлены следующие принципы технологии КМ:

- приготовление и использование наполнителей требуемой дисперсности и физико-химической активности;
- широкое применение 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.

Многие авторы выделяют только структурные уровни компаунда и полимербетона, так как набор основных структурообразующих факторов для мезо- и макроструктур практически полностью одинаков.

Разделение дисперсных фаз на наполнители и заполнители имеет основной различие в характере доминирующих явлений на межфазной границе и не определяется однозначно размерами частиц, хотя и связано с ними.

Переход 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 при виброуплотнении [35].

В работе [34] 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 производится разграничение. Для наполнителей определяющими являются поверхностные характеристики, для заполнителей – прочность и плотность упаковки [33].

Необходимо отметить следующее. Совместное действие основных структурообразующих факторов не может быть представлено простым суммированием парциальных влияний [33].

Свойства эпоксидного компаунда (ЭК) как одного из видов ПК оказывают доминирующее влияние на физико-механические свойства материала. При этом специальные требования к наполнителю, обусловленные областью применения материала, часто отходят на второй план. Следует также отметить возможность самостоятельного использования ЭК при изготовлении химически стойких покрытий.

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 [1]. 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.

Наиболее часто свойствами, подлежащими оптимизации, являются предел прочности при сжатии и модуль упругости. В этом случае усиление может быть достигнуто при условии высокой адгезии матричного материала к поверхности жестких и прочных частиц наполнителя [36].

Минеральные наполнители, не претерпевая в КМ физико-химических изменений, в то же время приводят к возникновению в КМ внутреннего ван-дер-ваальсова поля, вызывающего упорядочение структуры матрицы в зоне действия поверхностного потенциала частиц [37].

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) [38].

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 [37] 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 аген-

та); влияние наполнителя на отверждение ММ; наличие аппретов на поверхности наполнителя; эффекты упорядочения [38].

В работе [36] 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 [43].

Постоянно растущий спрос на эпоксидные и другие полимерные материалы, требования к комплексу эксплуатационных свойств, долговечности и надежности в сочетании с экологичностью, а также дефицит химического сырья стимулируют поиск путей создания новых полимеров и композиционных полимерных материалов наряду с совершенствованием уже известных. При этом следует отметить, что модификации на современном

этапе зачастую оказывается предпочтение ввиду более быстрого и полного удовлетворения требований потребителей без значительных затрат на длительные и дорогостоящие разработки новых материалов. Например, за последнее время примерно половина всех рецептур лакокрасочных материалов заменена подобным образом [23].

Целью модификации является улучшение технологических и конструктивных характеристик материалов на основе эпоксидных полимеров, а также увеличение срока их службы в сложных эксплуатационных условиях. Это – прежде всего, регулирование скорости и температуры отверждения, повышение жизнеспособности и снижение вязкости, кроме того, улучшение деформационно-прочностных свойств, тепло- и химостойкости, снижение ползучести и горючести, совершенствование экономических показателей (сокращение расхода эпоксидных смол, уменьшение стоимости композитных материалов, утилизация крупнотоннажных отходов). Модификация, как известно [14, 24, 25], заключается в целенаправленном изменении структуры полимеров на различных уровнях и связанных с ней свойств. Она может осуществляться практически на всех стадиях технологического процесса, начиная с подготовки компонентов и кончая готовым изделием.

Наиболее распространенным в литературе [15] является деление существующих методов модификации на три основные группы: химические, физические и физико-химические. Часто используются и комбинированные методы.

Наполнение полимеров является одним из наиболее известных и важных методов их модификации. Свойства наполненного полимерного материала обуславливаются, в первую очередь, видом наполнителя, его дисперсностью, степенью наполнения, характером поверхности наполнителя, природой взаимодействия на границе полимер-наполнитель.

В качестве наполнителей и заполнителей в ПК используют природные минералы, горные породы: кварц, каолин, андезит, мел, базальт, диабаз и другие, а также искусственные материалы: аэросил, кокс, графит, отходы различных производств. Форма частиц наполнителей очень разнообразна: сферическая, чешуйчатая, в виде дисков, чаще всего неправильная. Она зависит от природы наполнителя, способа его дисперсирования и заметно влияет на свойства ПК [26, 27]. Более предпочтительны волокнистые наполнители и менее с формой частиц близкой к шарообразной.

В работах [28, 29] дана достаточно полная классификация наполнителей ПКМ. Они классифицируются по происхождению: естественные и искусственные; свойствам по отношению к различным факторам, например, агрессивным средам: кислотостойкие, щелочестойкие, универсальные; размерам частиц: грубодисперсные, тонкодисперсные; влиянию на свойства композитов: активные и инертные и т.д. Необходимо отметить, что принятое деление наполнителей является достаточно условным, поскольку,

например, активный наполнитель, улучшая прочностные характеристики, может отрицательно влиять на другие свойства ПК.

Наполнение полимеров приводит к упрочнению композитов. В работах [30, 31, 32, 33] упрочняющий эффект наполнителя связывается с его ориентирующим действием и переходом полимера в состояние тонких пленок на поверхности частиц наполнителя. ПКМ можно рассматривать при этом, как слоистую систему, составленную из чередующихся слоев наполнителя и ориентированных адсорбированных слоев полимера. Экспериментальные данные подтверждают эту модель: прочность композитов повышается с ростом величины активной поверхности наполнителя до определенного максимума, соответствующего предельно ориентированному бимолекулярному слою и связующего. Поскольку связующее в композите обеспечивает одновременность работы под нагрузкой всех частиц наполнителя, склеивая их, в усилении полимеров большую роль играют процессы адгезии на границе раздела фаз полимер-наполнитель [34, 35]. Однако характер взаимодействия полимера с наполнителем в композитах очень сложен и до конца не выяснен.

В последнее время исследования структурообразования композитов позволили по-новому взглянуть на эффект усиления наполнителем полимера. Представления об оптимальной структуре, как среде с равномерно распределенным дисперсным наполнителем, покрытым ориентированными пленками, не в полной мере объясняет упрочнение композитов, тем более, что практически равномерного распределения частиц наполнителя достичь невозможно. Установлено, что композиционный строительный материал представляется полиструктурным, составленным из многих структур, переходящих и проникающих одна в другую по принципу "структура в структуре". Для решения инженерных задач достаточно рассматривать структуру композиционных материалов на двух уровнях: микроструктуры, присущей связующим, и макроструктуры, характерной для композита в целом [36, 37, 38]. Свойства микроструктуры определяются процессами, протекающими в контактной зоне жидкой и твердой фаз, то есть зависят от природы наполнителя или физико-химической активности его поверхности, количества и дисперсности наполнителя. Макроструктура образуется при совмещении связующего, микроструктуры с наполнителем средних и крупных фракций песка, щебня. Эксплуатационные свойства композитов определяются свойствами и соотношением микро- и макроструктуры, причем микроструктура играет решающую роль в процессе структурообразования. Такое разделение полиструктуры достаточно для практической технологии и отражает объективные закономерности структурообразования и формирования свойств композитов [39].

Влияние вида наполнителя на микроструктуру ЭК в первую очередь связано с кинетикой отверждения и характером структурообразования в граничных слоях. Отмечается [40], что независимо от минералогического

состава наполнителя, его введение в полимер приводит к возникновению активных центров структурообразования. Вблизи его поверхности формируется отличная от матричной в объеме структура. Первичными факторами, влияющими на свойства микроструктуры ЭК являются: адсорбционное взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя (необходимое условие адгезии), число возможных конформаций цепей в граничном слое в результате этого взаимодействия и ограничения, накладываемые геометрией поверхности [30].

Часто для повышения прочностных характеристик и уплотнения структуры ЭК используют бинарные наполнители: для кварцесодержащих мел, корунд, доломит; некварцесодержащих сочетания: микроклин-магнетит, роговая обманка, корунд и другие [48, 50]. Основным условием подбора пар наполнителей является схожесть геометрических констант кристаллов наполнителей и близость или кратность их элементарных ячеек.

Значительно повысить прочность, средопроницаемость и химическую стойкость эпоксидных композитов позволяет применение бинарных наполнителей наряду с прессованием [95]. В качестве дисперсного, химостойкого наполнителя была использована пензенская опока, предварительно просушенная при температуре +110 – 120 °С и размолотая до удельной поверхности 1200-1500 см²/г. Дисперсный наполнитель вводили в предварительно модифицированный эпоксиолигомер, после него осуществляли введение в композицию отвердителя АФ-2.

В качестве мелкозернистого наполнителя использовали отходы производства стекла с удельной поверхностью 3-42 см²/г. Оптимальный зерновой и гранулометрический состав мелкозернистого наполнителя подбирали расчетно-экспериментальным методом с целью получения наибольшей плотности упаковки. Высокая плотность и эффективный химический состав мелкозернистого наполнителя обеспечивает высокие радиационно-защитные свойства композитов.

Мелкозернистый наполнитель совмещается со связующим на последней стадии изготовления полимербетонных смесей.

Из полимербетонной смеси с объемным наполнителем 0,81–0,83 методом прессования изготавливают плитные или блочные материалы. За счет давления прессования происходит принудительное заполнение пустот между зернами наполнителя и офактуривание наружной поверхности материала химически стойким связующим.

Химическую стойкость пресс-композитов определяли по потере прочности при сжатии образцов после экспозиции в течение 12 месяцев в 20% растворе Na₂SO₄. В качестве контрольных составов были взяты пресс-композиты на отходах производства. Результаты исследования показали прирост химической стойкости пресс-композитов с химически стойким наполнителем на 18%.

Шведский исследовательский институт цемента и бетона для защиты железобетонных сооружений атомной энергетики рекомендует применять две системы армированных покрытий. Первая включает эластичный слой, полимерный слой, армированный стеклотканью, и покровный слой. Вторая система включает только армированный и покровный слои. Лучшей трещиностойкостью обладает система, включающая грунт – хлоропрен с растворителем; эластичный слой – хлоропрен с растворителем; покровный слой на эпоксидной эмали.

Степень наполнения определяет количество реагирующих функциональных групп эпоксидного олигомера. На примере ЭК, наполненных молотым и рядовым кварцевым песком, портландцементом [43, 49] рассматривается влияние степени наполнения на прочностные свойства: предел прочности при сжатии, предел прочности при изгибе и ударную циклическую прочность. Отмечается, что характер изменения прочности при варьировании степени наполнения идентичен для различных образцов, что свидетельствует о едином физическом механизме этих изменений. Основными параметрами, влияющими на прочность и характеристики микроструктуры является величина общей площади поверхности частиц наполнителя и среднее значение расстояния между смежными частицами. Эти параметры непосредственно связаны между собой и оказывают на прочность как совместное, так и самостоятельное действие. Изменение площади поверхности наполнителя, в основном, влияет на адгезионную прочность, а расстояние между частицами на когезионную прочность полимерной матрицы. Увеличение концентрации наполнителя приводит к повышению степени сшивания микроструктуры композита и появлению преднапряженных мостиков молекулярных цепочек матрицы между смежными частицами. При значительном повышении степени отверждения за счет дефицита связующего происходит разрыв межмолекулярных цепочек, что приводит к разупрочнению композита. Различия в состоянии микроструктуры проявляются в характере разрушения ЭК при изменении концентрации наполнителя. Малонаполненные ЭК более склонны к вязкому разрушению, тогда как высоконаполненные к хрупкому. Метастабильное состояние является переходным и разрушение ЭК при этом не имеет ярко выраженного характера. В зоне метастабильных состояний усиливающее действие наполнителя на ЭК максимально.

Существенное влияние на микроструктуру ЭК оказывает дисперсность наполнителя. Количественная оценка влияния дисперсности наполнителя на свойства композитов дается в работах [33, 48]. При исследовании прочностных характеристик эпоксидных полимеррастворов выявлена оптимальная удельная поверхность для кварцевого песка 0,12-0,23 м²/г. Дальнейшее увеличение дисперсности наполнителя хотя и приводит к некоторому улучшению свойств, но экономически себя не оправдывает, так как резко возрастают затраты на помол и приготовление композита. Кроме того, высо-

кодисперсные наполнители агрегируются, что приводит к технологическим трудностям, а также к снижению физико-механических свойств ЭК.

Отмечается [51], что главной величиной, оказывающей непосредственное влияние на прочность ЭК при изменении дисперсности кварцевого песка, является доля удельной поверхности, приходящаяся на одну частицу. Адгезионно-когезионный характер разрушения ЭК свидетельствует о разрыве у поверхности частиц песка адгезионного слоя, переходящем в структуру полимерной матрицы. Изменением дисперсности наполнителя можно регулировать величину общей площади поверхности его частиц и расстояние между частицами. Таким образом, оптимальное распределение частиц в объеме ЭК и переход его структуры в метастабильное состояние можно достичь как изменением дисперсности наполнителя, так и степени наполнения. Увеличение удельной поверхности наполнителя (кварца) до 0,5-1,0 м²/г обеспечивает резкое возрастание прочности. Дальнейшее увеличение дисперсности до удельной поверхности 5 м²/г и 10 м²/г мало влияет на упрочнение системы [45].

Влияние на микроструктуру количества наполнителя и адсорбционных свойств его поверхности подтверждают исследования ИК спектров эпоксидных композиций. При изменении количества и марки белой сажи, используемой для наполнения ЭК изменяется кинетика отверждения и структура композитов [42].

Параметры микроструктуры ЭК зависят и от типа эпоксидной смолы и отвердителя. Особенно это важно для кварцесодержащих наполнителей, так как увеличение эпоксигрупп в молекуле связующего (при замене ЭД-16 на ЭД-20) усиливается взаимодействие эпоксидной смолы и наполнителя (стекла, кварца) как за счет образования водородных и ориентационных связей, так и ковалентных между гидроксильными группами поверхности кремнезема и эпоксигруппами [48].

Сравнение прочностных показателей ЭК, наполненных цементом, показало, что предел прочности при сжатии композитов на основе ДЭГ-1 61,6 МПа, на основе ЭД-22 – 47,5 МПа [55]. Композиты отверждались алифатическим отвердителем триэтилгетроамином (ТЭТА), следовательно он более эффективен при отверждении алифатических смол (ДЭГ-1), чем ароматических (ЭД-22). Использование в качестве отвердителя ЭК на основе ЭД-22 ароматического отвердителя АБА повышает их предел прочности при сжатии до 85 МПа.

Влияние наполнителя на макроструктуру связано с кластерообразованием в ЭК. Зерна наполнителя, за счет стремления системы к уменьшению поверхностной энергии агрегируются в кластеры, которые существуют в композите наряду с неагрегированными частицами. Метастабильное состояние системы, обеспечивающее максимальное насыщение структуры кластерами приводит к наибольшему ее упрочению. Формирование макроструктуры определяется: объемной долей полимерного связующего и за-

полнителя и упаковкой последнего, соотношением их прочностных и деформационных свойств, а также интенсивностью взаимодействия между связующим и наполнителем [56].

В связи с возрастающим объемом применения эпоксидных композиционных материалов и расширением сырьевой базы их компонентов принципиальное значение приобретает задача уточнения пределов их работоспособности в различных агрессивных средах. В настоящее время допрос использования полимерных композитов в наиболее распространенных агрессивных средах активно изучается [57, 58, 59, 60, 61, 62].

Отмечается, что стойкость композитов в первую очередь реализуется благодаря химическому сопротивлению связующего и зависит от сопротивления отдельных фаз и характера агрессивной среды [63, 64]. Более эффективно использование в качестве связующего эпоксидных смол, содержащих большее количество реакционно-способных групп, которые вступая во взаимодействие с наполнителем, обеспечивают более прочное присоединение с ним. Так, адгезия смолы ЭД-20 к стеклу выше по сравнению с ЭД-16 [48].

Обширные данные по химической стойкости ЭК, наполненных коксом, трепелом, графитом, сульфированным углем, флюоритом в зависимости от концентрации растворов кислот и щелочей, температуры среды приведены в работах [63, 64, 65, 66]. Отмечается влияние на химическую стойкость природы, количества и «дисперсности наполнителя, которые должны способствовать максимальному уплотнению структуры композита, повышению адгезионного взаимодействия на границе полимер-наполнитель [67, 68, 69, 70, 71].

Выявлено, что наиболее эффективно работают в условиях кислых сред ЭК, наполненные кислотостойкими наполнителями, андезитом, каолином, диабазом, гранитом, кварцем [74, 75], щелочных щелочестойкие: цемент, мрамор, мел, доломит [76]. При введении в ЭК инертных наполнителей: графита, кокса, сажи обеспечивается работоспособность композитов в кислотных и щелочных средах.

Так предел прочности при сжатии полимеррастворов на основе ЭД-20, наполненных кварцевым и известковым песком через 360 суток экспозиции в 60 % растворе гидроокиси натрия соответственно составил 60 МПа и 84 МПа, в 10 % растворе хлористого натрия 49 МПа и 82 МПа, в 20 % растворе соляной кислоты 57 МПа и 45 МПа [77]. Испытания композитов на основе ЭД-16, наполненных графитом и двуокисью титана показывают, что их химстойкость при использовании инертного наполнителя несколько ниже, но это не препятствует его применению. Коэффициент химической стойкости ЭК наполненных графитом (100 %) через 6 месяцев экспозиции в 10 % растворе гидроокиси натрия составил 0,75 %, 10 % растворе соляной кислоты 0,74, 10 % растворе серной кислоты 0,78. У ЭК, наполненных

двуокисью титана (100 %), при аналогичных испытаниях соответственно получен коэффициент 1,27, 1,02 и 1,25 [78].

Повышение дисперсности наполнителя от 0,07 до 0,2 м²/г повышает коэффициент диффузии ЭК, наполненного кварцевой мукой, в 3 % водном растворе серной кислоты. Зависимость величины сорбции и коэффициента диффузии от содержания наполнителя имеет экстремальный характер, а от количества пластификатора линейный. Установлена оптимальная дисперсность 0,2 м²/г [79].

Экстремальный характер зависимости химической стойкости ЭК от степени наполнения подтверждаются испытаниями в кислотных и щелочных средах. Коэффициент химстойкости в 10 % растворе гидроокиси натрия после выдержки в течение 6 месяцев композитов, наполненных графитом в количестве 25 %, 60 % и 100 % соответственно составил 1,02, 0,83 и 0,75, а у наполненных в таких же количествах двуокисью титана 0,97, 1,65 и 1,27. При аналогичных испытаниях ЭК, наполненных графитом в 10 % растворе соляной кислоты при содержании наполнителя 25 %, 50 % и 100 % получен соответственно коэффициент стойкости 0,89, 0,57 и 0,74 [78].

Большой материал накоплен по влиянию ПАВ на стойкость ЭК в агрессивных средах [80,81,82,83,84]. Их используют как аппретирующие добавки и модификаторы эпоксидной смолы. Применение аппретов особенно эффективно для кварцесодержащих наполнителей. Хотя и эти наполнители и эпоксидная смола являются стойкими в кислотах, стойкость полимеррастворов мала [85, 86] из-за слабой связи полимера с наполнителем, за счет адсорбирования молекул воды поверхностью последнего.

Установлено, что ЭК, наполненные кварцевым песком, с добавкой 1 % сульфанола, СП-4, окиси алкилдиметиламина через 360 суток экспозиции соответственно имеют предел прочности при сжатии в 60 % растворе гидроокиси натрия 63 МПа, 69 МПа и 73 МПа, а в 20 % растворе соляной кислоты 55 МПа, 60 МПа и 65 МПа. При использовании в качестве наполнителя известняка предел прочности при сжатии ЭК с теми же добавками после года выдержки соответственно составил в 60 % растворе гидроокиси натрия 84 МПа, 92 МПа и 97 МПа [77]. Поэтому, для повышения химической стойкости ЭК, наполненных кислыми наполнителями необходимо применять катионоактивные и неионогенные ПАВ. При использовании основных наполнителей следует применять анионоактивные и неионогенные ПАВ.

Химическая стойкость ЭК существенно зависит от вида и количества отвердителя [71,87,88], характера образующихся при твердении молекулярных связей. Отверждение эпоксидных полимербетонов – аминокомплексом повышает их стойкость соляной, хромовой, уксусной кислотам. Отверждение ароматическими полиаминами с устойчивым кольцом в структуре также повышает стойкость композитов. Применение алифатических полиаминов менее эффективно.

Химическая стойкость определяется не только с компонентами ЭК, но и параметрами агрессивной среды, основными из которых являются ее вид, время действия, температура и концентрация [89].

Отмечается, что стойкость ЭК в щелочных средах, как правило, ниже чем в кислотных. Композиты имеют минимальный коэффициент химической стойкости при воздействии неорганических кислот малых и больших концентраций. Например, при концентрации серной кислоты более 60 % и азотной более 70 % разрушается полимерная матрица [90]. Повышение концентрации раствора гидроксида натрия с 10 до 40 % приводит к снижению коэффициента стойкости композита, наполненного графитом на 3 %. При использовании в качестве наполнителя окиси титана этот коэффициент увеличивается на 3 % за одинаковый период экспозиции. Стойкость при изменении концентрации агрессивной среды определяется конкретным составом ЭК [77].

Установлено снижение в 2 раза предела прочности при сжатии ЭК, наполненных белой сажей в 20 % растворе электролита через 6 месяцев при повышении его температуры с 20 до 90 °С [91].

На основании экспериментальных данных приводятся обширные аналитические исследования химической стойкости ЭК [92, 93, 94].

Таким образом, можно сделать вывод, что ЭК обладают высокой стойкостью к действию наиболее распространенных агрессивных сред: растворов кислот, щелочей и их солей. Однако высокая активность и температура агрессивной среды, продолжительное время ее воздействия, недостаточная химическая стойкость наполнителя по отношению к среде и другие факторы значительно ускоряют деструкцию ЭК. Поэтому при проектировании конкретных составов ЭК необходимы поправки в рецептуре на реальные условия эксплуатации материала.

Проектирование конкретных составов ПК должно вестись с учетом возникающих в процессе формирования внутренних напряжений. Они являются одной из причин образования дефектной структуры ухудшающей свойства композитов и снижающих их долговечность. В настоящее время имеется много исследований, посвященных этой проблеме [96, 97, 98, 99].

Изучается влияние на внутренние напряжения вида наполнителя, его концентрации и модификаторов и других факторов. Рассматриваются различные ее аспекты.

Возникновение внутренних напряжений связано со структурными изменениями в ЭК [96], отверждение которых проходит через стадию образования надмолекулярных структур глобулярного типа. Морфология этих структур не меняется при различных условиях формирования. При неполном отверждении в начальный период возникновения глобулярных структур в покрытиях на основе эпоксидных смол в отличие от композитов между отдельными глобулами возникают структуры фибрилярного типа, характерные для линейных полимеров и образующие в ряде случаев редкую

сетку, узлами которой являются глобулы. Время начала образования надмолекулярных структур, главным образом, зависит от степени наполнения композита и колеблется от 3-4 часов у высоконаполненных композитов до нескольких суток у низконаполненных. С увеличением времени формирования число глобул на единицу поверхности наполнителя увеличивается. При полном отверждении композитов соответствующем максимальной величине внутренних напряжений, число глобул на единицу поверхности наполнителя достигает предельного значения. При этом, наряду с глобулами наблюдаются ассиметричные структурные элементы, представляющие собой ассоциаты из глобул. Изменения характера надмолекулярных структур на различной удаленности от границы раздела фаз свидетельствует о неодинаковой скорости полимеризации и неравномерном распределении функциональных групп в отдельных слоях. Выявлена сложная зависимость влияния концентрации активного наполнителя рутила на внутренние напряжения ЭК. При введении рутила в количестве 10 % внутренние напряжения снижаются от 0,9 (смола без наполнителя) до 0,7 МПа, а затем наблюдается их рост. При 50 % наполнении внутренние напряжения составляют около 1,2 МПа [100].

Отмечается, что эта зависимость связана с размером упорядоченных структур около наполнителя. При содержании рутила около 10 % обнаружено наличие ассиметричных структур, размер которых уменьшается с увеличением степени наполнения. Наличие такой структуры приводит при 10 %-м содержании наполнителя к понижению внутренних напряжений. Дальнейшее уменьшение размера ассиметричных структур ведет к образованию цепочечных структур из вторичных надмолекулярных структур, что является основной причиной резкого нарастания внутренних напряжений.

Характер зависимостей внутренних напряжений в ЭК от вида наполнителя не изменяется. Эти зависимости имеют экстремальный характер, однако величина напряжений как в начальный, так и последующие периоды твердения композита существенно изменяется. Так через 1 сутки внутренние напряжения в ЭК, наполненных известняком, кварцевым песком, коксом были соответственно 0,15 МПа, 3,0 МПа, 4,5 МПа. Через 28 суток напряжения в этих композитах соответственно возросли до 1,2 МПа, 4,5 МПа и 6,3 МПа [101].

Исследуются возможности понижения внутренних напряжений в олигомерных системах и предотвращения развития крупных глобулярных образований путем введения ПАВ. Отмечается, что ПАВ в этом случае должны иметь определенную структуру, блокировать часть полярных групп и изменять конформацию макромолекул препятствуя их агрегации.

Наиболее распространенные способы понижения внутренних напряжений основаны на ослаблении межмолекулярного взаимодействия между структурными элементами ЭК за счет введения низкомолекулярных пластификаторов, например, дибутилфталата, молекулы которых адсорбиру-

ются на границе раздела структурных элементов. При повышении концентрации дибутилфталата в ЭК, наполненных кварцевым песком, с 10 до 30 % от массы эпоксидной смолы ЭД-20 внутренние напряжения возрастают через 28 суток с 2,1 МПа до 4,7 МПа [102].

Для снижения напряжений в композите эффективно применение малых концентраций высших жирных кислот. Так введение 3 % олеиновой кислоты снижает внутренние напряжения в ЭК, наполненных кварцевым песком через 26 суток с 5,5 МПа до 3,5 МПа, наполненных известняком с 7,5 до 5,7 МПа [103].

Установлено, что добавки фторхлоруглеродных жидкостей 11 Ф и 12 Ф, вводимые в количестве 0,1-0,5 % от массы эпоксидной смолы ЭД-20, способствуют протеканию релаксационных процессов в структуре ЭК на основе фторсодержащих наполнителей, что приводит к снижению собственных напряжений более, чем на 20 % [104].

Хорошие результаты дает регулирование температурного режима формирования композитов, изменение концентрации ускорителей и инициаторов полимеризации. Так при наполнении эпоксидной смолы цементом и температуре отверждения 20, 60 и 80 °С внутренние напряжения соответственно равны 2,6 и 6 МПа [99].

Создание тиксотропной структуры до начала процесса полимеризации, способствует сокращению малых периодов релаксации и также приводит к понижению внутренних напряжений в ЭК. Формирование тиксотропной структуры в эпоксидном олигомере наблюдается при введении карбоксилосодержащих соединений или полиуретановых олигомеров с оптимальной концентрацией гидроксильных групп. Взаимодействие добавок с активными группами эпоксидной смолы происходит с образованием водородных или физических связей [105].

Отмечается [99] влияние на внутренние напряжения густоты пространственной сшивки, на которую влияет, наряду с другими факторами природа отвердителя. В ЭК отвержденных изоцианатами формируется более густая пространственная сетка между структурными элементами чем при отверждении их аминами и как результат в последнем случае внутренние напряжения в 1,5-2 раза меньше. Однако до сих пор нет установившихся представлений об особенностях кинетики формирования ЭК и ее взаимосвязи с их структурой [106]. Не до конца выяснен вопрос о влиянии пространственной сетки на релаксационные свойства сетчатых полимеров [107] главным образом из-за отсутствия достоверных данных об их структурной организации.

Исследовалось влияние агрессивной среды на внутренние напряжения и результат их совместного действия на ЭК [108]. Выявлено, что набухание образцов в воде может резко снизить внутренние напряжения и даже изменить их знак. В порах полимерной матрицы внутренние напряжения понижаются линейно с увеличением относительной влажности. Показана

возможность определения коэффициента диффузии воды в полимере из данных о кинетике внутренних напряжений в композите при выдержке его в воде.

Внутренние напряжения обычно рассматривают как механическую характеристику по величине равную произведению модуля упругости композита на величину усадки или разность коэффициентов линейного расширения при термическом отверждении. На самом же деле они определяются не всей усадкой, а незавершенной, проявляющейся после перехода композита в студнеобразное состояние и возникают при замедлении релаксационных процессов. Это замедление обусловлено неравномерным отверждением граничных слоев, неодинаковой скоростью протекания полимеризации наличием градиента температур и влагосодержания. С увеличением прочности взаимодействия на границе полимер-наполнитель, внутренние напряжения резко возрастают [109].

На основании анализа литературного материала можно сделать вывод: при оценке влияния внутренних напряжений на свойства ЭК необходимо иметь в виду, что для каждой пары полимер-наполнитель существуют свои особенности в общих закономерностях процессов структурообразования, химических и физических реакций протекающих при формировании композита.

2. 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.

2.1. 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* [16, 43, 12, 13]; 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]:

$$D(B) = \frac{B(t, T, \sigma, C, \mu, h, D, a)}{B_0(t_0, T_0)}, \quad (2.1)$$

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 кратковременным 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

$$\Pi(B) = 1 - D(B), \quad (2.2)$$

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*

$$K_{cr} = \frac{B}{B_0}, \quad (2.3)$$

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 (2.3) 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.

2.2. 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. 2.1).

Т а б л и ц а 2.1

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]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \alpha \nabla^2 C, \quad (2.4)$$

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 (2.4), 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

$$C \sim a \exp\left(-b \frac{x^2}{t}\right), \quad (2.5)$$

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

Приближенный характер решения (2.5) связан с несовершенством исходной модели (2.4): 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 (2.4) применительно к анализу процесса химической коррозии весьма мала уже в силу:

1. Предположения об инертности среды (уравнение Фика в виде (2.4) 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 (2.4) к системе, по форме совпадающей с системой уравнений теплопереноса с источниками:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \alpha_i \nabla^2 C_i + \sum_{k=1}^n \beta_k C_k, \quad i = \overline{1, n}, \quad (2.6)$$

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 (2.6) 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 (2.6) примет вид

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \alpha_{i,1} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \alpha_{i,2} \frac{\partial C_i}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \alpha_{i,3} \frac{\partial C_i}{\partial z} + \sum_{k=1}^n \beta_k C_k. \quad (2.7)$$

Сеточное представление частного решения системы (2.7) 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 (2.7). Коэффициенты $\alpha_{i,s}(t, x, y, z)$ определяются эмпирически. Очевидно, что для сеточного представления $\alpha_{i,s}$ аналитическое решение (2.7) 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.

2.3. 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.

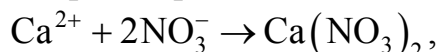
Наиболее агрессивными средами по отношению металлам, цементным бетонам и силикатному кирпичу являются растворы кислот различной концентрации и активности (капельно-жидкая влага, насыщенная кислыми газами).

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 гидросульфатоалюминатов 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



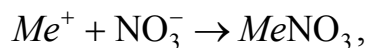
сопровождается образованием воды. В присутствии паров азотной кислоты и/или окислов азота последнее приводит к образованию дополнительного количества кислоты, что ускоряет процесс разрушения материала.

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 ки-

слот 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 конструкционных 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. 2.2 [5]. Данные о скорости коррозии приведены в мм/год (ГОСТ 13819-68).

Т а б л и ц а 2.2

Коррозионная стойкость металлов и сплавов в растворах азотной кислоты

Материал	Температура, °С	Скорость, мм/год	Примечание
1	2	3	4
Стали углеродистые	20–100	>10	
Стали легированные типа X13	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%
X17	20–60	0,001-0,004	
	60–80	0,1-3	Концентрация 50-70%
	100	0,1-10	Концентрация 70%
X25, X28	20	0,001-0,003	
	20–60	<0,1	
	60–80	0,1-1	Концентрация 50-70%
	100	1-3	Концентрация >10%
X21H5T	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%
X18H10T	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%
X17H13M2T	20-85	<0,1	
	100	<0,1	Концентрация до 40%
	100	<10	Концентрация 50-70%
OX23H28M3Д3T	20-50	<0,1	
	100	0,1-1	Концентрация до 40%
	100	1-3	Концентрация 50-70%

Окончание табл. 2.2

1	2	3	4
	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%
Н55Х15М16В	20	<0,1	
	70	3-3,5	Концентрация 50-70%
Н70М27Ф, Н55Х15М16В	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%

2.4. 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 песок 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 ма-

териалы 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].

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 малоприменим для защиты большинства строительных 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, пла-

виковая 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 термореактивных 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 термореактивных 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 хрупкого 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 полиамидных, среди всех термореактивных 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 этиленоксидного 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.

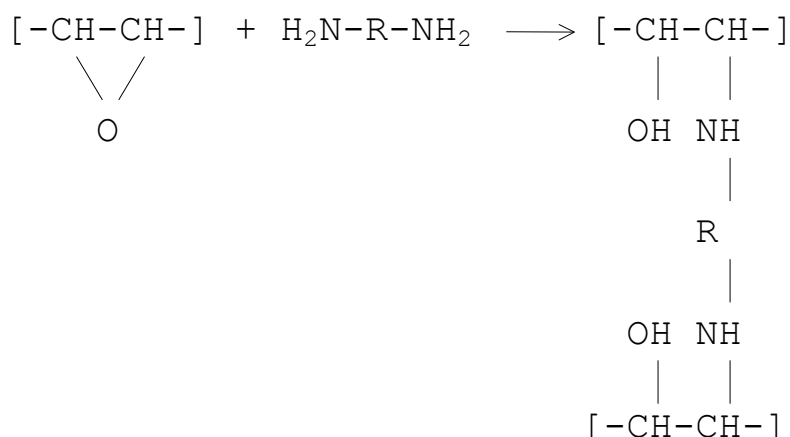
По механизмам поликонденсации и полиприсоединения эпоксидные смолы отверждаются первичными и вторичными ди- и полиаминами, многоосновными кислотами и их ангидридами, феноло-формальдегидными смолами резольного и новолачного типов, многоатомными спиртами и фенолами в количестве 5...120% от массы смолы. 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 полиамидных 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 термодинамическому 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 получают 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. 2.3.

¹ На 2011 г., по данным www.epoxide.ru (в случае смолы фирмы «Dau Cemical» приведена цена для России).

Т а б л и ц а 2.3

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%
Смолы кремнийорганические	20	С-Н	При концентрации 5% стойкость выше
Смолы полиэфирные	20	О-Н	При увеличении концентрации стойкость выше
	60-100	Н	
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	О	Концентрация до 10%
	60	Н	

Окончание табл. 2.3

1	2	3	4
уретанового	20	Н	
хлоропренового	20	О-Н	При увеличении концентрации стойкость уменьшается
	60	Н	
фторкаучуков	20-60	В	
	ХСПЭ	В	Концентрация до 40%
этиленпропиленового	20-50	С	Концентрация до 10%

В табл. 2.3: 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.

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 гра-

нице, 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 наполнителей 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 матричного 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 заполнителей (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 [53, 14].

Сводные данные о химической стойкости некоторых материалов по отношению к воздействию азотной кислоты (концентрация не более 70%) приведены в табл. 2.4.

Т а б л и ц а 2.4

Коррозионная стойкость некоторых материалов,
используемых в качестве дисперсных фаз

Материал	Температура, °С	Оценкастойкости	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

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 на-

полнителя 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].

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 уси-

ление 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);

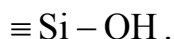
– химические методы (введение модифицирующих добавок, поверхностная обработка одной или нескольких дисперсных фаз).

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;

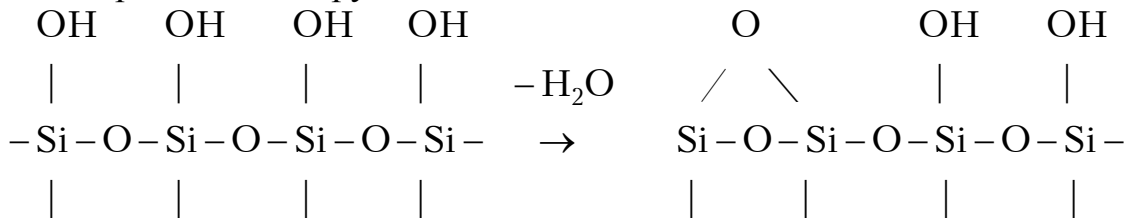
– обработка наполнителя кремнийорганическими соединениями, образующими с кремнеземом прочные связи;

– 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.

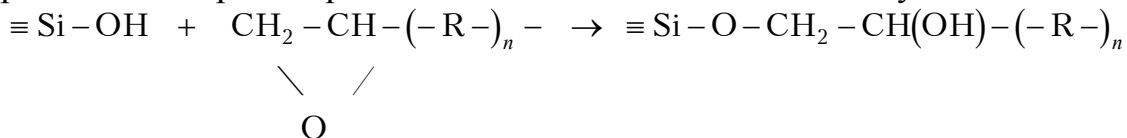
Одним из методов удаления адсорбированной влаги является прогрев до 500 °С [С11, С38, С67]. При термической обработке также происходит частичная дегидратация поверхности, сопровождающаяся уменьшением числа гидроксильных групп:



Недостатком термообработки как способа удаления адсорбированной влаги является значительное снижение прочности наполнителя, обусловленное увеличением числа поверхностных дефектов [С67]. Известны методы ионообменной гидрофобизации, состоящей в поверхностной обработке тионилхлоридом и магниорганическими соединениями [6, 27].

Отрицательное влияние влаги, адсорбированной кварцосодержащим 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 температурах (ок. 150...200 °С) возможна сополимеризация эпоксидных смол с поверхностью кварцосодержащих наполнителей по механизму:



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

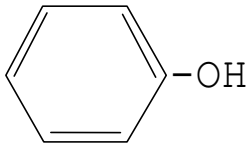
Большинство известных способов модификации связаны с применением веществ, легко адсорбирующихся на поверхности наполнителей. Модифицирующие добавки, роль которых заключается в более полном включении наполнителя в работу, повышению гидролитической устойчивости адгезионной связи и, в конечном итоге – в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

Наибольшее применение для аппретирования поверхности кварцосодержащих наполнителей находят кремнийорганические соединения. Число известных кремнийорганических аппретирующих материалов в настоящее время достаточно велико. Строение наиболее распространенных аппретов данного класса приводится в табл. 2.5 [6, 27].

Таблица 2.5

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)	$(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2)_2 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
МТЭС	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOCH}_2 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
ПМС	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{O} - \text{Si} -)_n - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

1	2
Л-24к	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{NH}-\text{Si}-)_n- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
—	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 

Известны и другие элементоорганические аппретирующие соединения. Одними из наиболее перспективных являются комплексные соединения смешанной хромовой соли метакриловой и соляной кислот с хромоксихлоридом – *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 кварцсодержащих 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 кварцсодержащего наполнителя органических радикалов могут быть использованы чрезвычайно активные металлоорганические соединения 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, иницируемой 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 кварцосодержащего 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 передачи 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].

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 диффузии 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].

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

3.1. Теоретические предпосылки получения эпоксидных композитов, модифицированных волокнами асбеста

Свойства эпоксидных полимербетонов, и в первую очередь их химическая стойкость обусловлена строением сетчатого полимера, образованного при отверждении эпоксидной смолы. При комнатной температуре эпоксидные олигомеры отверждаются первичными алифатическими аминами. Основными видами таких аминных отвердителей являются: диэтилентриамин, триэтилентетрамин, полиэтиленполиамин, гексаметилендиамин, ксилитендиамин. Они летучи, обладают невысокой разбавляющей способностью и умеренной активностью.

Кинетика реакции эпоксидного олигомера с первичным диамином сложна, она протекает без образования побочных продуктов по схеме присоединения диэпоксида к диамину с раскрытием эпоксидного кольца. В результате такого полиприсоединения образуется пространственная сетка, которую можно представить состоящей из замкнутых ячеек, соединенных друг с другом. Известно, что фундаментальным структурным элементом густосетчатых эпоксидных полимеров являются глобулы. Все попытки изменить характер структуры за счет широкого варьирования химического строения эпоксидных олигомеров и отвердителей, изменения условий образования полимеров или воздействия на готовый полимер тепловых и механических полей не приводят к существенному изменению надмолекулярной структуры сетчатого полимера. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров оказываются также не чувствительны к широкому варьированию условий отверждения и последующего воздействия на готовый полимер тепловых и механических полей. В то же время даже незначительные изменения химической структуры эпоксидного полимера приводят к существенному изменению его физико-механических свойств. Следовательно, наибольшего эффекта при изменении физико-механических свойств можно добиться с помощью структурной модификации полимера. С помощью структурной модификации можно получить эпоксидный композит с заданными свойствами.

В качестве структурных модификаторов обычно применяют вещества, не совместимые с полимерной матрицей или частично совместимые. Часто в качестве модификаторов используют олигомеры различного строения.

Обычно модификаторы вводят с целью снижения модуля упругости и повышения предельной деформативности композитов, а также для уменьшения вязкости композиций, стоимости изделий и т.д. При этом важную роль играют такие факторы, как дефицитность модификатора, а также то, что улучшение одних свойств может привести к ухудшению других, поэтому выбор модификатора должен производиться с учетом обеспечения комплекса необходимых свойств получаемого КСМ. Различают три основных способа модификации сетчатых полимеров: химический, физико-химический и физический. В нашем случае рассматривается физико-химический путь модификации. Учитывая задачу разработки высоконаполненной композиции, следует отметить, что определяющую роль в формировании физико-механических свойств играет каркас из твердых зерен, волокон, нитей, тканей – их упаковка, ориентация, степень заполнения объема.

В соответствии с общей теорией искусственных композиционных материалов необходимо на каждом уровне определять структуру материала с оптимальными свойствами, необходимо рассмотреть вопросы формирования полимеров сетчатой структуры эпоксидных олигомеров.

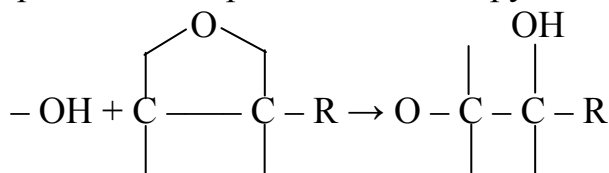
Для создания композиционных материалов необходимо наличие прочной термически и гидролитически устойчивой связи между поверхностью наполнителя и полимерной матрицей, обеспечивающей их совместную работу. Для обеспечения хорошей адгезии между эпоксидным полимером и неорганическим наполнителем необходимо образование прочной негидролизуемой химической связи, т.е. на поверхности наполнителя должны быть группы, способные к химическому взаимодействию с функциональными группами эпоксидных связующих.

Как правило, в качестве неорганических наполнителей применяют различные оксиды, силикаты и некоторые другие соединения. Наиболее характерной чертой всех этих поверхностей является наличие покрова из гидроксильных групп, которые могут сильно различаться по своему поведению и химической активности. Поверхностные группы ОН сильно различаются по свойствам даже на поверхности чистых оксидов; в сложных силикатах поверхностные группы могут быть связаны с различными атомами, что приводит к еще большему различию в их свойствах.

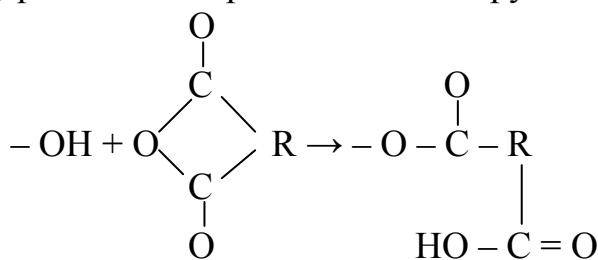
Гидроксильные группы играют наибольшую роль при взаимодействии наполнителей с эпоксидными смолами. Однако кроме гидроксильных групп на поверхности гидрофильных неорганических оксидов и силикатов адсорбируются молекулы воды, количество которой зависит от влажности окружающей среды. Адсорбированные молекулы и атомы создают новые поверхностные состояния или изменяют параметры существующих электронных поверхностных состояний, а энергетический спектр поверхности во многом определяет характер физического и химического взаимодействия полимер – наполнитель.

Химическое взаимодействие эпоксидных смол с поверхностью наполнителя может протекать по нескольким механизмам:

1) реакция поверхностных ОН-групп с эпоксидными группами



2) реакция поверхностных ОН-групп с отвердителем



3) реакция поверхностных ОН-групп с ОН- или эфирными группами полимера;

4) взаимодействие различных поверхностных центров с полимером.

В результате реакций между смолой и полимером возникают в основном прочные химические связи типа С – О, которые в значительной степени обуславливают их высокие адгезионные свойства. Однако такие связи подвержены гидролизации, что является причиной малой водостойкости наполненных эпоксидных материалов. При химической модификации поверхности наполнителей эпоксидная матрица может взаимодействовать, например, с привитыми на поверхности бифункциональными молекулами с образованием негидролизующихся связей Si – О – Si и С – С, что значительно повышает водостойкость материалов. При взаимодействии эпоксидных смол с другими активными поверхностными центрами, не содержащими ОН-группы, очевидно, могут протекать и другие реакции, но они практически не исследованы.

До настоящего времени вопрос исследования свойств высоконаполненных композиций, содержащих в качестве физических модификаторов асбестосодержащие отходы строительного и химического производств, был изучен в недостаточном объеме. В данных исследованиях приводится теоретический анализ с целью выявления влияния асбестосодержащих веществ на физико-механические и физико-химические свойства эпоксидных композитов.

Асбест – волокнистая разновидность минералов, состоящая из кристаллических агрегатов нитевидной формы и способная расщепляться на очень тонкие волокна, которые характеризуются теплостойкостью, высокой механической прочностью, эластичностью, стойкостью в агрессивных средах. По минералогическому составу асбест подразделяется на хризотилловый (серпентинитовый) и амфиболовый.

Хризотил-асбест – минерал серпентинитовой группы, имеющий волокнистое строение. По химическому составу представлен водным силикатом магния $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$. Наиболее чистый хризотил-асбест Баженовского месторождения (г. Асбест Свердловской области) имеет следующую химическую характеристику, %: SiO_2 42,1; MgO 41,99; Al_2O_3 0,53; Fe_2O_3 1,30; CaO – следы; R_2O – следы; химически связанная вода – 12,99.

Хризотил-асбест представлен трубчатыми кристаллами, стенки которых состоят обычно из 9 двухслойных пачек, состоящих из кремнийкислородного и магнийкислородного слоев. Характеризуется желтым до белого цветом, твердость 2 – 3, огнестоек, щелочеупорен, но не кислотостоек, плохой проводник электричества, тепла и звука, характеризуется высокой плотностью при растяжении. При температуре 110 °С удаляется около 67 % адсорбированной воды, при кратковременном нагреве при 660–770 °С происходит удаление структурной воды. Нагревание до 800–820 °С вызывает переход асбеста в форстерит. При температуре около 1550 °С асбест плавится.

Амфибол-асбест отличается от хризотил-асбеста высокой кислотостойкостью. Из амфиболовых асбестов наиболее распространен и имеет промышленное значение крокидолит-асбест, представляющий собой метасиликат железа состава $2Na_2O \cdot 6(Fe \cdot Mg)O \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 17SiO_2 \cdot 3H_2O$. Характеризуется темно-синим цветом, плотность его 3,3–3,4 г/см³ (выше, чем у хризотил-асбеста). Температура начала потери воды составляет 320–380 °С, температура обезвоживания – 540–600 °С.

Асбест с длиной волокон от 2 до 8 мм входит в состав портландцемента (ГОСТ 9835-66), предназначенного для производства широкого ассортимента асбестоцементных изделий, шифера, картона, бумаги, тепло- и электроизоляционных покрытий.

Асбестоцемент – искусственный каменный материал, получающийся в результате затвердевания отформованной смеси цемента (80–90%), асбеста (10 – 20%) и воды. Изготавливается из специального портландцемента для асбестоцементных изделий или на основе песчаного цемента, состоящего из портландцемента ($\approx 50\%$) и тонкомолотого кварцевого песка ($\approx 50\%$).

3.2. Исследование прочностных и реологических характеристик материалов на основе тонкодисперсных модификаторов

В данной работе высказано предположение, что введение в композит асбестосодержащих отходов производства позволит, в частности, получить материал с улучшенными физико-химическими свойствами. Для этого были выбраны обе разновидности асбеста – как хризотил-асбест, так и амфибол-асбест. Установлено, что магний, входящий в кристаллическую решетку хризотила, вступая во взаимодействие с кислой средой, переходит в хлорид магния, который, будучи хорошо растворимым соединением, вымыва-

ется из кремнекислородного скелета. При воздействии 1N раствора соляной кислоты отмечено удаление магния из структуры волокон. Несмотря на то, что хризотил-асбест изначально характеризуется как материал с низкой химической стойкостью применительно к кислым средам, есть предпосылки, позволяющие использовать его в качестве кислотостойкого наполнителя.

В данном случае хризотил-асбест используется в комплексе с портландцементом, будучи компонентом боя асбестоцементных листов – отходов строительного производства. Известно, что при химическом воздействии на волокна хризотил-асбеста продуктов гидратации клинкерных фаз портландцемента по результатам исследований выявлено наличие экрана из продуктов гидратации и карбонизации клинкерных фаз портландцемента на активной бруситоподобной поверхности асбестовых волокон. Зафиксировано уменьшение количества магния в кристаллической решетке хризотил-асбеста, появление в ней ионов кальция, калия, натрия, хлора, являющихся составной частью продуктов гидратации портландцемента.

Приведенные выше данные показывают, что под воздействием продуктов гидратации портландцемента и окружающей среды волокна хризотил-асбеста радикально меняют свои свойства. Меняется химический состав, структурная формула и соответственно физико-химические свойства. Можно утверждать, что образуется силикатное волокно, не являющееся хризотил-асбестом. В данной работе было сделано предположение, что в изучаемых композитах происходят аналогичные химические процессы с образованием армирующих и коррозионностойких элементов.

Амфиболовый асбест позиционируется как вещество, имеющее высокие показатели химической стойкости в кислых средах, чем и обусловлено его применение в работе.

Развитие строительной индустрии требует разработки и внедрения высокоэффективных и коррозионностойких строительных материалов, к которым относятся и полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе различных синтетических связующих и их модификации (эпоксидные смолы, фуруролацетоновые, поливинилацетатные связующие).

Области применения ПКМ в строительстве неуклонно расширяются. Наряду с традиционными областями их применения – изготовление защитных покрытий строительных конструкций, технологического оборудования и ирригационных сооружений; производство несущих строительных конструкций, санитарно-технического оборудования; усиление строительных конструкций, ускоренное производство ремонтно-восстановительных работ и др. – появляются новые химически стойкие материалы, предназначенные для защиты от экстремальных природных и техногенных факторов.

На многих объектах химической, металлургической и стекольной промышленности используются растворы азотной кислоты и ее смеси с другими кислотами. Многочисленными исследованиями и натурными обсле-

дованиями состояния ограждающих конструкций установлено негативное влияние азотной кислоты на различные материалы. Так, по результатам натуральных исследований на ОАО «Куйбышеватот» г. Тольятти установлено, что применяемые при строительстве и для реконструкции материалы из тяжелого бетона, керамического кирпича и металла имеют низкую химическую стойкость по отношению к вышеуказанным агрессивным средам. Наиболее стойкие материалы на основе полимерных связующих имеют высокую стоимость, их использование требует специальных технологий монтажа. В связи с этим создание высокоэффективных и недорогих материалов, стойких в растворах азотной кислоты и ее смесей с другими кислотами является актуальной научно-технической задачей, имеющей большое практическое значение.

Коррозионностойкие наполненные полимерные композиты (ПК), кроме снижения их стоимости позволяют дополнительно решать проблемы, связанные с утилизацией отходов промышленности различных отраслей и охраной окружающей среды. Имеется большой экспериментальный материал по использованию в качестве компонентов ПКМ отходов, позволяющих улучшить прочностные и деформационные свойства. Известен опыт применения многотоннажных отходов производства. Однако защитные свойства наполненных асбестосодержащими отходами строительного и промышленного производства ПКМ к воздействию соединений азотной кислоты изучены в недостаточном объеме.

В качестве связующих в ПК широкое применение нашли эпоксидные смолы благодаря высоким физико-механическим характеристикам. Однако высокая стоимость, хрупкость, вязкость, наличие внутренних усадочных деформаций, а в ряде случаев недостаточно высокая водо- и химическая стойкость ограничивают широкое использование немодифицированных эпоксидных композитов (ЭК) в строительстве.

Для устранения указанных недостатков широко применяются различные методы улучшения ПК, в том числе физико-химическая модификация связующих, совершенствование технологических режимов производства (подготовка компонентов для полимерных смесей, формовка, термообработка), позволяющие направленно регулировать свойства ЭК. Проведение научных исследований в этом направлении позволяет находить пути повышения долговечности и надежности строительных материалов на основе полимерных связующих.

В качестве эффективной защиты от азотнокислой коррозии можно рекомендовать ПКМ, модифицированные специальными добавками, повышающими химическую стойкость связующего. В качестве дисперсного наполнителя используются трудноутилизируемые крупнотоннажные отходы химической промышленности и строительного производства, эффективные по химическому составу для защиты от коррозии. Данное решение позволяет решить как основную задачу, так и добиться расширения сырьевой

базы для производства данного вида ПКМ за счет утилизации промышленных отходов предприятий Поволжья, решить природоохранные и экологические вопросы.

Критериями стойкости композиционных материалов к воздействию агрессивной среды являются не только изменение их массы и прочности, но и показатели изменения их деформационных характеристик. Для регулирования прочностных и деформационных показателей в составы химически стойких композитов предлагается вводить тонкодисперсный армирующий материал. В качестве таких модификаторов используются два вида подобных материалов: волокнистые отходы некоторых предприятий республики Мордовии (ВОХП) и тонкодисперсные отходы строительного производства Пензенской области (ТДОСП). В состав предлагаемых для модификации отходов входит хризотил-асбест, портландцемент и кварц. Хризотил-асбест – $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$ – волокнистый материал группы серпентина. При прогнозировании свойств хризотил-асбеста, в том числе биологической активности и канцерогенности, необходимо учитывать как исходные (первоначальные) характеристики, так и их изменения под воздействием различных факторов. В настоящее время признано, что хризотил-асбест существенно менее опасен в использовании по сравнению с амфиболовыми асбестами (крокидолит, тремолит и др.). На основе хризотил-асбеста изготавливают более трех тысяч видов изделий, применяемых в Российской Федерации, США, Канаде, Бразилии, Великобритании, Китае, Индии и других странах.

Отходы предварительно измельчались: ВОХП до удельной поверхности $14,31 \text{ м}^2/\text{кг}$, ТДОСП – до $4,39 \text{ м}^2/\text{кг}$, затем просушивались при температуре $60-70 \text{ }^\circ\text{C}$.

В качестве связующего для композитных материалов применялась эпоксидная смола ЭД-20, в качестве отвердителя – полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Надежность и коррозионная стойкость ПКМ в химически агрессивных средах зависит от плотности структуры в композиционном материале. Достичь наилучших показателей в этом отношении позволяет оптимальное соотношение между всеми компонентами композита – связующим, отвердителем и наполнителем. Данное соотношение определялось расчетно-экспериментальным путем.

Следует отметить, что повышения плотности упаковки частиц в составе ПКМ можно достичь также путем применения способов прессования и вибропрессования на стадии изготовления материала. Данные способы также позволяют повысить физико-механические показатели и среднепроницаемость ПКМ. Изготовление образцов ПКМ методом вибропрессования проводилось на специальной установке (рис. 3.1).

Установка состоит из виброплощадки, к которой болтами крепится станина. На станине устанавливается пресс-форма. Необходимое давление обеспечивается применением гидравлического домкрата. Одновременное применение прессования и виброуплотнения позволяет добиться более высоких результатов в повышении плотности композита.

Влияние степени наполнения на среднюю плотность литевых и пресованных полимеррастворов приведено на рис. 3.2. Исследования проводились на композитах, включающих ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП и ВОХП.

Установлено, что наибольшее значение плотности самоуплотняющихся литевых образцов соответствует полимеррастворам с объемной степенью наполнения ВОХП и ТДОСП 0,55 – 0,6. Смесь при твердении пригружалась для сохранения правильной геометрической формы образцов.



Рис. 3.1. Установка для вибропрессования

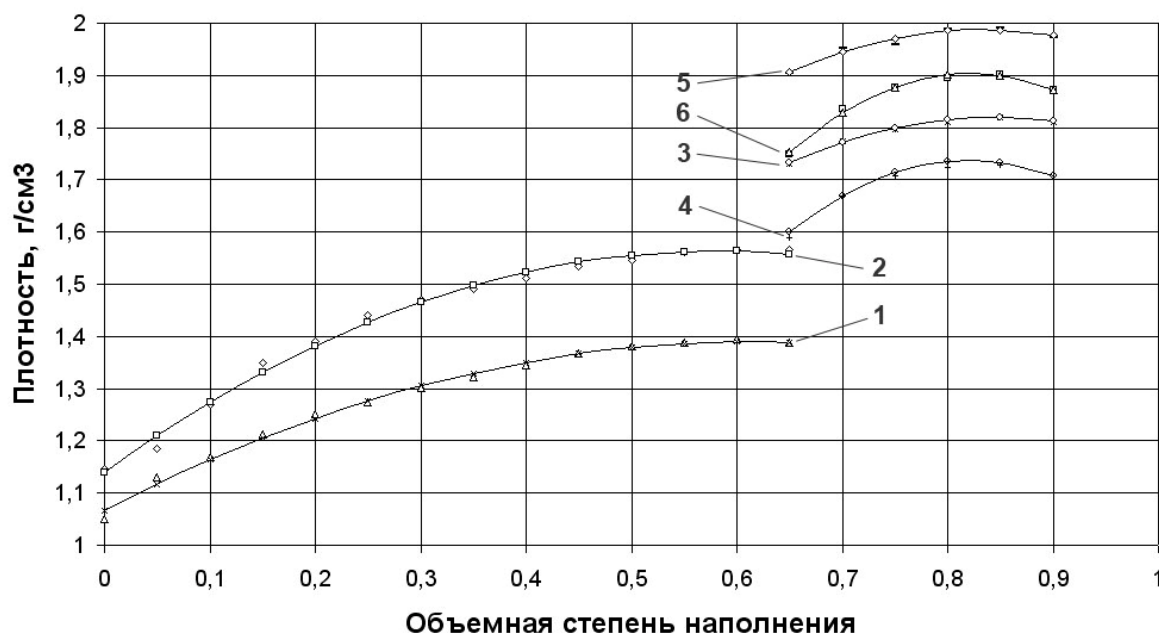


Рис. 3.2. Зависимость плотности ЭКМ от степени наполнения:
 1 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, литевой способ; 2 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, литевой способ; 3 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, прессование; 4 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, прессование; 5 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, вибропрессование; 6 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, вибропрессование

Литьевые смеси теряют подвижность при степени наполнения 0,4 – 0,45. Это является результатом значительной вязкости системы вследствие закапсулирования эпоксидной матрицы избытком наполнителя. Часть наполнителя коагулируется в пространственные микро- и макрообразования, скрепленные тонким слоем связующего.

По-видимому, последним можно объяснить некоторое увеличение плотности при увеличении наполнения с 0,45 до 0,55. Также отмечено снижение технологических и физико-механических свойств литьевых ЭКМ при степени наполнения более 0,6. Увеличение степени наполнения подобных смесей приводит к снижению плотности вследствие увеличения суммарной пористости материалов.

Степень наполнения прессованных и вибропрессованных образцов ЭКМ также влияет на среднюю плотность. Как видно из данных, представленных на рис. 3.2, эта зависимость возрастает при увеличении степени наполнения от 0,65 до 0,85. Это можно объяснить тем, что полимерное связующее мигрирует в самые тончайшие пустоты композита за счет давления; при длительном контакте также будет осуществляться перемещение макромолекул. Также отмечено увеличение количества точек контакта по причине более тесного сближения молекул связующего и наполнителя.

Зависимость плотности ЭКМ от давления прессования носит ярко выраженный экстремальный характер. Однако в связи с тем, что при увеличении давления выше некоторых значений энергозатраты возрастают значительно интенсивнее, чем плотности материалов, давление прессования было ограничено интервалом 140–700 МПа.

Прессование (и особенно вибропрессование) ЭКМ способствует не только образованию плотной структуры композита, но и повышает их прочностные характеристики, прежде всего на растяжение при изгибе, вследствие появления дополнительного межфазового контактного взаимодействия, которое может конкурировать с прочностью химических связей. Результаты испытаний модифицированных эпоксидных композитов на прочность на растяжение при изгибе и сжатие приведены на рис. 3.3 и 3.4 соответственно.

Как показали экспериментальные результаты, наполнение полимеров имеет свои пределы. При увеличении содержания наполнителя выше 0,9 по объему происходит резкое снижение прочностных характеристик по причине его недоуплотнения, что имеет место в композитах литьевой технологии со значительно меньшим содержанием наполнителя.

При отверждении эпоксидного олигомера происходит сокращение межмолекулярных расстояний от 0,3...0,4 нм до 0,15 нм [8]. Вызванное сокращением межмолекулярных расстояний изменение объема проявляется в усадочных деформациях, приводящих к возникновению внутренних напряжений и отрицательно сказывающихся на физико-механических характеристиках материала.

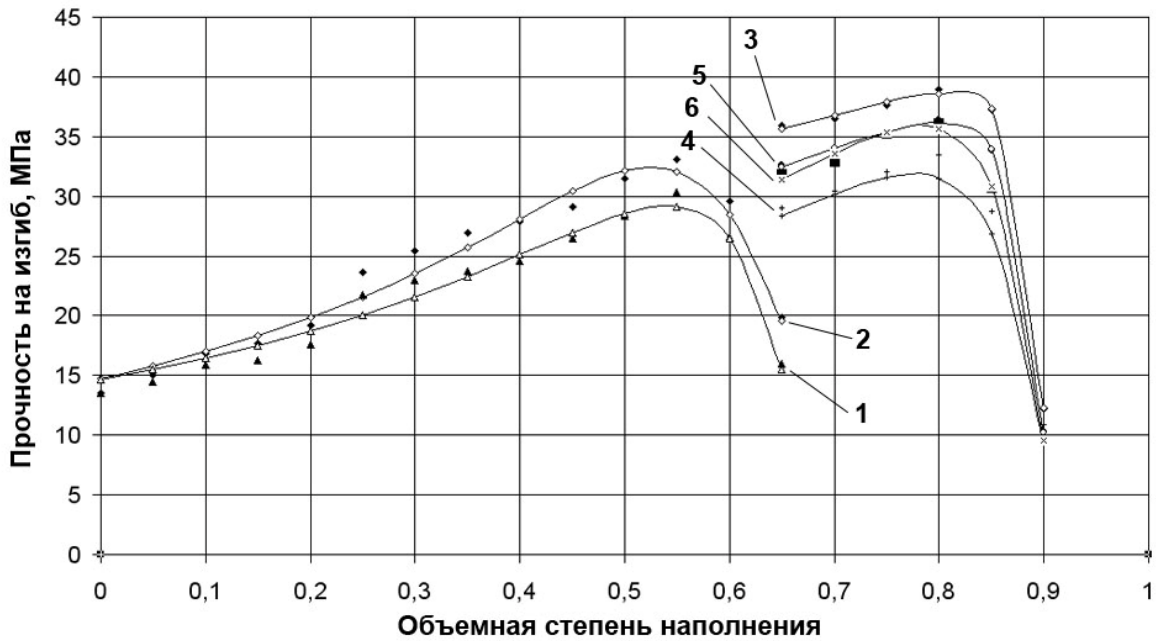


Рис. 3.3. Зависимость прочности ЭКМ на изгиб от степени наполнения:
 1 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, литьевой способ; 2 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, литьевой способ; 3 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, прессование; 4 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, прессование; 5 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, вибропрессование; 6 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, вибропрессование

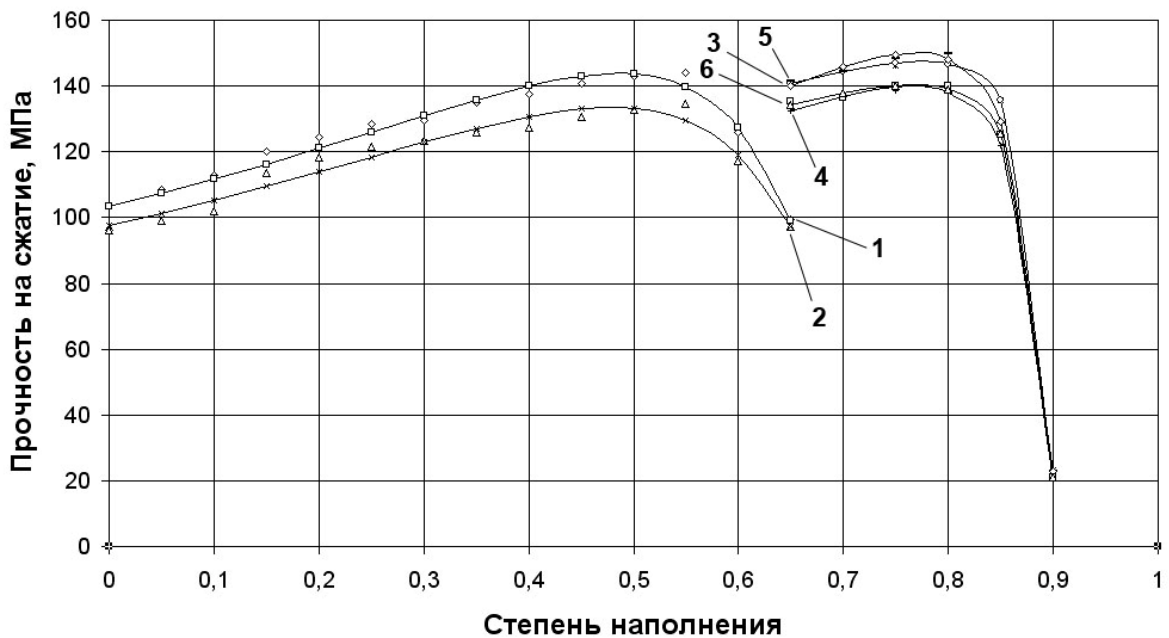


Рис. 3.4. Зависимость прочности ЭКМ на сжатие от степени наполнения:
 1 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, литьевой способ; 2 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, литьевой способ; 3 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, прессование; 4 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, прессование; 5 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, вибропрессование; 6 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, вибропрессование

Усадочные деформации ПКМ на основе эпоксидных смол определяются видом сшивающего агента, видом, количеством и поверхностной активностью дисперсных фаз.

Известно [9], что скорость роста усадочных деформаций в ПКМ максимальна в первые часы отверждения. Через 14 суток величины усадочных деформаций стабилизируются и, в зависимости от степени наполнения, типов и количеств модифицирующих добавок, могут составлять 0,02%...0,15%.

Определяющее влияние на их величину имеет степень наполнения, однако использование некоторых добавок также позволяет уменьшить усадку. В частности, введение в полимербетонную смесь фторхлоруглеродных жидкостей в количестве до 1% от массы связующего способствует снижению величины усадочных деформаций в 4 раза — с 0,08% до 0,02%.

В работе [10] также отмечено наиболее интенсивное проявление усадочных деформаций ЭКМ в первые сутки отверждения. В возрасте 1...3 сут развитие усадочных процессов замедляется и после трех суток ими практически можно пренебречь. Для снижения усадочных деформаций до величины 0,02...0,04% рекомендовано использование каменноугольной смолы [10].

Возникающие при контракционном сжатии значительные внутренние напряжения могут вызвать нарушения сплошности ЭКМ (трещинообразование в матрице, появление зародышевых трещин на межкластерных поверхностях и отслаивание матрицы от дисперсных частиц) [11].

Величина усадочных деформаций снижается при наполнении. Отмечено [11], что введение оптимального количества наполнителя ведет к уменьшению собственных деформаций кластеров, снижению вероятности зарождения трещин и упрочнению структуры ЭКМ.

Кинетика развития усадочных деформаций в зависимости от времени показана на рис.3.5.

Также исследовано влияние объемной степени наполнения различных видов ЭКМ на относительный прогиб. Результаты испытаний приведены на рис. 3.6.

В работе [7] представлены данные о химической неустойчивости чистого хризотил-асбеста, особенно в кислой среде. Установлено, что магний, входящий в кристаллическую решетку хризотила, вступая во взаимодействие с кислой средой, переходит в хлорид магния, который, будучи хорошо растворимым соединением, вымывается из кремнекислородного скелета. При воздействии 1N раствора соляной кислоты отмечено удаление магния из структуры волокон.

В то же время отмечено наличие экрана из продуктов гидратации и карбонизации клинкерных фаз портландцемента, входящего в состав ТДОСП, на активной бруситоподобной поверхности асбестовых волокон. Зафиксировано уменьшение количества магния в кристаллической решет-

ке асбеста, появление в ней ионов кальция, калия, натрия, хлора, являющихся составной частью продуктов гидратации портландцемента [7].

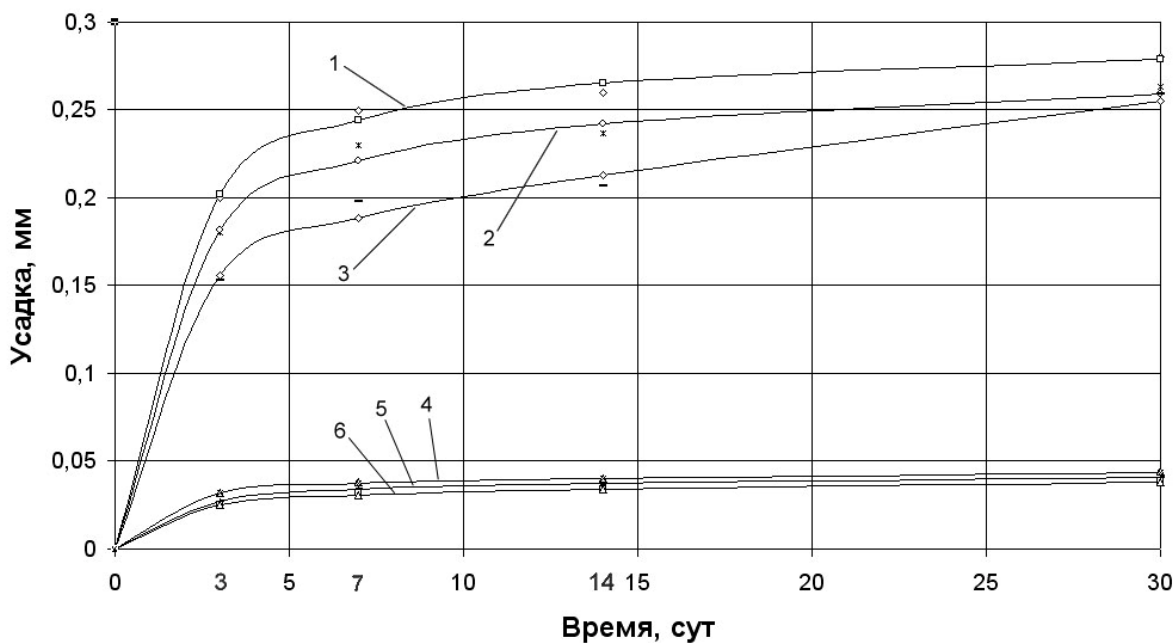


Рис. 3.5. Зависимость линейной усадки различных видов ЭКМ от времени: 1 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, литевой способ; 2 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, литевой способ; 3 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, прессование; 4 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, прессование; 5 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, вибропрессование; 6 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, вибропрессование

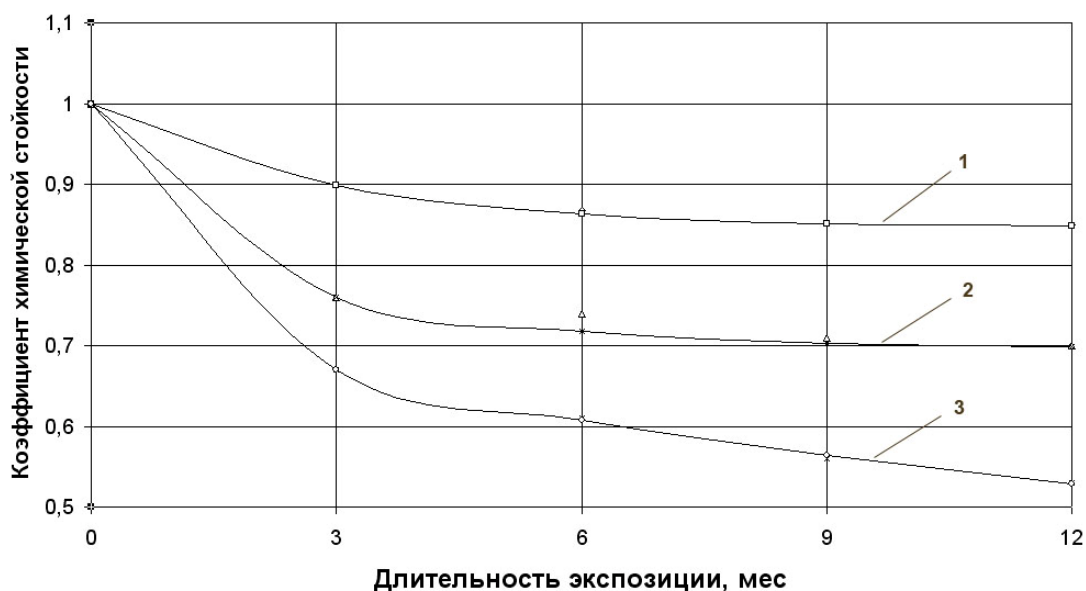


Рис. 3.6. Химическая стойкость ЭКМ в 5-% растворе азотной кислоты: 1 – состав на основе ТДОСП; 2 – состав на основе ВОХП; 3 – контрольный состав (ЭД-20, ПЭПА)

Приведенные выше данные источника [7] показывают, что под воздействием продуктов гидратации портландцемента и окружающей среды волокна хризотил-асбеста радикально меняют свои свойства. Меняется химический состав, структурная формула и соответственно физико-химические свойства. Можно утверждать, что образуется силикатное волокно, не являющееся хризотил-асбестом. В нашей работе было сделано предположение, что в изучаемых композитах происходят аналогичные химические процессы с образованием армирующих и коррозионностойких элементов. Эти теоретические предположения подтвердились экспериментальными данными. О стойкости представленных видов ЭКМ в 5-% растворе азотной кислоты можно судить по данным, представленным на рис. 7, свидетельствующем о положительном влиянии добавок-отходов на коррозионную стойкость композитов в кислых средах.

Математическая обработка экспериментальных результатов показывает, что зависимость коэффициента химической стойкости данных видов ЭКМ от длительности экспозиции описывается функцией вида:

$$K_{x.ct} = \frac{a + bx}{1 + cx + dx^2}, \quad [3.1]$$

где x – объемная степень наполнения; a , b , c и d – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 3.1.

Т а б л и ц а 3.1
Эмпирические коэффициенты уравнения [2.1]

Номер состава	a	b	c	d
1	0,999	1,629	1,782	0,013
2	0,999	5,718	7,417	0,068

Проведенные исследования подтверждают, что разрабатываемые композиционные материалы обладают достаточными для химически стойких защитных материалов значениями физико-механических свойств. Это подтверждено и экспериментальными данными. Предложенные в качестве наполнителя эпоксидных композитов отходы производства с кислотостойкими и армирующими свойствами повышают их коррозионную стойкость в кислотах на 40–70 %. Это позволяет рекомендовать их для применения в изделиях, подвергающихся воздействию азотнокислой коррозии.

3.3. Смачивание наполнителей полимерным связующим

Необходимым условием для получения монолитного материала с высокими физико-механическими показателями является хорошее смачивание поверхности наполнителя полимерным связующим.

Минеральные материалы, применяемые в качестве наполнителей и заполнителей в ПКМ, обладают высокими поверхностными энергиями и

смачиваются почти всеми жидкостями, в том числе и низковязкими ньютоновскими, к которым принадлежат эпоксидные смолы.

Поверхность наполнителя хорошо смачивается связующим, если силы взаимодействия на границе раздела фаз преобладают над силами межмолекулярного взаимодействия в полимерной матрице [40, 41]. С целью улучшения условий смачивания осуществляют введение в связующее ПАВ или обрабатывают специальными веществами поверхность наполнителя.

Мерой смачивания тела жидкостью является краевой угол Θ , который определяется из уравнения, подчиняющегося равенству Юнга [42]:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}; \quad (3.2)$$

где $\sigma_{тг}$ – поверхностное натяжение на границе твердое тело – газ; $\sigma_{жг}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость – газ; $\sigma_{тж}$ – поверхностное натяжение на границе твердое тело – жидкость; Θ – краевой угол смачивания.

Из формулы (3.2) следует, что если $\sigma_{тг} < \sigma_{тж}$, то $\cos \Theta < 0$ и жидкость не смачивает поверхность тела, т.е. $\Theta > 90^\circ$. Если же $\sigma_{тг} > \sigma_{тж}$, то угол смачивания $\Theta < 90^\circ$, т.е. происходит частичное смачивание. Полное же смачивание жидкостью поверхности твердого тела (или растекание) будет происходить при $\Theta = 0$, т.е. когда краевой угол не будет образовываться. В этом случае $\sigma_{тг} > \sigma_{тж} > \sigma_{жг}$.

Кроме того, смачивание будет зависеть от микрорельефа поверхности тела. Угол смачивания на реальной твердой поверхности Θ_0 будет определяться из соотношения Венцеля-Дерягина:

$$\cos \Theta_0 = K_{ш} \cdot \cos \Theta; \quad (3.3)$$

где $K_{ш}$ – коэффициент шероховатости поверхности, равный отношению истинной площади поверхности к кажущейся, почти всегда выше 1.

Уменьшение свободной поверхностной энергии $\Delta\sigma$ при растекании, как следует из уравнения Юнга, подчиняется уравнению [42, 43]:

$$\Delta\sigma = \sigma_{жг} (\cos \Theta - 1). \quad (3.4)$$

С учетом формулы (3.2) получим:

$$\Delta\sigma = \sigma_{жг} (K_{ш} \cdot \cos \Theta - 1). \quad (3.5)$$

Как видно из формулы (2.4), при увеличении шероховатости плохо смачиваемых поверхностей (угол Θ которых незначительно меньше 90°), можно добиться растекания жидкости по поверхности твердого тела.

Для лиофобных поверхностей ($\Theta > 90^\circ$) увеличение шероховатости приводит к обратному эффекту, т.к. возрастает абсолютное значение отрицательной величины в выражении (2.4).

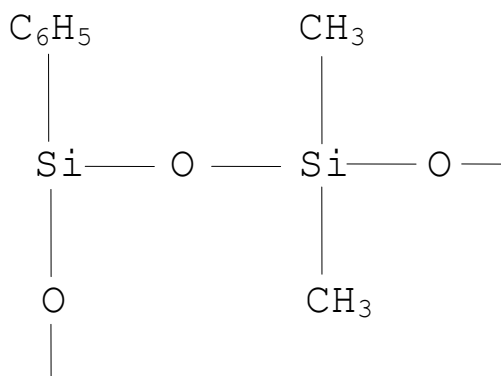
Установление равновесного значения краевого угла замедляется за счет явления гистерезиса, которое выражается в разности значений краевого угла при натекании (Θ_n) и оттекании (Θ_o) жидкости, при этом всегда $\Theta_n \geq \Theta_o$ [42].

В работах [44, 45] отмечается, что на гистерезис смачивания оказывает влияние шероховатость, загрязнение поверхности тела, адсорбционное взаимодействие между телом и смачивающей жидкостью, наличие в жидкости пузырьков воздуха и других включений.

В данной работе была поставлена задача исследовать процессы смачивания полимерным связующим различных видов наполнителя – как отходов химического и строительного производств, так и природного асбесто-содержащего материала. Связующее - эпоксидная смола марки ЭД-20, относящаяся к классу диановых смол (ГОСТ 10587-76), представляет собой продукт конденсации эпихлоргидрина с дифенилолпропаном в щелочной среде [50, 51]. Она содержит в своей цепи реакционную эпоксидную группу, которая вступает во взаимодействие с аминами, ангидридами кислот, образуя неплавкие и нерастворимые трёхмерные соединения сетчатой структуры. Эпоксидная смола марки ЭД-20 представляет собой вязкую жидкость желтого цвета с плотностью 1160-1170 кг/м³, растворимую в толуоле, ксилоле, кетонах; стойкую в воде, растворах солей, кислот и щелочей.

Смачивание поверхности наполнителей полимерными связующими затрудняется также вследствие разветвленности полимерных цепей. Поэтому для улучшения ориентации молекул полимера на границе раздела фаз, а также для снижения внутренней энергии связующего ($\sigma_{жг}$) осуществляют пластификацию за счет введения ПАВ [46-49].

Пластификация эпоксидной смолы ЭД-20 осуществлялась за счет введения кремнийорганического электроизоляционного лака КО-922. Кремнийорганические лаки (КО) принадлежат к полиорганосилоксанам с углеводородными обрамляющими группами. Структурная формула полидиметилфенилсилоксана [52]:



Данные лаки устойчивы к действию кислот и щелочей. Полиметилфенилсилоксаны сохраняют эластичные свойства при 180°C в течение 2000 часов, а при 220°C – 150 часов. Высокая термостойкость этих полимеров сочетается с хорошей хладостойкостью (до 60-95°C). Основные свойства кремнийорганических лаков приведены в табл. 3.2.

Т а б л и ц а 3.2

Свойства кремнийорганических лаков

Показатели	Величины, нормируемые по ГОСТ 16508-70 для кремнийорганических лаков		
Наличие механических включений	отсутствие		
Цвет лака по йодометрической шкале, мг. йода не темнее	7	-	0,25
Массовая доля летучих веществ, %	65-69	58-62	48-52
Вязкость по вязкозиметру ВЗ-4, с	45-65	30-60	17-27
Время высыхания лаковой плёнки до степени 3 не более, мин	15	15	60
Массовая доля водорода, связанного с кремнием, не более, %	0,0018	0,0018	0,001
Термопластичность плёнки не менее, ч	50	50	200

Зависимость краевого угла смачивания поверхности различных видов наполнителя от вида и концентрации КО-922 приведены на рис. 3.7.

Как видно из результатов исследования, добавка КО-922, введенная в эпоксидную смолу, увеличивает смачиваемость наполнителя на 15-20%. Наиболее эффективной для КО-922 является концентрация, равная 0,1-3,0%.

Улучшение смачивания асбестосодержащих наполнителей эпоксидной смолой, модифицированной кремнийорганической добавкой КО-922, объясняется следующими причинами.

Добавка, введенная в эпоксидную смолу, снижает внутреннюю энергию связующего, что является, согласно равенству 3.1, необходимым условием смачивания. Кроме того, КО-922 способствует снижению вязкости эпоксидной смолы за счет взаимодействия с отдельными цепями и звеньями макромолекул.

При увеличении концентрации ПАВ в олигомере это взаимодействие усиливается, что сопровождается большим пластифицирующим эффектом, и, как следствие, улучшением смачиваемости наполнителя.

За счет введения ПАВ в ЭД-20 усиливается также адсорбционное взаимодействие, вследствие поверхностной диффузии и миграции молекул

модифицированного эпоксидного олигомера. Это увеличивает число контактов на границе эпоксидная смола – наполнитель.

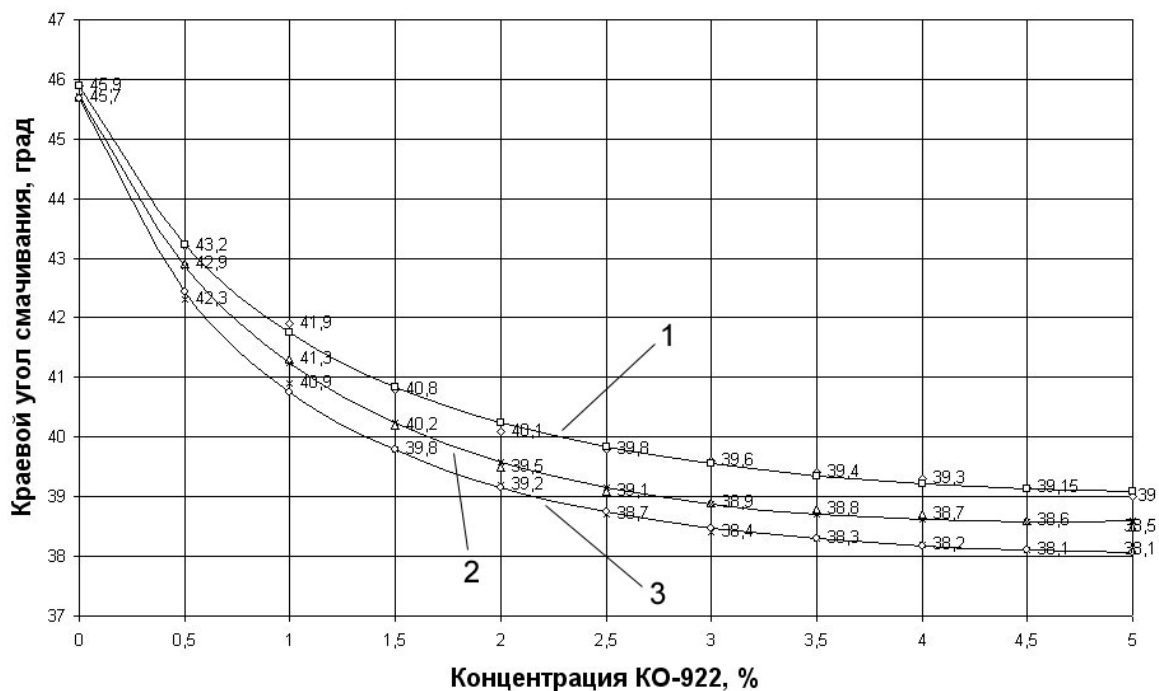


Рис. 3.7. Зависимость краевого угла смачивания от концентрации КО-922 для различных видов асбестосодержащих наполнителей:
1 – на основе ТДОСП; 2 – на основе ВОХП; 3 – на основе серпентина

3.4. Теплофизические свойства модифицированных ЭК

Реакции полимеризации полимеров являются экзотермическими [57, 84]. По величине и скорости тепловыделений можно судить о процессах структурообразования, протекающих в системах, и определять способы направленного регулирования этих процессов.

Количество тепла, выделяющегося при отверждении термореактивных смол, колеблется в пределах 250-520 кДж на 1 кг, и зависит от вида полимера и типа отвердителя, от соотношения их объемных долей в системе, от наличия и количества ПАВ, от температуры компонентов смеси, технологических приемов приготовления и отверждения смесей, и некоторых других особенностей.

Тепловыделение, а, следовательно, и структурирование композиционных материалов наряду с вышеперечисленными факторами определяются природой и активностью наполнителя, его дисперсным составом и объемной долей в композиции [55, 57, 86], наличием взаимодействия между наполнителем и ПАВ.

Теплота, выделяющаяся в процессе полимеризации ЭК, расходуется на нагревание термостата (Q_T) и исследуемой композиции (Q_K), потерями тепла пренебрежем:

$$Q_T = C_T \cdot M_T \cdot \Delta T; \quad (3.6)$$

$$Q_K = C_K \cdot M_K \cdot \Delta T, \quad (3.7)$$

где C_T – удельная теплоемкость термостата, Дж/кг; M_T – масса термостата, кг; C_K – удельная теплоемкость смеси, Дж/кг; M_K – масса полимеррастворной смеси, кг; ΔT – изменение температуры, К.

При неизменных условиях опытов количество теплоты, выделяющееся в процессе структурообразования ЭК, будет пропорционально величинам изменения температуры систем.

При проведении экспериментов рассматривались литьевые составы с объемной степенью наполнения, изменяющейся в пределах от 0 до 0,65. В качестве тонкодисперсных наномодификаторов использовались отходы производства асбеста ВОХП (удельная поверхность в тонкодисперсном состоянии $S_{уд} = 14,31 \text{ м}^2/\text{кг}$), отходы строительного производства ТДОСП ($S_{уд} = 4,39 \text{ м}^2/\text{кг}$), природный материал серпентин ($S_{уд} = 12,15 \text{ м}^2/\text{кг}$). Составы отверждались полиэтиленполиамином, массовое содержание которого относительно связующего принималось 10 мас. ч. на 100 мас. ч. связующего. Содержание ПАВ – кремнийорганической добавки КО-922 – составляло 1 % от массы связующего.

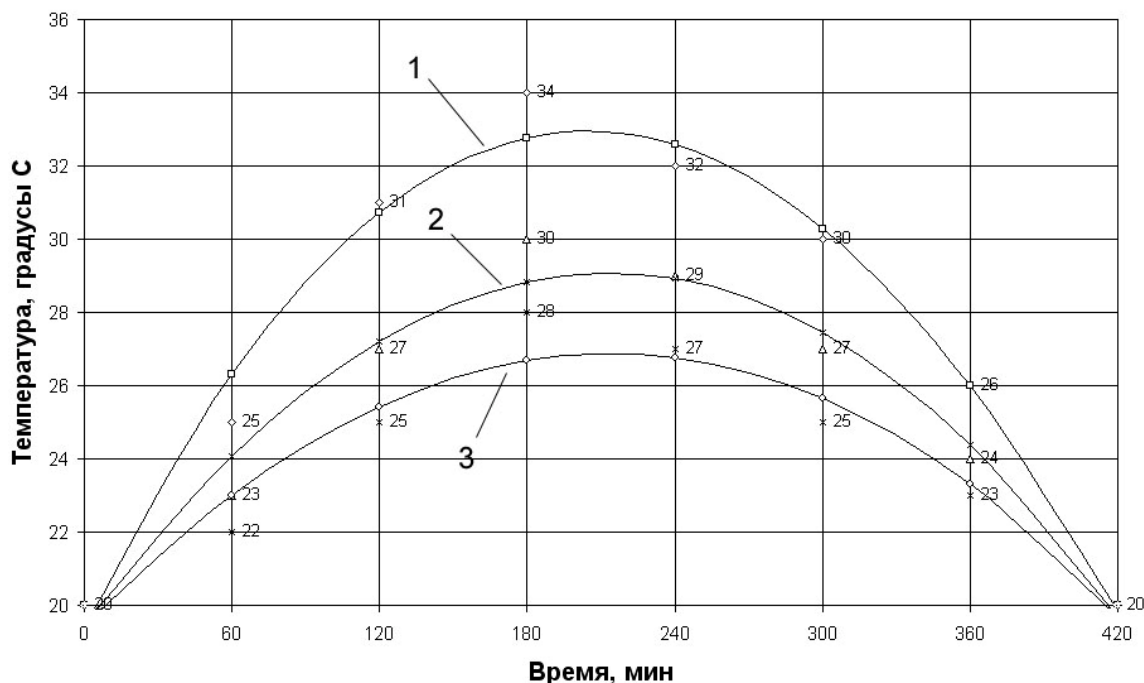


Рис. 3.8. Термограмма композиций с добавкой КО-922 для различных видов асбестосодержащих наполнителей: 1 – на основе ТДОСП; 2 – на основе ВОХП; 3 – на основе серпентина

Как видно из результатов исследований, пики экзотермических кривых смещены в области более высоких температур, что позволяет сделать предположение о более высокой степени полимеризации эпоксидного связующего вследствие модификации. На температурных кривых можно выделить следующие характерные участки:

1) В течение первых 40 минут происходит плавное повышение температуры, соответствующее началу желатинизации.

2) Крутое восхождение графиков вследствие более интенсивного разогрева систем при переходе композитов из гелеобразной в твердую фазу (60-120 мин).

3) Достижение максимального выделения теплоты (140-240 мин), соответствующее образованию твердой фазы.

4) Снижение температуры композиций до температуры термоса в течение нескольких часов.

Наличие первого участка на графиках можно объяснить началом превращения молекул эпоксидного олигомера в активные центры структурообразования вследствие взаимодействия с катализаторами КО-922.

На втором участке происходит дальнейшее присоединение мономеров к активным центрам, сопровождающееся быстрым ростом температуры. В это время происходит также начало формирования пространственной полимерной матрицы, осуществляется химическое взаимодействие между молекулами модифицированного связующего и наполнителем.

На третьем участке происходит окончательное формирование пространственной эпоксидной матрицы, что сопровождается максимальным каталитическим эффектом.

Наибольший интерес представляет последняя стадия, характеризующая скорость спада температуры в композициях, которая зависит от скорости прохождения температурных квантов через отвердевшую структуру материалов. Наибольшая скорость, отвечающая однородной, бездефектной структуре материала, наблюдается в образцах с минимальными и средними концентрациями КОЖ. Это позволяет сделать вывод о том, что применение КО-922 в качестве пластификатора улучшает структуру композитов, делая ее менее дефектной и более упорядоченной.

3.5. Влияние степени наполнения и ПАВ на реологические свойства эпоксидных композиций

Для получения ЭК с максимально плотной структурой требуется обеспечение таких технологических факторов, как определенная подвижность и удобоукладываемость смесей при данном способе формования. Эти факторы, в свою очередь, зависят от многих причин: вязкости связующего, дисперсности наполнителя, степени наполнения, температуры компонентов при смешивании, способа уплотнения и др. [66-68].

Настоящий раздел посвящен изучению реологических свойств полимеррастворов, модифицированных волокнами асбеста.

Важнейшим фактором, влияющим на многие свойства в ПКМ, в том числе и реологические, является степень наполнения [55, 69, 70].

Влияние степени наполнения на кинетику нарастания предельного напряжения сдвига полимеррастворных смесей изучалось по следующей методике.

Предельное напряжение сдвига ЭК определяли на коническом пластометре КП-3. Данный метод основан на внедрении индентора (конуса) в упруго-пластично-вязкую среду и состоит в изменении кинетики погружения конуса под действием постоянной нагрузки P . В момент достижения конусом равновесия в полимеррастворной смеси напряжение сдвига τ становится равным пределу текучести τ_0 и может быть определено по формуле

$$\tau = \tau_0 = \frac{P \cdot \cos \alpha / 2}{A}, \quad (3.8)$$

где $P \cdot \cos \alpha / 2$ – проектная нагрузка на боковую поверхность конуса; A – площадь соприкосновения конуса со смесью по боковой поверхности, m^2 ; α – угол при вершине осевого конуса.

Если учесть зависимость A от глубины погружения конуса h и α , то предел текучести τ_0 определится по формуле

$$\tau_0 = \frac{1}{\pi} \cdot \cos^2 \frac{\alpha}{2} \cdot \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{P}{h^2} = K_\alpha \cdot \frac{P}{h^2}, \quad (3.9)$$

где $K_\alpha = 1/\pi \cdot \cos^2 \alpha/2 \cdot \operatorname{ctg} \alpha/2$ – коэффициент, зависящий от угла α . При $\alpha=30^\circ$ – $K_\alpha = 0,959$, $\alpha = 45^\circ$ – $K_\alpha = 0,416$, $\alpha = 60^\circ$ – $K_\alpha = 0,214$.

Результаты исследований приведены на рис. 3.9–3.11.

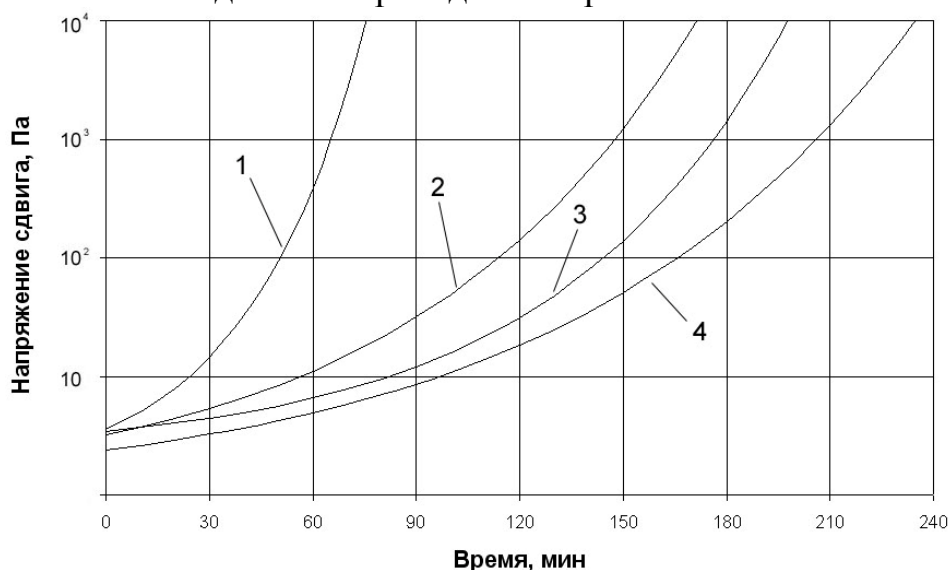


Рис. 3.9. Зависимость предельного напряжения сдвига композиций на основе ТДОСП от степени наполнения:

1 – П/Н = 1/1; 2 – П/Н = 1/5; 3 – П/Н = 1/10; 4 – П/Н = 1/15

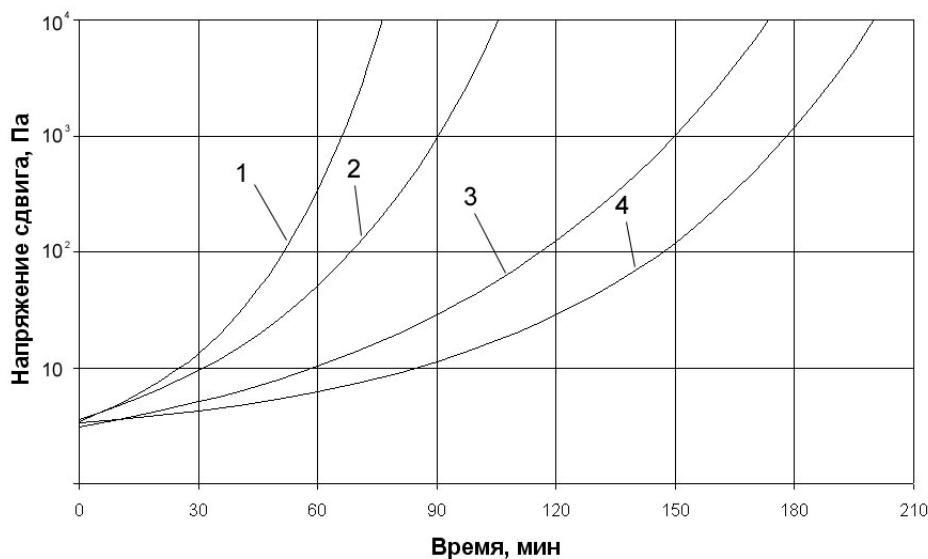


Рис. 3.10. Зависимость предельного напряжения сдвига композиций на основе ВОХП от степени наполнения:
 1 – П/Н = 1/1; 2 – П/Н = 1/5; 3 – П/Н = 1/10; 4 – П/Н = 1/15

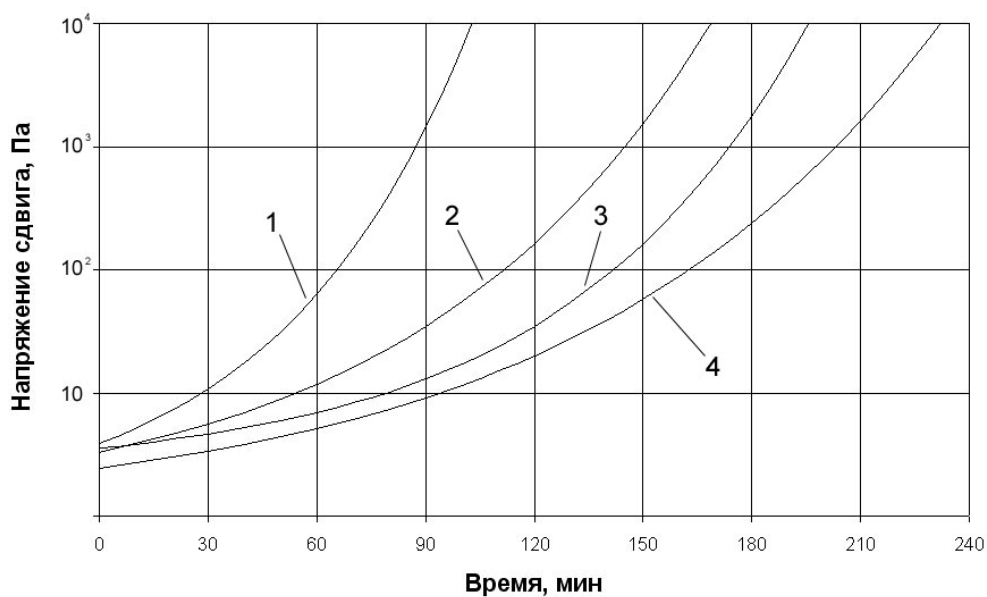


Рис. 3.11. Зависимость предельного напряжения сдвига композиций на основе серпентина от степени наполнения:
 1 – П/Н = 1/1; 2 – П/Н = 1/5; 3 – П/Н = 1/10; 4 – П/Н = 1/15

Замедление сроков твердения полимеррастворов наблюдается уже при степени наполнения $\text{П/Н} = 1/5$, что объясняется переходом эпоксидного связующего в тонкое пленочное состояние [40]. При этом в процессе полимеризации происходит образование структурных элементов глобулярного строения возле частиц тонкодисперсного наполнителя. При дальнейшем увеличении соотношения полимер/наполнитель происходит увеличение числа активных центров полимеризации, что выражается в более плавном характере пластограмм и возрастании вязкости композиций.

При соотношении П/Н=1/10 увеличивается время полного отверждения (до 120–180 минут) вследствие перехода полимера в "натянутое пленочное состояние. Эта степень наполнения соответствует началу формирования фибриллярной структуры матрицы. Увеличение времени отверждения способствует более полной релаксации незавершенных процессов усадки и снижению внутренних напряжений. В результате чего увеличиваются упругие, прочностные и эксплуатационные характеристики ЭК [55, 66, 68, 72-79].

Дальнейшее увеличение степени наполнения до П/Н=1/15 в меньшей мере сказывается на замедлении отверждения композитов вследствие фибриллярной структуры матрицы. При увеличении степени наполнения выше показателя П/Н=1/15 часть полимера переходит в дискретное состояние, что приводит к дефициту вяжущего и резкому увеличению вязкости системы. По аналогии с цементными смесями, такую композицию можно назвать "жесткой". При этом для получения композитов с максимально плотной структурой требуется прессование.

Одной из первостепенных задач при подборе составов материалов является улучшение пластично-вязких свойств полимерных связующих путем их модификации [66-68, 126]. Эта задача еще более важное значение приобретает для высоконаполненных эпоксидных композитов, так как эпоксидная смола марки ЭД-20 представляет собой низковязкую ньютоновскую жидкость со значением динамической вязкости при температуре 20°C – (12-25) Па·с.

Столь высокая вязкость связующего при высокой степени наполнения создает определенные трудности при приготовлении и формовании смесей. В связи с этим осуществлялась модификация эпоксидной смолы кремнийорганическим лаком КО-922 в присутствии асбестосодержащих наномодификаторов.

Анализ экспериментальных данных показал, что КО-922 оказывает пластифицирующее действие на ПКМ. Зависимость носит ярко выраженный характер. Снижение динамической вязкости составов при максимальных концентрациях данной добавки составляет от 48 до 61 %. Полученные на рис. 2.12 закономерности объясняются, исходя из современного представления о строении полимеров [67]. Эпоксидные полимеры обладают статической клубкообразной конформацией с сильным переплетением цепей на молекулярном уровне. При введении в смолу небольшого количества КО-922 снижаются силы трения между клубками и отдельными молекулами эпоксидного олигомера, что приводит к резкому снижению динамической вязкости. При дальнейшем увеличении концентрации КО-922 происходит образование агрегатов из эпоксидных олигомеров и добавки. При этом замедляется нарастание пластичности эпоксидной смолы. Дальнейшее увеличение концентрации КОЖ в связующем приводит к эффективной межпачечной пластификации, что сопровождается дальнейшим снижением

динамической вязкости системы. Необходимо отметить, что при условии равенства показателя степени наполнения для всех составов (в данном случае равном $\Pi/H = 1/10$) определяющее влияние на подвижность смеси оказывает удельная поверхность наполнителя, которая составляет: для ТДОСП – $4,39 \text{ м}^2/\text{кг}$, для ВОХП – $10,31 \text{ м}^2/\text{кг}$, для серпентина – $7,62 \text{ м}^2/\text{кг}$.

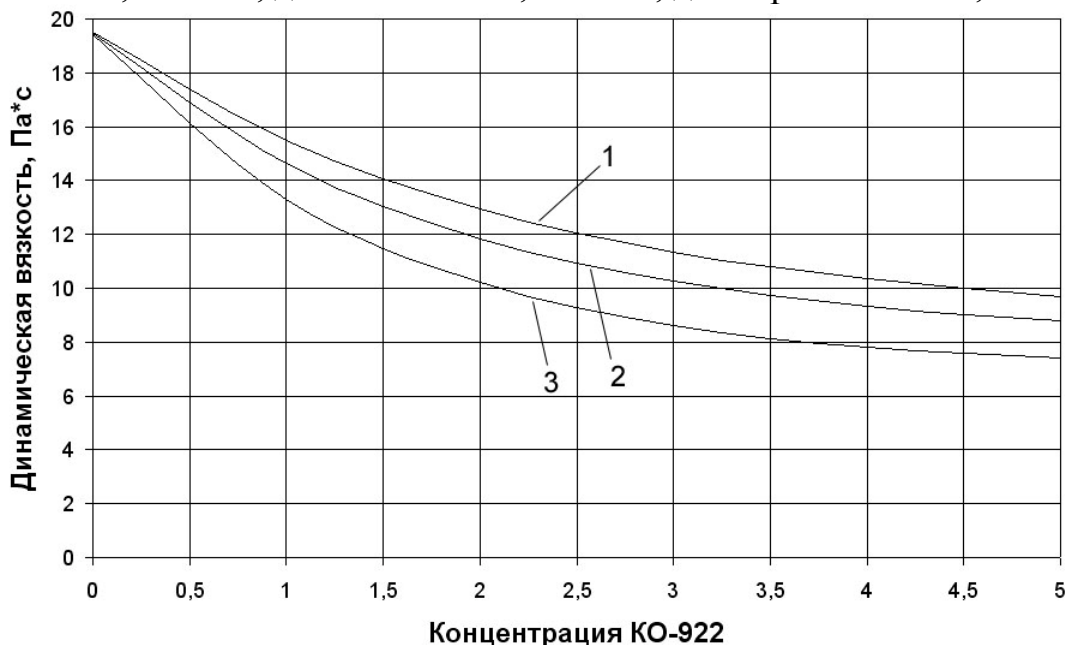


Рис. 3.12. Зависимость показателя динамической вязкости от содержания КО-922:

- 1 – состав на основе ВОХП; 2 – состав на основе серпентина;
3 – состав на основе ТДОСП

Оптимальная концентрация КО-922 способствует образованию дополнительных поперечных связей в полимерной матрице. В то же время добавка КО-922 способствует физико-механическому взаимодействию на границе раздела фаз, что в конечном итоге, приводит к ускорению отверждения связующего и улучшению физико-механических свойств. Пластифицирующий эффект от введения максимальных концентраций КОЖ объясняется тем, что они оказывают разрушающее действие на крупные надмолекулярные образования в эпоксидной матрице, что приводит к образованию более мелких кластеров за счет снижения энергетического потенциала на его поверхности [59, 60, 84, 85]. Кроме того, модификация эпоксидной смолы КОЖ позволяет либо снизить расход дорогого полимерного связующего, либо увеличить степень наполнения композитов. Последнее является необходимым условием для создания материалов с повышенными показателями стойкости к азотнокислой коррозии.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ АСБЕСТОСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ, МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

4.1. Исследование прочностных характеристик ЭКМ на основе мелкодисперсных модификаторов опытным путем

Структурообразование полимерных связующих определяется количественным содержанием компонентов, образующих материал, интенсивностью взаимодействия между ними, дисперсностью наполнителя и т. д. Тем не менее, структура и свойства полимерных композитов в большой степени зависят от природы и содержания отвердителя.

Ниже представлены результаты, характеризующие зависимость процессов структурообразования и упруго-прочностных свойств эпоксидных композитов (ЭК) от содержания отвердителя. В качестве отвердителя использовался полиэтиленполиамин. Для испытаний были изготовлены образцы, в которых содержание отвердителя варьировалось в пределах от 4 мас. ч. до 15 мас. ч. на 100 мас. ч. связующего. Для нахождения прочности на растяжение при изгибе и при сжатии использовались образцы размером 1×1×5 см. Результаты испытаний приведены на рис. 4.1–4.3.

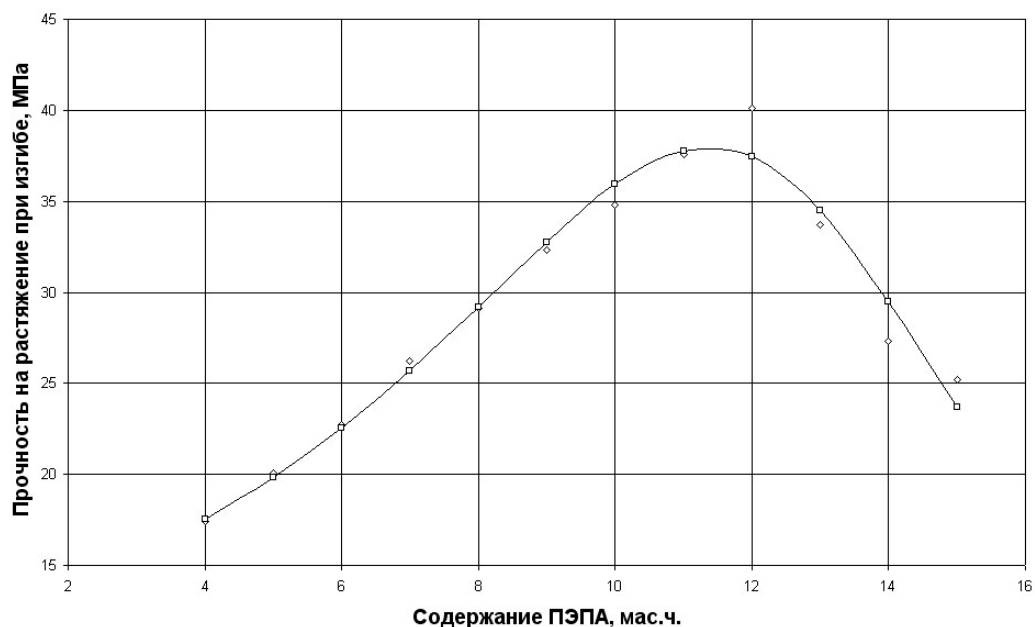


Рис. 4.1. Зависимость прочности на растяжение при изгибе в образцах отвержденной эпоксидной смолы ЭД-20 от содержания ПЭПА

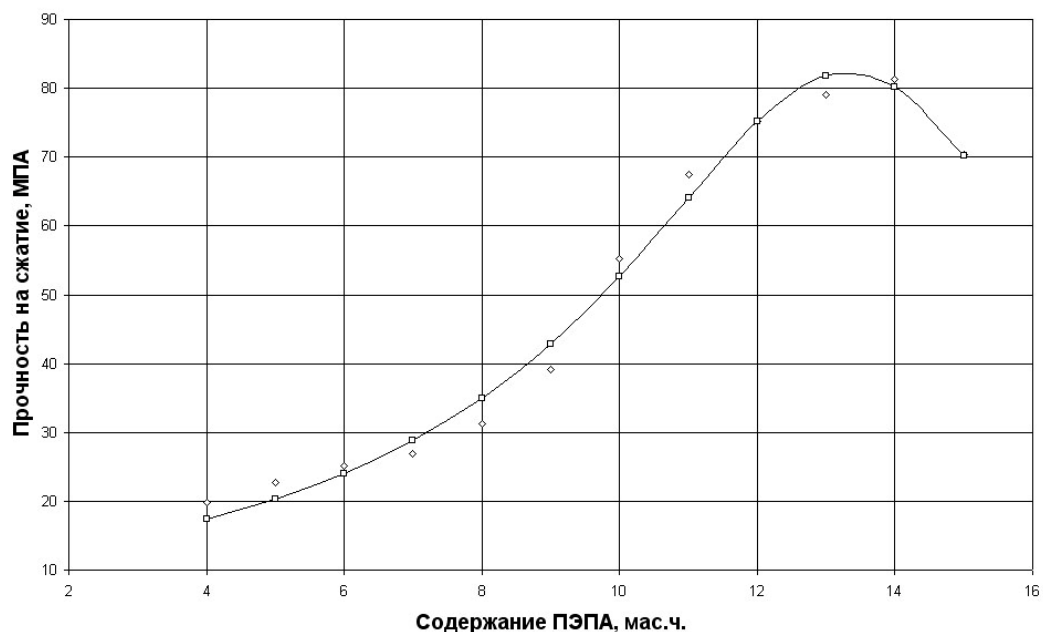


Рис. 4.2. Зависимость прочности на сжатие в образцах отвержденной эпоксидной смолы ЭД-20 от содержания ПЭПА

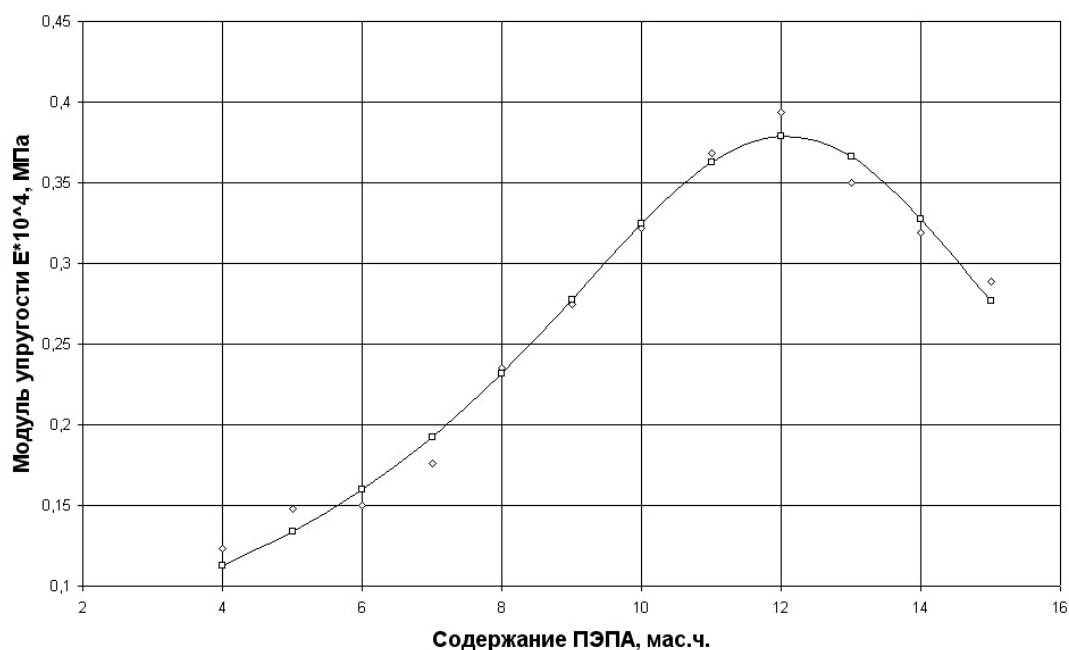


Рис. 4.3. Зависимость модуля упругости в образцах отвержденной эпоксидной смолы ЭД-20 от содержания ПЭПА

По данным испытаний образцов ЭК на растяжение при изгибе видно, что оптимальное содержание отвердителя на 100 мас. ч. связующего составляет 11–12 мас. ч. В ходе испытаний на сжатие было установлено, что наивысший показатель прочности образцов композита достигается при содержании ПЭПА ≈ 13 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Показатели модуля уп-

ругости позволяют говорить о том, что оптимальное содержание отвердителя в этом случае варьируется от 9,5 до 15 мас. ч. на 100 мас. ч. связующего.

В результате проведенных испытаний, таким образом, выявлен оптимальный интервал содержания отвердителя в композите. Он составляет 10–13 мас. ч. на 100 мас. ч. эпоксидного связующего. Модуль упругости ЭК для составов, имеющих содержание отвердителя в данном интервале, находится в пределах $0,33 - 0,34 \text{ E} \times 10^4 \text{ МПа}$.

Межмолекулярное взаимодействие в большой степени зависит от химического строения модификатора посредством водородных, ван-дер-ваальсовых, донорно-акцепторных связей. Данное взаимодействие оказывает влияние на основные технические свойства эпоксикомпозитов: модуль упругости, твердость, теплостойкость, плотность молекулярной упаковки, растворимость и набухание, прочность. Известно, что синтез сетчатого полимера всегда происходит в присутствии дисперсных наполнителей, растворителей, пластификаторов, жидких каучуков и других реакционноспособных добавок. Все вышеназванные компоненты могут оказывать решающее влияние на структуры конечного полимерного продукта. Среди многих способов модификации выделяются пластификация и антипластификация, усиление полимеров дисперсными наполнителями, наномодификация, диффузионная пропитка.

С целью установления зависимости физических (механических) свойств от химического строения молекул дисперсного наномодификатора и полимерной матрицы нами были проведены исследования методом инфракрасной спектроскопии. В качестве дисперсных наполнителей были применены молотый шифер, чистый асбест в виде отходов его производства и природный материал серпентин.

4.2. Исследование ИК-спектров образцов ЭКМ

ИК-спектры образцов регистрировались на инфракрасном спектрофотометре ИКС-40 в тонком слое. Обработка спектров осуществлялась с применением пакета программного обеспечения, входящего в комплект поставки спектрофотометра.

На рис. 4.4 и 4.5 представлен ИК-спектр технической эпоксидной смолы ЭД-20.

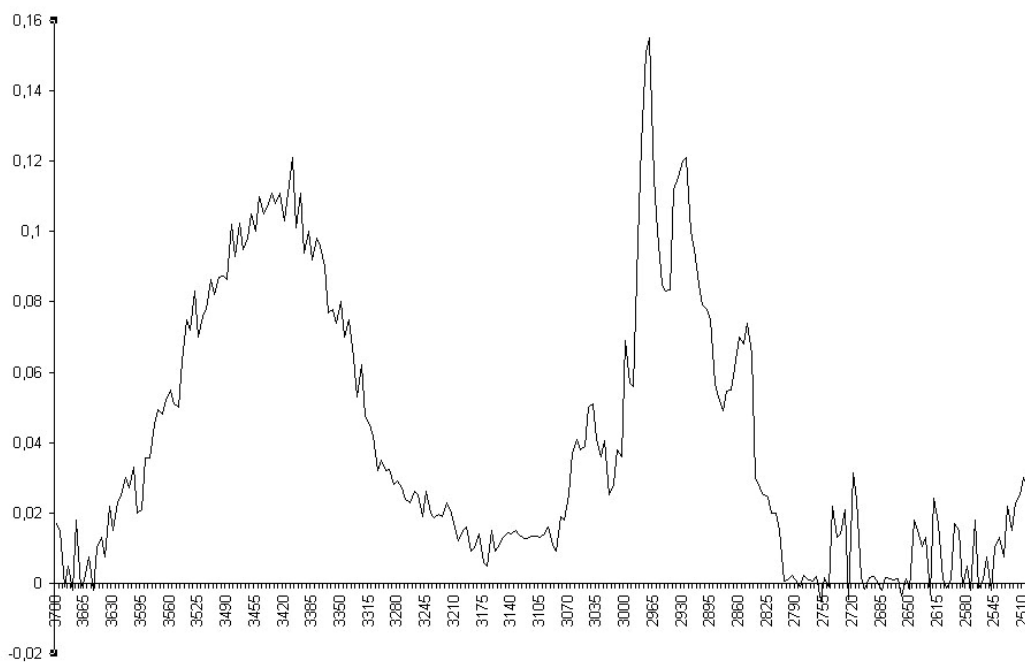


Рис. 4.4. ИК-спектр эпоксидной смолы ЭД-20 (область 2500–3700 см⁻¹)

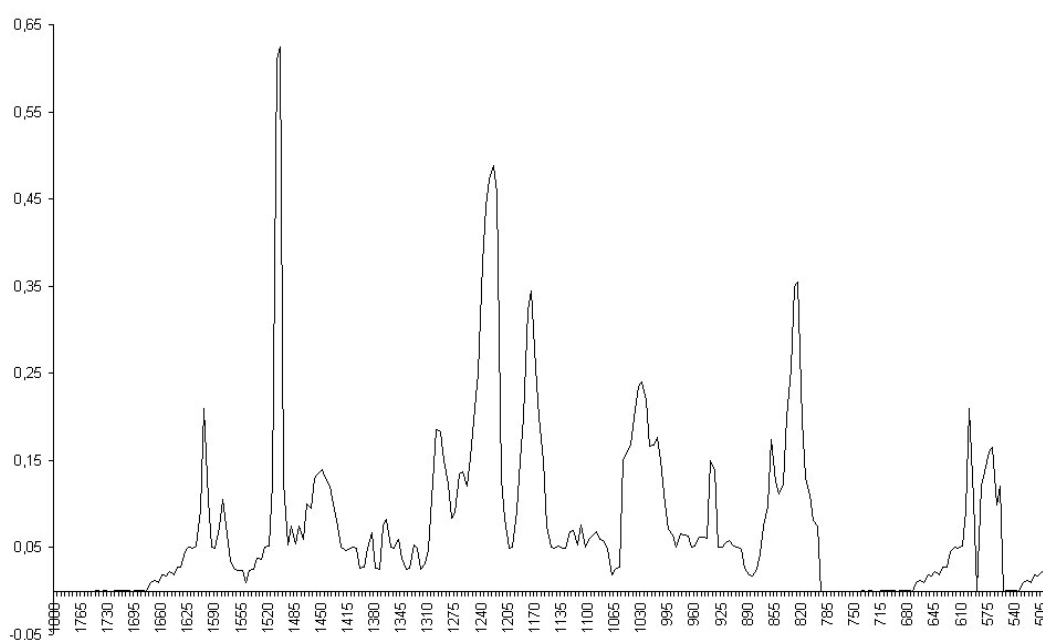


Рис. 4.5. ИК-спектр эпоксидной смолы ЭД-20 (область 500–1800 см⁻¹)

В спектре ЭД-20 присутствует широкая полоса поглощения в области 3200–3650 см⁻¹ (рис. 4.5), которая характеризует валентные колебания спиртовых групп О-Н (ν О-Н), связанных межмолекулярной водородной связью [32, 148]. Для этих групп свойственно также поглощение в области 1250–1360 см⁻¹, что соответствует деформационным колебаниям группы С-О-Н.

Серия полос в области $3030 - 3080 \text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям связей $=\text{C}-\text{H}$ ($\nu =\text{C}-\text{H}$) в ароматических кольцах дифенилпропановых фрагментов [32, 116]. Ароматические ядра характеризуют также полосы «пульсационных» колебаний ароматических колец при 1606 , 1581 и 1510 см^{-1} (рис. 3.6) и поглощение, обусловленное деформационными внеплоскостными колебаниями связей $=\text{C}-\text{H}$ ($\delta =\text{C}-\text{H}$) в области 831 см^{-1} , характерное для 1,4-дизамещенного бензольного кольца [32].

Асимметричные валентные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ метиленовой группы в эпоксидном цикле проявляются обычно при 3050 см^{-1} [32], но в данном случае они маскируются поглощением связи $\text{C}-\text{H}$ ($\nu =\text{C}-\text{H}$) в ароматическом ядре (рис. 3.5). Поглощение в области $3006 - 3014 \text{ см}^{-1}$ связано с колебаниями связей $\text{C}-\text{H}$ в метиновой и метиленовой группе эпоксидного кольца. Кроме того, эпоксидный цикл характеризует поглощение при 914 см^{-1} и 864 см^{-1} , связанное со скелетными колебаниями.

Полосы поглощения в области $2840 - 2970 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ ($\nu \text{ C}-\text{H}$) в метильных и метиленовых группах ($-\text{CH}_3$: $\nu_{\text{S}} = 2864 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{AS}} = 2950-2965 \text{ см}^{-1}$; $-\text{CH}_2-$: $\nu_{\text{S}} = 2850 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{AS}} = 2920-2930 \text{ см}^{-1}$ [32]). Деформационные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ ($\delta \text{ C}-\text{H}$) в этих группах проявляются в областях $1360-1380 \text{ см}^{-1}$ и $1460-1465 \text{ см}^{-1}$.

В ИК-спектре ЭД-20 также имеются достаточно интенсивные полосы поглощения при 1247 см^{-1} и 1035 см^{-1} , характеризующие валентные колебания связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$ и $\text{C}_{\text{Alk}}-\text{O}$ в алкилфениловых эфирах, соответственно.

Остальные полосы поглощения в ИК-спектре технической эпоксидной смолы ЭД-20, находящиеся в области «отпечатков пальцев» ($555-1460 \text{ см}^{-1}$) не характерны, т.к. являются суперпозицией валентных и деформационных колебаний углеродного скелета, а также комбинационных колебаний.

При отверждении смолы ЭД-20 полиэтиленполиамином образуются неплавкие полимерные продукты, ИК-спектры одного из которых приведены на рис. 4.6–4.7.

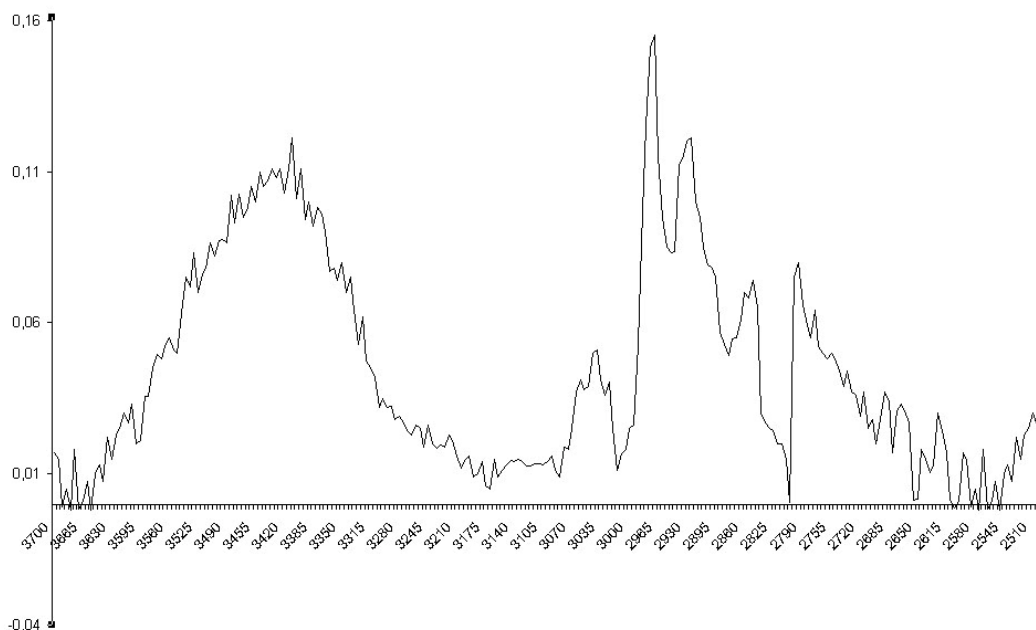


Рис. 4.6. ИК-спектр отвержденной ПЭПА эпоксидной смолы ЭД-20 (область 2500–3700 см⁻¹)

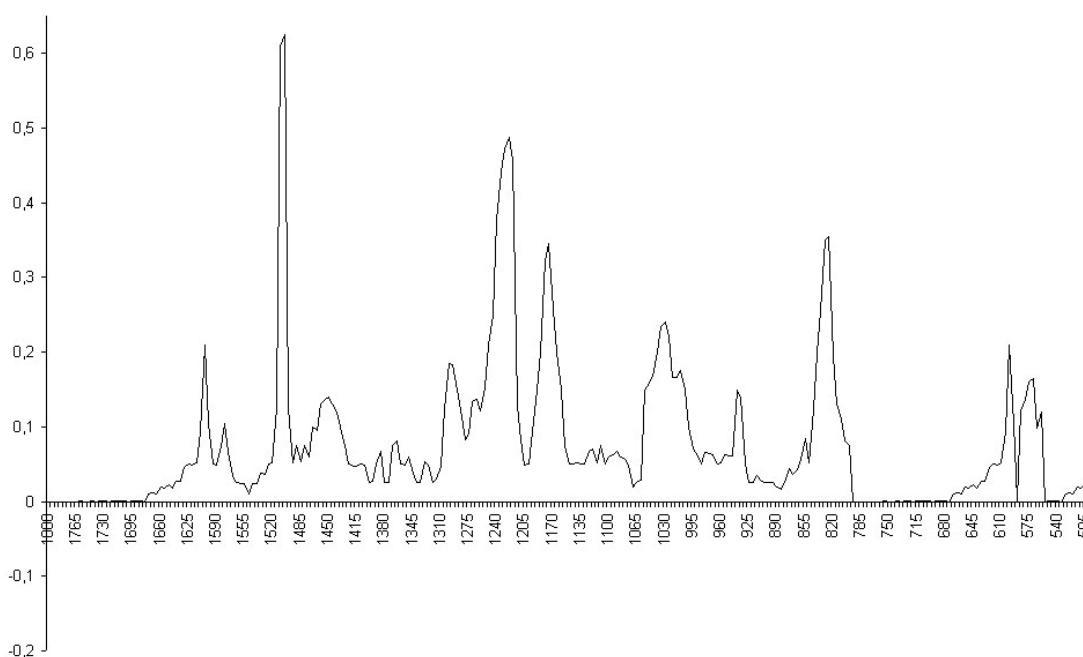


Рис. 4.7. ИК-спектр отвержденной ПЭПА эпоксидной смолы ЭД-20 (область 500–1800 см⁻¹)

Из сопоставления спектров исходной эпоксидной смолы и продуктов ее отверждения следует, что при образовании неплавкого и нерастворимого полимера резко уменьшилось поглощение в области 3001, 914 и 864 см⁻¹ (эпоксидная группа), причем других изменений в спектрах не произошло, изменились лишь интенсивности и (в незначительной степени) положение некоторых полос поглощения.

Как было указано выше, от химического строения модификатора зависит межмолекулярное взаимодействие (ван-дер-ваальсовы, водородные, донорно-акцепторные связи), влияющие на основные технические свойства эпоксидных полимеров: модуль упругости, твердость, плотность молекулярной упаковки, прочность и т.д. В нашем случае можно сделать предположение, что химическая природа поверхности наполнителя, в частности, наличие на ней гидроксильных или других активных групп, может катализировать или ингибировать реакции отверждения.

Влияние наполнителей на структуру и свойства сетчатых полимеров проявляется как в кинетическом аспекте (наполнитель изменяет скорость и глубину реакций отверждения в граничных слоях), так и в свете того, что в сформированном полимере это влияние связано с ограничением молекулярной подвижности в результате действия энергетического и энтропийного факторов. Множество одновременно происходящих процессов в наполненных реакционных системах усиливает структурную гетерогенность граничных слоев в сетчатых полимерах. Имеющиеся литературные данные по наполнению сетчатых полимеров во многом противоречивы, и на их основе трудно составить однозначные представления о структуре, свойствах граничных слоев и их вкладе в свойства всей системы. Это во многом затрудняет реализацию всех возможностей наполнения как эффективного метода физико-химической модификации сетчатых полимеров. Учитывая вышеизложенные теоретические данные о возможном изменении природы асбестовых хризотил-волокон под воздействием продуктов гидратации портландцемента, представляется целесообразным рассмотреть механизм образования композитов с помощью метода инфракрасной спектроскопии.

Для изучения механизма взаимодействия эпоксидной смолы ЭД-20 с наполнителями хризотил-асбестом, серпентинитом и шифером использовался метод инфракрасной (ИК) спектроскопии. ИК-спектры эпоксидной смолы ЭД-20, хризотил-асбеста, серпентинита, шифера и образцов композиционных материалов на основе ЭД-20 и перечисленных наполнителей снимались на фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в виде таблеток в KBr или в тонком слое в диапазоне длин волн 4000–400 см⁻¹. Обработка спектров осуществлялась с помощью программ СПЕКТРАЛЮМ 1.02 и ACD/SpecManager 4.06.

На основании литературных данных установлено, что на ИК-спектрах всех образцов наблюдаются полосы поглощения смолы ЭД-20 при 825,43 – 826 см⁻¹ – δ-колебания паразамещенного бензольного кольца.

Полоса колебаний концевых групп $\frac{-\text{CH}-\text{CH}_2}{\text{O}}$ при 920 см⁻¹ в композиционных материалах с наполнителем хризотил-асбестом, серпентинитом и шифером отсутствует. На ИК-спектрах всех композиционных материалов отсутствует полоса поглощения валентных ν_s – колебаний связи С–О в алифатической части макромолекулы ЭД-20. Полоса поглощения при

1250 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями связи С-О в ароматической части композита с наполнителем шифером. В композитах с серпентинитом и хризотил-асбестом эта полоса сместилась в сторону меньших длин волн, то есть больших частот колебаний (полосы при 1299,96 см^{-1} и 1296,00 см^{-1} соответственно). Слабая полоса деформационных колебаний δ -связи С-ОН присутствует только в ИК-спектре композита с серпентинитом. На ИК-спектрах композитов с хризотил-асбестом и шифером наблюдается серия линий в интервале длин волн 1434,86–1461,86 см^{-1} и 1419,43–1465,72 см^{-1} соответственно, обусловленные δ -колебаниями СН_3 -групп. В композите с наполнителем серпентинитом наблюдается только одна полоса поглощения при 1458 см^{-1} – δ -колебания СН_3 -групп. На ИК-спектрах образцов всех композиционных материалов наблюдаются интенсивные полосы поглощения пульсационных колебаний бензольных колец при 1512,01 см^{-1} , 1612,29 см^{-1} (с хризотил-асбестом); при 1504,29–1512,01 см^{-1} , 1608,43 см^{-1} (с серпентинитом); при 1512,01 см^{-1} и 1612,29 см^{-1} (с шифером). Эти полосы поглощения в ИК-спектрах композитов не изменились. На ИК-спектре композита с хризотил-асбестом наблюдается средне-слабой интенсивности полоса поглощения при 1581,43 см^{-1} , обусловленная колебаниями ароматического кольца. На ИК-спектре композита с серпентинитом эта полоса очень слабая. На ИК-спектре композита с наполнителем шифером эта полоса смещена в сторону уменьшения частоты колебаний ароматического кольца до 1558,29 см^{-1} . На крыле полосы поглощения при 1612,29 см^{-1} , 1608,43 см^{-1} всех ИК-спектров наблюдаются слабые полосы поглощения при 1658,58 см^{-1} , 1643,15 см^{-1} , обусловленные деформационными колебаниями ОН-групп и аминогрупп NH. На ИК-спектре композита с наполнителем хризотил-асбестом очень слабые полосы поглощения при 1708,72 см^{-1} , 1797,43 см^{-1} и при 1886,15 см^{-1} . Можно предположить, что эти полосы отражают валентные колебания вновь образовавшихся химических связей типа С=О при взаимодействии макромолекул ЭД-20 и двухслойным некислородным мотивом хризотил-асбеста.

На ИК-спектрах образцов композита с хризотил-асбестом наблюдается широкая средней интенсивности полоса поглощения в интервале длин волн 2823,44 см^{-1} – 2939,15 см^{-1} , очевидно обусловленная валентными $\nu_{\text{С}}$ -колебаниями С–Н связей в метильных группах СН_3 . Полосы поглощения при 2823,44 см^{-1} и 2881,30 см^{-1} в композите отражают $\nu_{\text{С}}$ -колебания связи С–Н в метильных группах смолы ЭД-20. Пик при 2823,44 см^{-1} смещен в сторону больших длин волн, то есть в сторону уменьшения частот колебаний. Это указывает на взаимодействие групп СН_3 с хризотил-асбестом. Максимумы при 2916,01 см^{-1} и 2939,15 см^{-1} отражают антисимметричные колебания ν_{GS} -связи С–Н в метиленовых группах. В композите с наполнителем серпентинитом рассмотренная полоса поглощения более интенсивна. Это связано с тем, что, в отличие от хризотил-асбеста в структуре серпентинита кремнекислородные тетраэдры образуют только один

слой, и связь CH_3 -групп осуществляется с меньшим количеством атомов кислорода кремнекислородного слоя.

На ИК-спектрах образцов композита с шифером расщепленная на несколько компонент полоса поглощения в интервале длин волн $2815,72\text{--}2970,01\text{ см}^{-1}$ менее интенсивная по сравнению с таковыми полосами поглощения на ИК-спектрах композитов с хризотил-асбестом и серпентинитом. Структура шифера включает хризотил-асбест, гидросиликаты кальция и другие гидратированные новообразования, вследствие чего на поверхности и в приповерхностном слое образцов с наполнителем шифером наблюдается большое разнообразие активных центров, например, атомы Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , O^{2-} , OH^- , H_2O , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cl^- , F^- и др., поэтому связь группы CH_3 -групп возможна с атомами Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} , Fe^{3+} и др. Эти связи уменьшают интенсивность колебаний CH_3 -групп ЭД-20.

В высокочастотной протонно-кислородной области ИК-спектров образцов всех композитов наблюдается широкая, расщепленная на несколько компонент полоса поглощения в интервале длин волн $3047,15\text{ см}^{-1} - 3645,01\text{ см}^{-1}$. Однако интенсивность этих полос разная. Наиболее интенсивная полоса наблюдается у ИК-спектров образцов композита с наполнителем – шифером. В названном интервале частот колебаний находятся линии валентных ν_s -колебаний OH -групп, молекул воды и аминогрупп NH . Следовательно, в образцах композита с наполнителем шифером перечисленные группы более прочно связаны через атомы кислорода и азота с другими группировками гидросиликатов кальция шифера.

На ИК-спектрах образцов композита с наполнителем хризотил-асбестом наблюдаются следующие полосы поглощения: при $3305,58\text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями группы ν_s группы NH (свободные группы); $3344,15\text{ см}^{-1}$ – полоса поглощения отражает ν_s -колебания связанных аминогрупп NH ; при $3421,30\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания скоординированных вокруг катионов молекул воды; очень слабый максимум при $3826,30\text{ см}^{-1}$ отражает суммарные колебания разных функциональных групп.

На ИК-спектре образцов композита с наполнителем-серпентинитом в высокочастотной области спектра наблюдается очень слабый максимум при $3120,44\text{ см}^{-1}$, обусловленный ν_s -колебаниями связи C-H в бензольном ядре; слабый максимум при $3290,15\text{ см}^{-1}$ отражает ν_s -колебания аминогрупп аминного отвердителя; максимум смещен в сторону меньших частот колебаний вследствие частичного связывания этих групп с катионами октаэдрической части структуры серпентинита. Максимум при $3398,15\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания ν_s скоординированных вокруг катионов молекул воды. Очень слабый максимум при $3841,73\text{ см}^{-1}$ отражает суммарные колебания разных функциональных групп. Высокочастотная протонно-кислородная область ИК-спектра образца композита с наполнителем шифером расщеплена в наибольшей степени. Слабый максимум при $3047,15\text{ см}^{-1}$

обусловлен валентными колебаниями связанных водородной связью ОН-групп с другими группировками структуры, например, с аминогруппами аминного отвердителя. Максимум при $3143,58 \text{ см}^{-1}$ обусловлен валентными ν_S -колебаниями связи С-Н в бензольном ядре; максимум немного смещен в сторону больших частот колебаний. $3336,44 \text{ см}^{-1}$ – максимум асимметричных валентных колебаний ν_{GS} связанных аминогрупп отвердителя; $3417,44 \text{ см}^{-1}$ – максимум ν_S -колебаний молекул воды, скоординированных вокруг катионов.

Валентные колебания свободных аминогрупп наблюдаются при $3448,30 \text{ см}^{-1}$. Максимум при $3552,44 \text{ см}^{-1}$ обусловлен колебаниями гидроксильных групп, связанных между собой водородными связями, максимум же при $3587,16 \text{ см}^{-1}$ и 3645 см^{-1} обусловлены валентными ν_S -колебаниями абсорбированных на поверхности гидроксильных групп, связанных между собой водородной связью разной силы. Очень слабые максимумы при $3749,16 \text{ см}^{-1}$ и $3837,87 \text{ см}^{-1}$ отражают валентные ν_S -колебания свободных гидроксильных групп.

В низкочастотной области ИК-спектров образцов всех композитов в интервале длин волн $435,86 - 767,57 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются среднеслабые и слабые полосы поглощения, которые можно отнести к колебаниям связей Si-O-Mg, Si-O, Si-O-Si. Именно в этой части ИК-спектров наблюдаются изменения. Так, на ИК-спектрах образцов композита с наполнителем хризотил-асбестом в этой области наблюдаются следующие максимумы: при $439,72 \text{ см}^{-1}$ – деформационные δ -колебания связи Si-O-Mg; при $455,15 \text{ см}^{-1}$ – валентные ν_S -колебания связи Si-O-Mg; при $601,72 \text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания связи Si-O; максимум смещен в сторону меньших частот колебаний, что указывает на взаимодействие атомов кислорода этой связи с -СН и СН₂-группами эпоксидной смолы. Слабый максимум при $709,72 \text{ см}^{-1}$ отражает валентные ν_S -колебания связи Si-O; относительная интенсивность максимума деформационных колебаний связи Si-O в ортосиликатном мотиве при $875,57 \text{ см}^{-1}$ уменьшилась. Это указывает на взаимодействие тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ с -СН и -СН₂ группами эпоксидной смолы. Изменения: характерный максимум валентных ν_S -колебаний связи Si-O-Mg при $478,14 \text{ см}^{-1}$ отсутствует. Появились новые максимумы при $555,43 \text{ см}^{-1}$ (средне-слабый); при $756,00 \text{ см}^{-1}$ и при $763,72 \text{ см}^{-1}$. Новые максимумы позволяют утверждать, что атомы кислорода и атомы водорода слоистого кремнекислородного мотива хризотил-асбеста взаимодействуют с функциональными группами эпоксидной смолы и аминного отвердителя.

На ИК-спектрах образцов композита с наполнителем серпентинитом в низкочастотной области спектра наблюдается меньше максимумов, чем на ИК-спектрах с хризотил-асбестом. Слабый максимум при $462,86 \text{ см}^{-1}$ отражает валентные ν_S -колебания связи Si-O-Mg. Средне-сильный максимум при $555,29 \text{ см}^{-1}$ обусловлен не только деформационными колебаниями связи Si-O, но и взаимодействием этой связи с функциональными группами

ЭД-20 и аминного отвердителя. Появились новые пики при 729–736 см^{-1} и при 767,57 см^{-1} . Слабый максимум при 948,86 см^{-1} отражает валентные ν_{S} -колебания связи Si-O в ортосиликатном мотиве.

На ИК-спектрах образцов композитов с наполнителем шифером в низкочастотной области наблюдаются следующие полосы поглощения: 435,86 см^{-1} – деформационные δ -колебания связи Si-O-Mg; максимумы в интервале 443,57 – 482,14 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями связи Si-O-Mg; на ИК-спектрах образцов в этой области спектра наблюдаются два новых максимума при 559,29 см^{-1} и 713,57 см^{-1} . Максимум деформационных δ -колебаний связи C-H в ароматическом ядре остался без изменения. Максимум при 875,57 см^{-1} – деформационные колебания связи Si-O в ортосиликатном мотиве. На ИК-спектре отсутствуют максимумы скелетных колебаний эпоксидных колец при 914 – 916 см^{-1} . Средней интенсивности максимумы при 956,57 см^{-1} и 979,72 см^{-1} обусловлены валентными ν_{S} -колебаниями связи Si-O в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]^{4-}$, максимумы 1014,43 см^{-1} и 1087,72 см^{-1} отражают валентные ν_{S} -колебания C-O в цепочках; максимум при 1033,72 см^{-1} отражает валентные ν_{S} -колебания C-O в алифатической части. Максимум при 1107,00 см^{-1} обусловлен валентными ν_{S} -колебаниями связи Si-O в кремнекислородных слоях, максимум смещен в сторону больших длин волн, то есть в сторону меньших частот колебаний, что указывает на связь этой Si-O связи с СН- и CH_2 - группами или с ОН-группами смолы и аминного отвердителя. Максимум среднесильный при 1180 см^{-1} обусловлен валентными ν_{S} -колебаниями в кремнекислородных слоях, возможно, связанных с функциональными группами смолы ЭД-20. На ИК-спектрах образцов композитов с наполнителем хризотил-асбестом также наблюдаются максимумы ν_{S} -колебаний связи Si-O в кремнекислородных мотивах разной степени конденсации: при 1010,57 – 1026,00 см^{-1} – валентные колебания связи Si-O в цепочках; максимум смещен в сторону больших длин волн, что указывает на связь кремнекислородных цепочек с функциональными группами смолы ЭД-20. Среднесильной интенсивности максимум при 1180,29 см^{-1} принадлежит колебаниям связи Si-O в кремнекислородных слоях, не связанных с ЭД-20. На ИК-спектрах композитов с наполнителем серпентинитом наблюдаются точно такие же максимумы, с одним отличием – наблюдается максимум при 1122,43 см^{-1} , обусловленный валентными ν_{S} -колебаниями связи Si-O в кремнекислородных слоях, связанных с функциональными группами смолы ЭД-20.

На ИК-спектрах образцов всех композитов смещения максимума при 1246–1250 см^{-1} валентных колебаний связи C-O в ароматической части не произошло, но относительная интенсивность максимума разная. С наполнителями асбестом и шифером она одинакова и меньше, чем с наполнителем серпентинитом. Следовательно, конденсированная структура хризотил-асбеста оказывает незначительное поляризующее действие на бен-

зольные кольца смолы ЭД-20, а, значит, и на связь С-О по сравнению с серпентинитом.

На ИК-спектрах образцов всех композитов появился новый максимум при 1296 – 1299 см⁻¹. Максимум обусловлен валентными колебаниями связи Si-O в конденсированном трехмерном кремнекислородном мотиве. В тетраэдре [SiO₄]⁴⁻ имеется 4 связи Si-O. Если на тетраэдр не оказывается никакого воздействия, то все четыре связи колеблются, как одна, то есть они вырождены. Деформация тетраэдра [SiO₄]⁴⁻ под воздействием других группировок структуры снимает вырождение, и в ИК-спектре появляются полосы поглощения валентных колебаний всех четырех связей Si-O в тетраэдре. Максимум при 1296 – 1299,86 см⁻¹ отражает колебание ν_1 одной из связей Si-O в тетраэдре. Максимум смещен в сторону увеличения частот колебаний.

Выводы

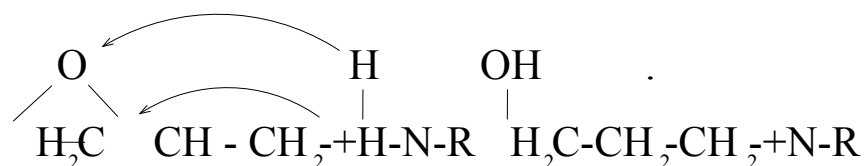
Анализ ИК-спектров образцов всех композитов показал, что на ИК-спектрах образцов отсутствуют полосы поглощения скелетных колебаний эпоксидных колец, отсутствует полоса поглощения колебаний концевых эпоксидных групп при 920 см⁻¹. Отсутствует максимум деформационных δ -колебаний связи С-Н в метильных группах; отсутствует максимум при 2963-2965 см⁻¹ – валентных асимметричных ν_{AS} -колебаний связи С-Н в эпоксидных кольцах в ИК-спектрах композитов с наполнителями хризотил-асбестом и серпентинитом. На ИК-спектрах образцов всех композитов отсутствует максимум валентных колебаний связи С-Н в эпоксидных кольцах при 3006 см⁻¹; отсутствуют максимумы валентных ν_S -колебаний связи С=О при 1716-1732 см⁻¹. На ИК-спектрах образцов всех композитов отсутствует максимум валентных ν_S -колебаний связи Si-O-Mg при 478,14 см⁻¹. Наблюдается расщепление интенсивности максимума деформационных колебаний связи С-Н в метильных и метиленовых группах при 1465-1411 см⁻¹ на три максимума с хризотил-асбестом, два максимума с серпентинитом и пять – с шифером. На ИК-спектрах образцов всех композитов наблюдается расщепление средней интенсивности максимума при 2870 – 2872 см⁻¹ на две компоненты. Средней интенсивности максимум валентных колебаний связи С-Н в метиленовых группах при 2930–2936 см⁻¹ также расщеплен на две компоненты. Расщепление объясняется нарушением симметрии в окружении данной связи.

Появились новые максимумы при 555,43 см⁻¹, 756,00 см⁻¹, 763,72 см⁻¹ с наполнителем хризотил-асбестом, при 729 – 736 см⁻¹ с наполнителем серпентинитом и при 559,29 см⁻¹, 713,57 см⁻¹ с наполнителем шифером и общий для всех композитов новый максимум при 1296–1299,96 см⁻¹. Пульсационные колебания бензольных ядер практически остались без изменения. Таким образом, реакционно способной частью силикатных наполнителей является область структуры, в которой конденсированные тетраэдры через

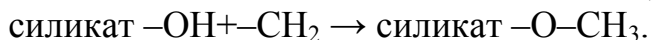
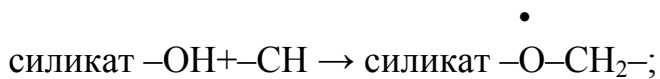
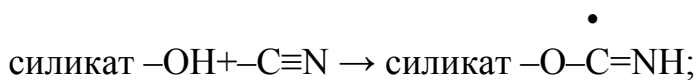
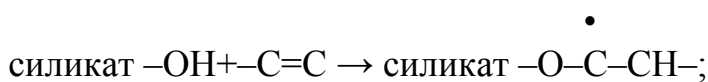
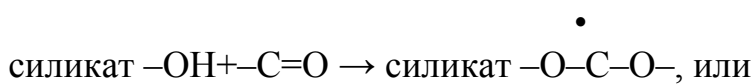
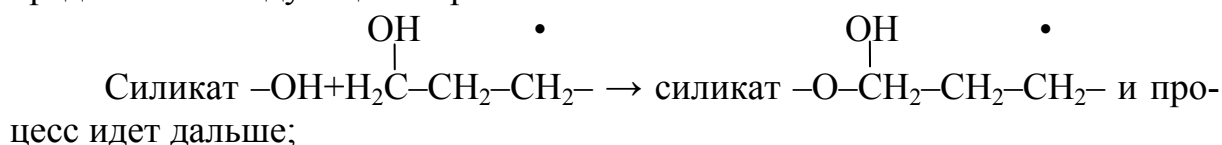
общие атомы кислорода связаны с магнитоокислородными октаэдрами. Это объясняется неравноценностью связей Si-O-Mg. Связь Si-O более ковалентна, а связь Mg-O более ионна. Связь Si-O более поляризуема, более деформируема.

В структуре композитов наблюдается распределение молекул воды и OH-групп по силе водородных связей, ими образуемых. Наибольшая дифференциация воды и OH-групп наблюдается в композите с шифером, наименьшая – с асбестом, что объясняется многокомпонентностью структуры шифера. В данной структуре присутствуют гидросиликаты кальция, гидроалюминаты кальция, гидроферриты кальция, хризотил-асбест, вода.

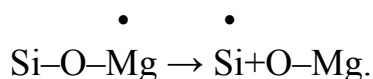
В эпоксидном кольце имеются изогнутые химические связи. Большая плотность электронных облаков связей в эпоксидном цикле не сосредоточена в области между ядрами атомов углерода и кислорода. Облака каждого из атомов образуют друг с другом угол, равный примерно 104°. Вследствие этого перекрывание электронных облаков атомов углерода и кислорода меньше, чем в обычных связях. Поэтому связи C-O-C ослаблены, вследствие чего атомы аминогрупп отвердителя легко атакуют связь C-O, и кольцо раскрывается. Если у эпоксидного кольца есть заместители, то этот процесс протекает особенно легко:



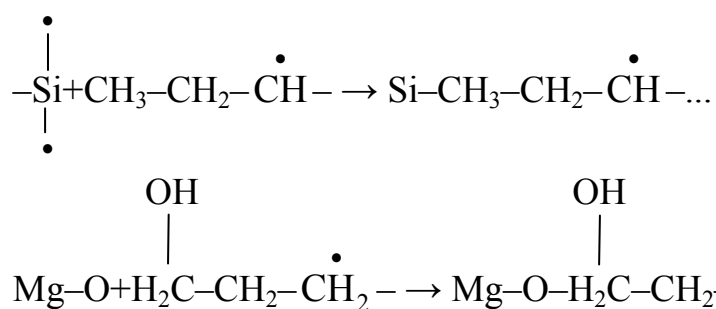
Поверхность частиц наполнителей, представляющих собой силикаты, гидратирована, то есть покрыта прочно связанными с ней гидроксильными группами OH. И тогда взаимодействие поверхности силикатных наполнителей с радикалами и химическими связями эпоксидной смолы можно представить следующим образом:



В результате этих реакций на поверхности частиц наполнителей появляются органические заместители, которые взаимодействуют с радикалами эпоксидной смолы. Возникают новые связи, а, значит, и новые максимумы на ИК-спектрах. Отсутствие на ИК-спектрах всех композитов основного максимума валентных колебаний связи Si-O-Mg означает, что под действием радикалов смолы ЭД-20 происходит разрыв этих связей:



Появившийся на ИК-спектрах всех композитов средней интенсивности максимум при 1296 – 1299,8 см⁻¹ отражает валентные колебания связи Si-CH₃. Максимум смещен в сторону более высоких частот колебаний, что означает, что связь Si-CH₃ ведет себя более или менее автономно.



Отсутствие на ИК-спектрах всех композитов максимума колебаний концевых эпоксидных колец при 920 см⁻¹ означает, что все эпоксидные кольца под действием аминного отвердителя раскрываются и вступают в реакции с гидроксильными группами поверхности наполнителей и химическими связями Si-O-Mg. Ароматическое кольцо взаимодействует только с шифером.

Общий вид ИК-спектров всех композитов таков: в высокочастотной области наблюдается несколько типов гидроксильных групп, которые нечетко разделены, отсюда и размытость полосы поглощения в интервале частот 3000 – 3600 см⁻¹. В низкочастотной области спектров наблюдаются интенсивные четко выраженные довольно узкие максимумы, особенно с серпентинитом. Это означает, что микроструктура композитов более или менее упорядочена. Макроструктура хризотил-асбеста и серпентинита волокнистая. Волокна оказывают упорядочивающее влияние на структуру композитов, однако упорядочивающего влияния на распределение воды в структуре волокна практически не оказывают.

ИК-спектры эпоксидной смолы ЭД-20

Эпоксидная смола ЭД-20 – это эпоксидный олигомер, содержащий в макромолекуле не менее двух эпоксидных групп =COC= или двух глицидиловых групп –CH₂–CHO–CH₂. Группы способны в присутствии отвердителей превращаться в сетчатые полимеры. Наибольшее распространение получили диановые олигомеры, представляющие собой продукты конденсации эпихлоргидрина с дифенилолпропаном (ЭД). Отверждение эпоксид-

ной смолы происходит при участии аминных отвердителей. При взаимодействии аминных отвердителей со смолой происходит разрыв эпоксидного кольца и присоединение амина, не сопровождающееся выделением каких-либо веществ.

Основные полосы поглощения, характерные для ИК-спектров смолы ЭД-20:

- 5000 см^{-1} – валентные ν_S -колебания групп CH_2 ;
- 3450 см^{-1} – валентные ν_S -колебания OH -групп;
- 3006 см^{-1} – валентные ν_S -колебания связи C-H в эпоксидных группах;
- 2963–2965 см^{-1} – валентные асимметричные ν_{as} колебания связи C-H в метильных группах;
- 2930–2936 см^{-1} – валентные ν_{as} -колебания связи C-H в метиленовых группах;
- 2870–2872 см^{-1} – валентные ν_S -колебания связи C-H в метильных группах;
- 1716–1732 см^{-1} – валентные колебания связи C=O в альдегидах, кетонах, сложных эфирах;
- 1640–1680 см^{-1} – валентные колебания $-\text{C=N}$, валентные колебания связи C=O в амидах и циклогександиенонах;
- 1608–1609 см^{-1} – «пульсационные» колебания бензольных колец;
- 1508–1510 см^{-1} – «пульсационные» колебания бензольного кольца;
- 1458–1460 см^{-1} – деформационные δ -колебания связи C-H в метиленах и метиленовых группах;
- 1383–1387 см^{-1} – деформационные δ -колебания связи C-H в метильных группах;
- 1362 см^{-1} – деформационные δ -колебания связи C-OH ;
- 1246–1250 см^{-1} – валентные ν_S -колебания связи C-O в алифатической части;
- 1036–1042 см^{-1} – валентные колебания связи C-O в алифатической части;
- 916–920 см^{-1} – скелетные колебания эпоксидных колец;
- 862–864 см^{-1} – скелетные колебания эпоксидных колец;
- 826–829 см^{-1} – деформационные δ -колебания связи C-H в ароматическом кольце.

ИК-спектры хризотиласбеста

Хризотил-асбест: $6\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Радикал $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{200}$.

Химическая формула: $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ – относится к слоистым магниевым силикатам. Имеет двухслойную решетку, состоящую из сдвоенных слоев кремнекислородных мотивов, образующих сдвоенную моноклинную сетку.

Основные полосы поглощения, характерные для ИК-спектров хризотил-асбеста:

- 3930,44 см^{-1} – суммарные колебания нескольких связей;

3672,01 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания адсорбированных, слабо связанных с поверхностью молекул H_2O ;

3525,44 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания адсорбированных, связанных водородными связями между собой молекул H_2O и ОН-групп;

3463,73–3440,58 cm^{-1} – валентные колебания молекул H_2O и ОН-групп, скоординированных вокруг катионов разной природы;

3378,87 cm^{-1} – валентные колебания молекул воды и ОН-групп, связанных с поверхностью сильными водородными связями;

3120,44 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания межслоевой воды;

2923,72 cm^{-1} – валентные колебания связи С-Н с метиленовых группах;

2850,44 cm^{-1} – валентные колебания связи С-Н в метильных группах;

2518,72, 2511,01 cm^{-1} – валентные колебания групп ОН в карбоновых кислотах;

1797,43–1720 cm^{-1} – суммарные полосы колебаний;

1650,86–1635,43 cm^{-1} – деформационные колебания молекул воды;

1542,86–1512,01 cm^{-1} – деформационные колебания ОН-групп;

1473,43–1488,86 cm^{-1} – валентные колебания карбонат-аниона CO_3^{2-} ;

1087,72–1072,29 cm^{-1} – валентные колебания связи Si-O в сдвоенных кремнекислородных цепочках;

1014,0 cm^{-1} – валентные колебания связи Si-O в одинарных кремнекислородных цепочках;

713,57 cm^{-1} – валентные колебания связи Si-O в тетраэдрических кольцах;

609,43 cm^{-1} – деформационные δ -колебания кремнекислородных мостиков Si-O-Si;

478,14 и 455,14 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания связи Si-O-Mg;

439,72 cm^{-1} – деформационные δ -колебания связи Si-O-Mg.

ИК-спектры серпентинита

Серпентинит – $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]\cdot (\text{OH})_4$. Относится к слоистым силикатам. Имеет однослойную решетку. Радикал $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{200}$.

Основные полосы поглощения, характерные для ИК-спектров серпентинита:

3756,87 cm^{-1} – суммарная полоса поглощения;

3687,44–3648 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания адсорбированных, слабо связанных с поверхностью молекул воды;

3440 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания ОН-групп и молекул H_2O , скоординированных вокруг катионов Mg^{2+} и других катионов;

3240,01 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания ОН-групп и молекул H_2O , связанных сильной водородной связью с другими группировками структуры;

2916,01 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания связи С-Н в насыщенных углеводородах;

1650,86–1612,29 cm^{-1} – деформационные δ -колебания ОН-групп и молекул воды;
1434,86 cm^{-1} – валентные колебания карбонат-анионов CO_3^{2-} ;
1080,00 cm^{-1} – валентные колебания связи Si-O в одинарных цепочках;
956,57 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания Si-O в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]^{4-}$;
609,43 cm^{-1} – деформационные δ -колебания кремнекислородных мостиков Si-O-Si;
563,14 cm^{-1} – деформационные δ -колебания связи Si-O-Si;
470,57 и 459,00 cm^{-1} – валентные колебания связи Si-O-Mg;
439,72 cm^{-1} – деформационные δ -колебания связи Si-O-Mg.

ИК-спектры шифера

Шифер – композиционный материал, состоящий из хризотил-асбеста, портландцемента и воды.

Основные полосы поглощения, характерные для ИК-спектров шифера:
3926,58 cm^{-1} – суммарная полоса поглощения (очень слабая);
3741,44 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания свободных молекул воды;
3695,16 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания адсорбированных слабо связанных с поверхностью молекул воды;
3440,58–3459,87 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания ОН-групп и молекул воды, скоординированных вокруг катионов;
2916,01 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания связи C-H в насыщенных углеводородах;
1504,24–1558,29 cm^{-1} – деформационные δ -колебания ОН-групп и молекул воды;
1080,00 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания связи Si-O в двойных цепочках;
968,15 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания связи Si-O в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]^{4-}$;
875,57 cm^{-1} – деформационные δ -колебания связи Si-O в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]^{4-}$;
605,57 cm^{-1} – деформационные δ -колебания Si-O-Si в кремнекислородных мостиках;
570–580 cm^{-1} – валентные колебания связи Ca-O;
713,57 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания связи Si-O в кремнекислородных кольцах;
451,29–462,86 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания связи Si-O-Mg;
435,86 cm^{-1} – деформационные δ -колебания связи Si-O-Mg.

5. ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ОСОБО ПЛОТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ В ВИДЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

5.1. Химическое сопротивление матричных композитов

Под химическим сопротивлением материалов и конструкций в определенных пределах времени эксплуатации понимается их способность воспринимать воздействия агрессивных сред без разрушения и без существенного изменения геометрических размеров и формы. Химическое сопротивление материала зависит от нескольких факторов: в частности, от вида и концентрации агрессивной среды, времени его воздействия и температуры, а также от микро- и макро- структуры композита. Вследствие высокой антикоррозионной стойкости полимерные композиты на основе эпоксидных смол занимают ведущее положение среди других синтетических материалов [23, 104, 119].

В условиях эксплуатации полимерные материалы, используемые в антикоррозионной технике, подвергаются воздействию различных агрессивных сред, наиболее типичными из которых является вода, водные растворы кислот и щелочей. Следует отметить, что указанные агрессивные жидкости являются полярными и действие их приводит к незначительному снижению свободной поверхности энергии при разрушении сетчатых полимеров. Поэтому при рассмотрении химического сопротивления композиционных материалов в водных растворах электролитов необходимо знать, какое влияние оказывает на перенос электролита вода и какие изменения структуры, а, следовательно, и свойств материала, происходят в композите под действием воды [88, 109, 123, 124]. В то же время эти агрессивные среды имеют малый размер молекул, атомов и ионов, что позволяет им проникать в дефектные зоны строительных материалов [78,92,1 19].

При исследовании химического сопротивления композиционных материалов в жидких агрессивных средах большое распространение получил метод, основанный на изучение изменения массы образца композита под действием агрессивной среды. Его практическое и технологическое значение не столь велико, так как изменение массы - следствие проявления сложных физических и химических процессов, одновременно влияющих на изменения этого параметра. Однако исследования, проведенные на эпоксидных композитах, позволили получить интересные результаты, касающиеся влагостойкости и химической стабильности и ее зависимости от химического строения смол. Этот неразрушающий метод удобен тем, что больших трудозатрат позволяет наблюдать за поведением исследуемых материалов в жидких агрессивных средах [30, 54, 111]. При этом методе

одним их основных количественных показателей является относительное изменение массы.

Стойкость композитов в агрессивной среде оценивали по изменению совокупности показателей по сравнению с исходными: массосодержания, разрушающего напряжения при сжатии, растяжении. Для проведения испытаний были изготовлены образцы различных составов (табл.4.1). Эпоксидные композиты модифицировались ультрадисперсными волокнами молотого шифера, серпентинита и отходов производства асбеста. Все образцы с вышеперечисленными компонентами были выдержаны в течение 180 суток в воде, 10 %-х растворах азотной кислоты и едкого натра. Из многочисленных экспериментов ранее проведенных отечественными и зарубежными исследователями известно, что наиболее высокую устойчивость в щелочных средах показывают составы на эпоксидных связующих. Таким образом, представляло большой интерес исследовать эпоксидные композиты, модифицированные асбестосодержащими отходами производства, в частности, молотым шифером.

Установлено, что независимо от состава композитов, вида агрессивных жидкостей, времени и температуры испытаний имеет место закономерное увеличение массы образцов, величина которого определяется вышеперечисленными факторами. При модификации эпоксидных композитов асбестосодержащим волокном происходит увеличение их массопоглощения, причем увеличение относительного массосодержания непосредственно зависит от количества вводимого модификатора. Так, если при введении ТДОСП в количестве 5 мас. ч. на 100 мас. ч. связующего относительное массосодержание имеет показатель равный 0,95, то уже при увеличении содержания вводимого модификатора до 10 мас. ч. показатель возрастает до величины более 1,0 за 30 суток испытаний.

Проведенные исследования показали, что наибольшее массопоглощение ультрадисперсно-армированных композитов происходит в растворе азотной кислоты, а наименьшее - в воде и растворах щелочей. Из результатов также видно, что при модификации композита с помощью молотого шифера (ТДОСП) происходит уменьшение адсорбционных эффектов. В отличие от модификации эпоксидных композитов серпентинитом и отходом производства асбеста (ВОХП), где массопоглощение образцов возрастает пропорционально увеличению количества модификатора, при применении ТДОСП наблюдается иная картина. При увеличении количества вводимого ТДОСП адсорбция несколько падает. Например, при введении 3 мас. ч. амидополиамина марки Телаз 1 на 100 мас. ч. эпоксидной смолы относительное массосодержание равно 2,01, а при содержании его равном 5 мас. ч. исследуемый показатель снижается до 1,63. Увеличивая же количество вводимой добавки Телаз А наблюдается небольшое увеличение адсорбционных эффектов в эпоксидно-карбамидных композитах (так, при введении 3 мас. ч. Телаз А имеем показатель относительного массосодер-

жания 2,1, а при введении 5 мас. ч. он увеличивается до 2,66). Тем не менее, рассматриваемые добавки препятствуют снижению поверхностного натяжения полимеров и тем самым замедляют развитие микротрещин, не пропускают жидкость в структуру композита. Аминогруппы добавки типа Телаз оказывают модифицирующий и водоотталкивающий эффект, а поскольку они привязаны к цепи химически, то в меньшей степени подвержены вымыванию и набуханию. Результаты исследований показали более высокую эффективность с точки зрения долговечности применения добавок типа Телаз 1.

В первый период контакта эпоксидно-карбамидных композитов с агрессивными жидкостями прочностные показатели их растут, причем определенный вклад в упрочнение вносит снижение поверхностной энергии при адсорбции жидкостей, что ослабляет межмолекулярные взаимодействия и увеличивает скорость релаксационных процессов. Это способствует делокализации напряжений при различных видах деформации и их более быстрой релаксации по всему объему материала. Одновременно частично могут протекать процессы доотверждения антикоррозионных композиций и эластификации их вследствие проникания агрессивных жидкостей.

5.2. Кинетика процесса усадки

Усадочные процессы проявляются при формировании изделий из КМ и оказывают непосредственное влияние как на внешний вид и форму изделий, так и на физико-механические показатели композитов. Преимущественно усадка обусловлена миграцией и испарением растворителя. При этом происходят рост внутренних напряжений и последующее растрескивание материала. В целом усадочные процессы оказывают негативное влияние на качественные показатели изделий, и поэтому их изучению придают особое внимание.

Усадка является самопроизвольным процессом, развивающимся во времени. В этой связи кинетика усадки весьма информативна в исследовании природы процесса формирования КМ. Испарение растворителя приводит к появлению свободного объема, что сопровождается уменьшением линейных размеров, повышением уровня внутренних напряжений, растрескиванием и связанным с этим искажением формы изделий. Модель линейной усадки проиллюстрирована на рис. 5.1.

Усадка непосредственно связана с состоянием жесткого структурного каркаса композита. Снижение усадочных деформаций обеспечивается введением в КМ наполнителей и заполнителей, что увеличивает количество связей и повышает его жесткость. Кроме того, в наполненных композитах происходит трансформирование матричного материала в пленочное состояние. Известно, что пленочная матрица менее подвержена усадке, поскольку в ней отсутствует ее естественный признак – массивность матри-

цы. В начальный период усадки скорость ее проявления максимальна. При этом максимален и объем КМ, не затронутый усадочными процессами. В последующем локальные усадочные объемы разрастаются, коалесцируют между собой и в результате захватывают весь объем композита. В данной ситуации скорость усадки падает до нуля, а абсолютная величина линейной усадки стабилизируется на асимптотическом значении (Δ_m).

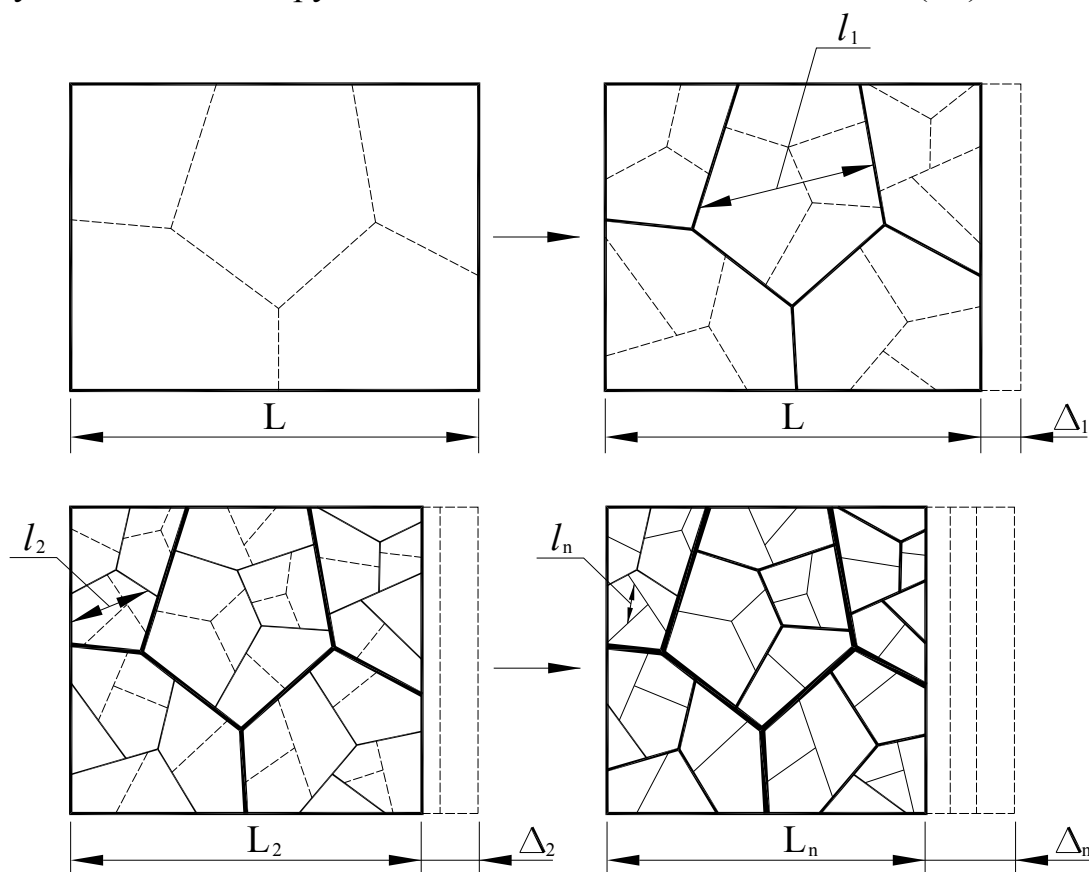


Рис. 5.1. Модель линейной усадки композита:
 Δ – линейная усадка

В подобной интерпретации просматривается явная аналогия кинетики усадки с процессом кинетики роста модуля упругости (прочности) композита при твердении. Здесь для процесса усадки характерным структурным размером является объем композита, не затронутого усадочными деформациями, пропорциональными скорости усадки. В связи с этим зависимость принимает вид

$$d\Delta / dt = k_d (\Delta_m - \Delta) l_i.$$

В процессе усадки наблюдается сопутствующее трещинообразование. В результате образуется иерархическая сеть трещин с выраженной самоподобностью. Трещины, возникающие в начальный период, имеют наибольшее раскрытие и образуют сеть с наибольшими ячейками l_i . В дальнейшем формируются более мелкие трещины с меньшим раскрытием (см.

рис.5.1). Итоговая топология проявляется в виде фрактальной структуры трещиноватости.

Кинетика усадки описывается зависимостью

$$\Delta = \Delta_m (1 - e^{it^{1-(1/D_i)}}),$$

где Δ_m – максимальная усадка, $i = k_d c_d^{1/D_i} [1 - (1/D_i)]^{-1}$ – постоянная величина.

Кинетика усадки проверялась по экспериментальным данным для полиэфирного, фурфуролацетатного и эпоксидного композитов (рис.). Показатель n , характеризующий размерность структуры, оказывающей преимущественное влияние на процессы усадки, определялся по результатам линейного регрессионного анализа из уравнения $\ln \ln z = -\ln i - n \ln t$, где $z = (\Delta_m - \Delta) / \Delta_m$ – новая переменная. Регрессионный анализ показал, что для всех исследованных КМ показатель n изменялся в интервале $0,65 \div 0,75$. Соответствующая найденному показателю внешняя (хаусдорфова) зависимость, ответственная за усадку структуры, в среднем $D_e \approx 2,4$ и отвечает фрактальной размерности полидисперсного структурного каркаса из частиц наполнителя и пленочной фазы матрицы.

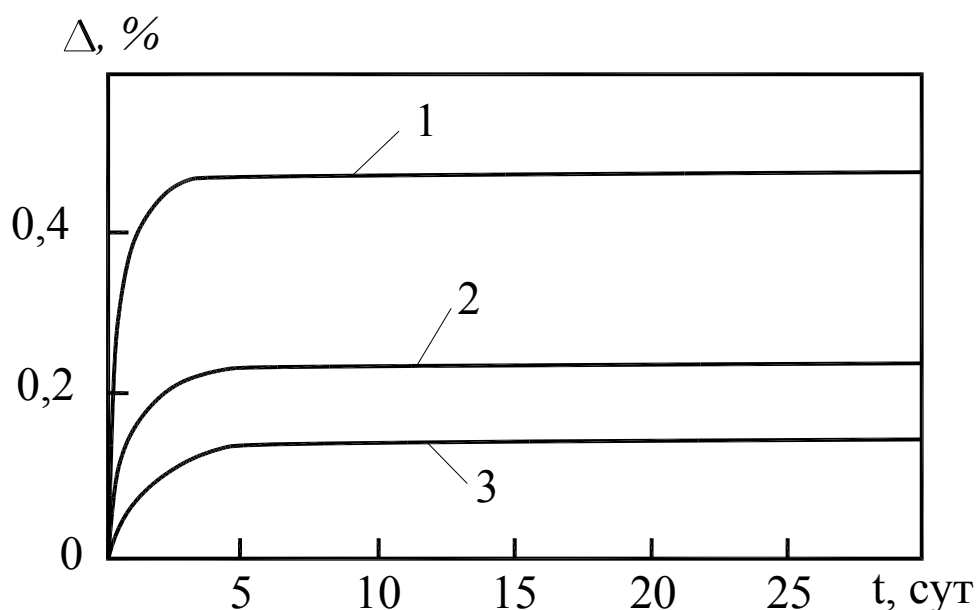


Рис. 5.2. Кинетика усадки полимерных композитов:
 1 – полиэфирного (ПН-1, наполнитель – керамзит);
 2 – ФАМ (наполнитель – молотый кварцевый песок);
 3 – эпоксидного (смола ЭД-20, наполнитель – молотый гранит)

5.3. Кинетика набухания композиционных материалов

Одним из важнейших эксплуатационных показателей дисперсно-наполненных композитов является их проницаемость для агрессивных сред, сопровождающаяся явлением набухания. Механизм набухания КМ не поддается всестороннему анализу с позиции простых соображений. В общем случае он включает адсорбцию молекул среды на поверхности КМ, диффузию среды в объем КМ, физико-химические взаимодействия среды с матрицей и наполнителем, отвод продукции реакции от поверхности взаимодействия, образование из продуктов реакции слоя, препятствующего диффузионному и конвективному транспорту среды в объем композита, и другие.

При набухании, переходящем в растворение, процесс категоризируется как неограниченное набухание, которому преимущественно подвержены КМ на основе эластомерных полимеров. Ограниченное набухание отличается временной стабилизацией и определенной глубиной проникания среды, что чаще проявляется в матрицах из густосетчатых реактопластов.

Известно, что наполнение КМ дисперсными частицами снижает их проницаемость. В диффузионных расчетах наполненный композит, как правило, моделируют, а чаще представляют в действительности как матричную континуальную среду с равномерно распределенными в ее объеме частицами наполнителя. Такая модель существенно упрощает вычисления.

Когда некоторые участки диффундирующей среды опережают основную линию диффузионного фронта, считается, что это связано с дефектностью структуры. Однако наблюдаются случаи значительного опережения фронта, когда среда просачивается сравнительно быстро через отдельные участки композита (например, покрытия). Такой характер просачивания чаще всего объясняется с позиции представлений о повышении локальных напряжений, растрескивании и последующем протекании среды по устью трещин. При этом первопричина растрескивания чаще всего остается неустановленной, и ее прогнозируют с помощью методов статистической теории прочности.

В действительности частицы наполнителя распределены в КМ весьма неравномерно. В объеме композита образуются как каркасная или решетчатая структура из частиц и пленочной фазы матрицы, так и отдельные изолированные кластерные образования частиц, а также отдельные частицы наполнителя. Если рассматривать плотность частиц наполнителя в произвольной плоскости сечения КМ, можно увидеть, что зоны, где плотность частиц велика (кластерные образования), чередуются с практически не занятыми наполнителем зонами. Таким образом, из анализа распределения дисперсных частиц наполнителя следует, что концентрация из в объеме композиционного материала неоднородна и изменяется по периодическому закону в любом произвольно выбранном направлении. По существу,

это определяет образование в объеме КМ ячеистой структуры. Естественно предположить, что наиболее эффективно диффузионное проникновение среды в КМ будет осуществляться по зонам, свободным от наполнителя. В таких зонах активизируются процессы набухания, что приводит к возникновению перенапряжений на границе с наполненными участками композита и интенсифицирует их растрескивание.

Следовательно, в процессе диффузии передовые участки фронта среды будут проходить по зонам структуры КМ, свободным от кластерных образований. С целью исключения подобного эффекта избирательной диффузии на практике увеличивают степень заполнения КМ, переходя к плотным решетчатым упаковкам частиц и тем самым снижая долю ненаполненных зон. Если увеличить наполнение КМ не удастся, используются эффективные методы совмещения компонентов, позволяющие снизить количество кластерных образований частиц и более равномерно распределить частицы по объему материала. Однако полностью избавиться от кластерных образований практически невозможно ввиду их более устойчивого термодинамического состояния.

Тем не менее, даже при наличии в структуре КМ зон, свободных от наполнителя, его проницаемость ниже ненаполненной матрицы. Это определяется тем, что отдельные (равномерно и случайно распределенные в объеме КМ) частицы наполнителя, являясь преградой для среды, сдерживают ее распространение в массив композита. Последнее справедливо, если наполнитель химически инертен по отношению к среде.

Рассмотрим кинетику набухания КМ. Чаще всего в КМ реализуется ограниченное набухание, при котором преимущественно осуществляется физическое взаимодействие среды с материалом. В этом случае количество массы g , продиффундировавшей в композит среды, асимптотически стабилизируется на некотором значении g_m . В дальнейшем с течением времени эта величина остается неизменной.

В процессе ограниченного набухания в начальный период среда интенсивно проникает в композит через поверхностные трещины, поры и другие дефекты. Отметим, что при ограниченной диффузии среда проникает в КМ лишь на определенную глубину h дефектного слоя (рис. 5.3). Поэтому если исходный объем материала равен V_0 , то объем, занятый средой, будет составлять V_h . В этой связи следует учитывать лишь объем, подвергающийся непосредственному воздействию среды, который при анализе набухания является исходным.

Здесь не рассматривается межкристаллическая и межмолекулярная диффузия в матричном материале КМ, что существенно упрощает модель. Это связано с тем, что преимущественно динамика набухания определяется поверхностной дефектностью. Тем не менее на стадии приближения к асимптоте g_m выравнивание диффузионного фронта осуществляется за

счет механизмов межкристаллитной и межмолекулярной диффузии (см. рис. 5.3).

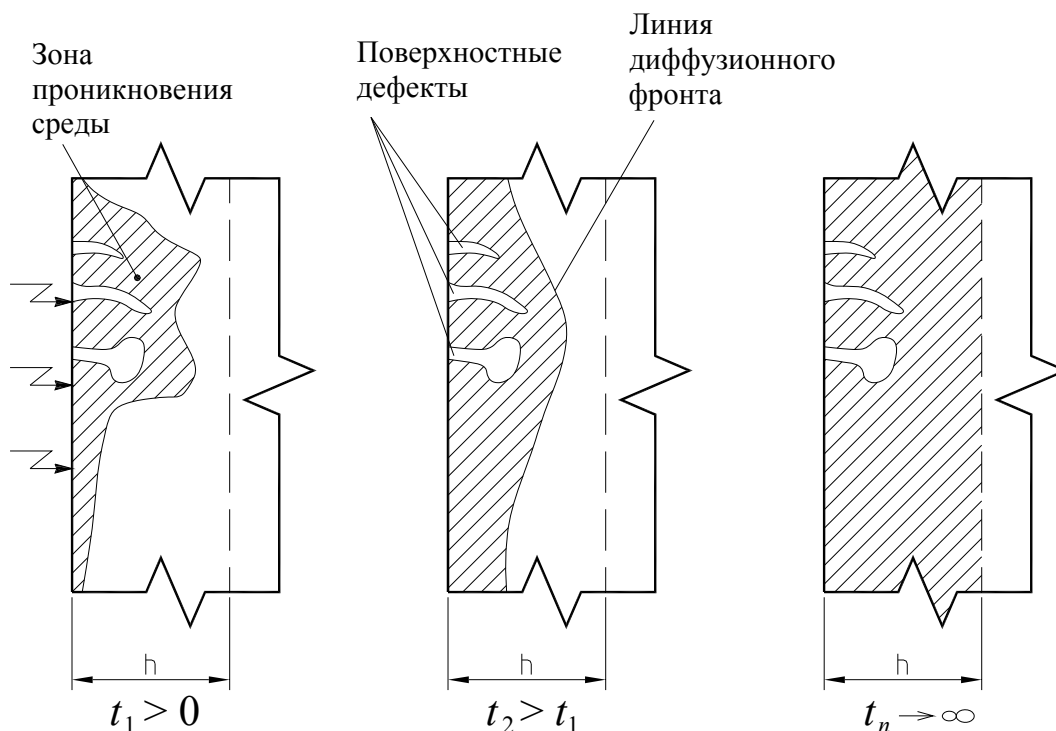


Рис. 5.3. Модель ограниченного набухания

Исследования показали, что топология образования дефектов имеет выраженную фрактальность, в той или иной мере связанную с неоднородностью структуры дисперсно-наполненных КМ. В этой связи наиболее подходящей моделью дефектного слоя КМ является фрактал (по типу ков-ра Серпинского) с аффинно-изменяющимся размером толщины разделяющих линий (рис. 5.4), отмечающих диффузионные каналы (трещины, сквозную пористость и т.п.). С уменьшением размера структурных ячеек l_i снижается пропускная способность каналов. Таким образом, в процессе экспозиции КМ последовательность заполнения каналов определяется их пропускной способностью – от больших к меньшим.

Согласно концепции топологической динамики и представленной модели ограниченное набухание определяется динамическим уравнением

$$dg/dt = k_m(g_m - g)l_i, \quad (5.1)$$

где k_m – константа скорости эффективной диффузии. Поясним условие $dg/dt \propto l_i$. В начальный период экспозиции, отличающийся повышенной скоростью набухания, проникновение среды осуществляется по каналам с меньшим диффузионным сопротивлением, которым соответствует боль-шой размер l_i ячеек. В дальнейшем скорость массопоглощения снижается, поскольку диффузия происходит по более мелким каналам с растущим со-противлением. При этом размер l_i также уменьшается. Тем не менее в яв-

ном виде кинетически изменяется не размер l_i , а область дефектного слоя композита, связанная с этим размером:

$$l_i^{D_i} = c_m / t, \quad (5.2)$$

где D_i – внутренняя структурная размерность, в общем виде являющаяся фрактальной размерностью; c_m – постоянная. По существу, $l_i^{D_i}$ определяет ячеистую область, соответствующую каналам разного размера. Выражая l_i из (5.2) и подставляя в (5.1), находим

$$dg / dt = k_m c_m^{1/D_i} (g_m - g) t^{-1/D_i}. \quad (5.3)$$

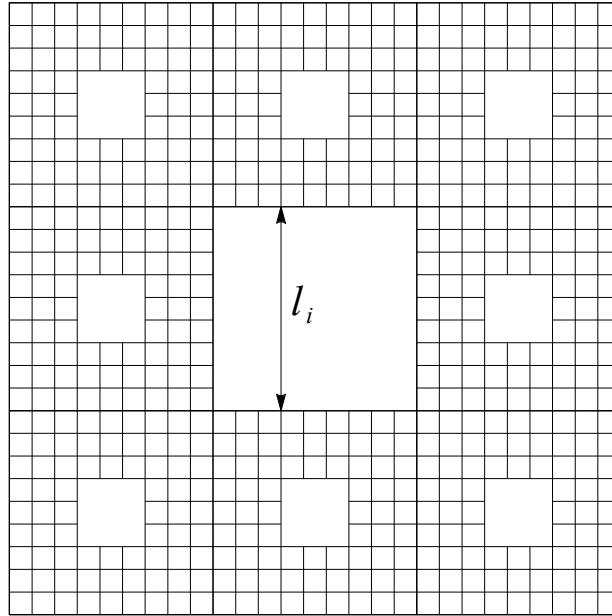


Рис. 5.4. Фрактальная модель дефектного слоя КМ

Решение уравнения (5.3) дает кинетическую зависимость с асимптотическим приближением

$$g = g_m [1 - \exp(-k'_m t^{1-(1/D_i)})], \quad (5.4)$$

где $k'_m = k_m c_m^{1/D_i} [1 - (1/D_i)]^{-1}$. При $D_i \rightarrow \infty$ уравнение (4.3) переходит в тривиальную зависимость, соответствующую приближению среднего поля, когда фрактальная гетерогенность структуры КМ не учитывается. Данное обстоятельство можно расценивать как преимущество предлагаемого подхода.

Для линейной фрактальной модели (см. рис. 5.4) внутренняя размерность меняется в интервале $\infty > D_i > 1$, который непривычен в восприятии. Поэтому целесообразно перейти к внешней фрактальной размерности D_e , по Хаусдорфу:

$$D_e = 3 - 2H, \quad (5.5)$$

где $1 \geq H \geq 0$ – показатель Херста. Величина D_e (для рассматриваемого случая $3 \geq D_e \geq 1$, что соответствует линейному фракталу в трехмерном пространстве) находится в рамках размерности физического пространства и дает более реальное представление о топологических особенностях структуры КМ. Учитывая, что $D_i = 1/H$, преобразуем (5.4):

$$g = g_m [1 - \exp(-k'_m t^{(D_e-1)/2})]. \quad (5.6)$$

Наполнение КМ приводит к существенному изменению константы скорости массопоглощения k'_m . С ростом объемного содержания v до оптимального значения наполнения ($v \approx 0,5$) наблюдается снижение k'_m , что соответствует фазовому переходу матрицы в пленочное состояние, отличающееся повышенной плотностью и, следовательно, более высоким диффузионным сопротивлением. Кроме того, повышается и качество поверхностного слоя КМ, которое в целом можно оценить по росту прочности в интервале наполнения $0,5 > v > 0$. В этой связи согласно концепции разделения фаз представим эффективную константу скорости набухания (k_e) в виде

$$k_e = k'_m / a(1 - |0,5 - bv|), \quad (5.7)$$

где a – нормировочная постоянная, $a > 1$ при $0,5 \geq v \geq 0$, $a = 1$ при $v > 0,5$; b – коэффициент, учитывающий повышение дефектности высоконаполненных КМ, обусловленное дефицитом матричного материала, $b = 1$ при $0,5 \geq v \geq 0$, $b > 1$ при $v > 0,5$. Нетрудно убедиться, что функция $k_e = f(v)$ имеет экстремальный вид с экстремумом – минимумом при $v \approx 0,5$. С учетом (4.7) зависимость (4.6) принимает окончательную форму:

$$g = g_m [1 - \exp(-k_e t^{(D_e-1)/2})]. \quad (5.8)$$

Снижение набухания КМ, обеспечиваемое путем дисперсного наполнения, осуществляется не только за счет ограничивающего и преграждающего действия отдельных частиц наполнителя, но и за счет формирования кластерной структуры материала с повышенной концентрацией частиц наполнителя, связанных матричными прослойками, находящимися в уплотненном пленочном состоянии. Последнее непосредственно влияет на повышение качества структуры и снижение поверхностной дефектности КМ.

Оптимальное содержание наполнителя, обеспечивающее преграждающий эффект, по опытным данным, составляет $v \approx 0,5$. Дальнейшее наполнение приводит к дефициту связующего материала, вызывающему разрывы в сплошности матрицы и формированию пустотных каналов, что, по существу, снижает сопротивление диффузионному напору среды (рис. 5.5). Однако чрезмерное наполнение КМ приводит к резкому повышению степени набухания (рис 5.6).

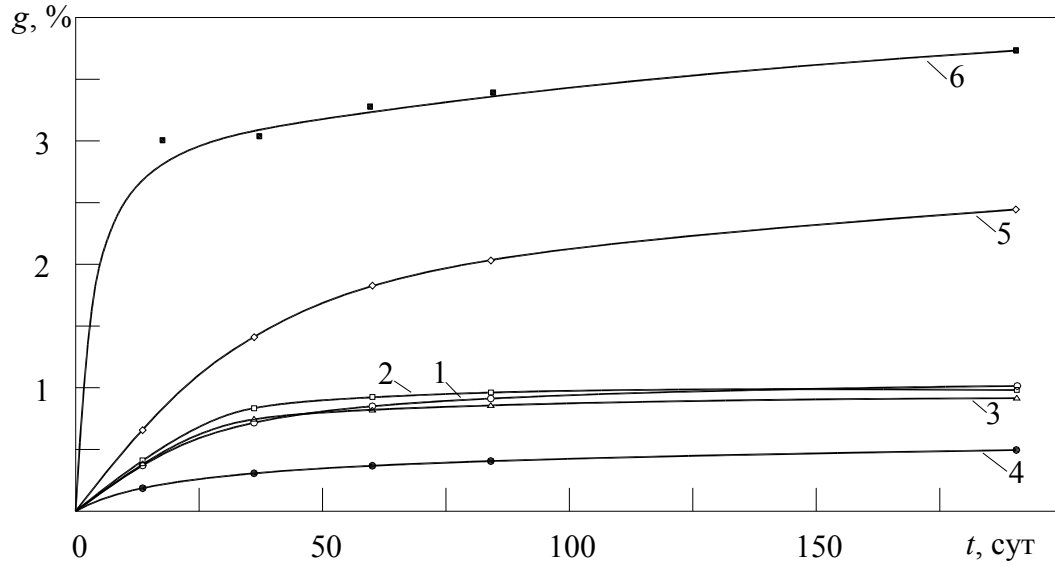


Рис. 5.5. Кинетика набухания эпоксидных композитов (наполненных порошком маршалита) в 10% растворе едкого натра. Объемное содержание наполнителя в КМ, ψ : 1 – 0; 2 – 0,29; 3 – 0,45; 4 – 0,55; 5 – 0,62; 6 – 0,67

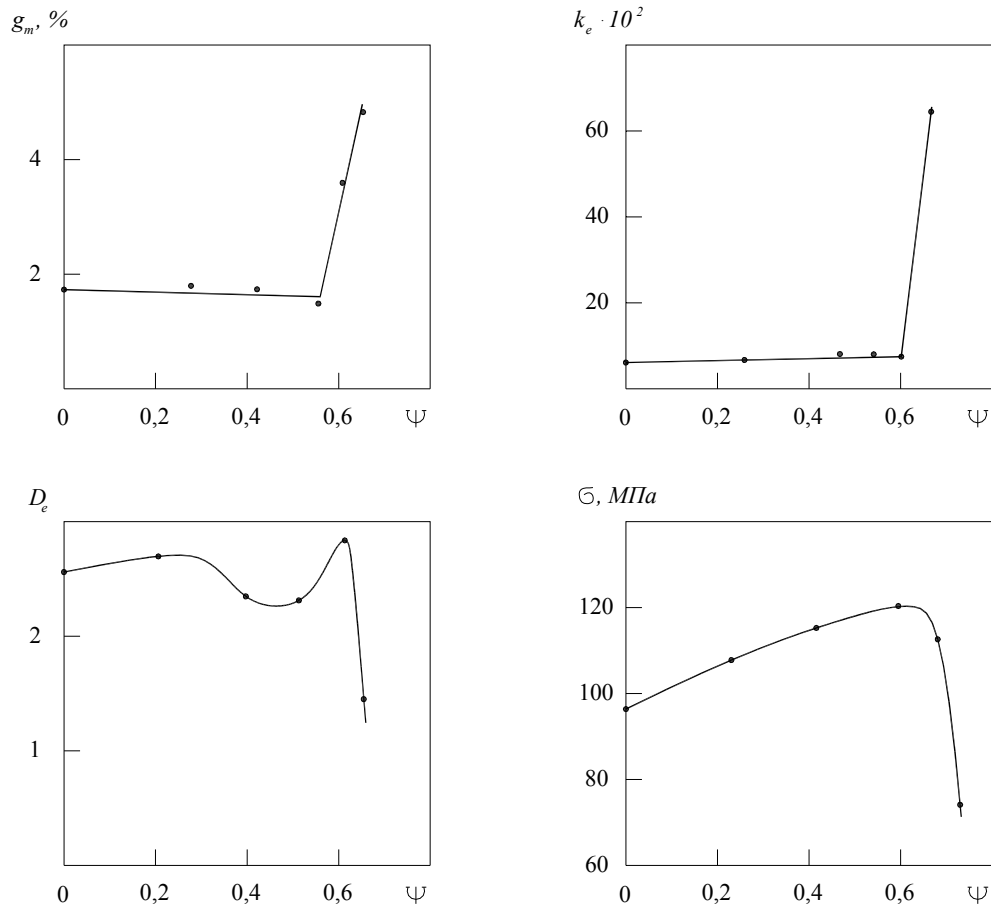


Рис. 5.6. Изменение показателей эпоксидного композита в зависимости от объемного содержания в нем порошка маршалита

Рост содержания наполнителя в КМ (см. рис.) сопровождается изменением всех показателей (g_m , k_e , D_e) уравнения (5.8). Следует отметить, что наблюдается явная коррессируемость изменений g_m и k_e (см. рис.), соответствующая их линейной взаимосвязи $g_m = 1,4 + 4k_e$. Такая взаимосвязь закономерна и вряд ли требует дополнительных пояснений.

Аналогично изменяются величины D_e и σ (σ – прочность при одноосном сжатии). Здесь D_e отражает размерность структуры КМ, обладающей эффективным сопротивлением действию среды. Очевидно, что такая структура также отличается повышенным сопротивлением к действию приложенного напряжения. По-видимому, поэтому изменение параметров D_e и σ при наполнении КМ происходит симбатно (см. рис. 5.6).

В целом при использовании зависимости (5.8) в оценке набухания КМ реализуется метод линейного отображения, приводящий к асимптотическому приближению со стационарным значением g_m . Поэтому каждый из проиллюстрированных на рис. процессов имеет свои величины постоянных g_m , k_e , D_e (см. рис. 5.6). Таким образом, в данном случае непосредственно принимается гипотеза сопротивления структуры материала внешним воздействиям с соответствующей оценкой ее размерности D_e .

Можно по-иному интерпретировать результаты экспериментов (см. рис. 5.6) по набуханию КМ. Предположим, что для каждого из процессов величина асимптоты g_m может быть сколько угодно большой и не достигаемой за время, ограниченное долговечностью материала. По существу, для предлагаемого сценария принимается гипотеза непрерывного набухания, длительность которого ограничена потерей работоспособности КМ по функциональному назначению. Такая гипотеза наиболее адекватна реальным процессам, протекающим при эксплуатации КМ. Модель непрерывного набухания предполагает, что для КМ с любым содержанием наполнителя величины g_m и k_e остаются неизменными, меняется лишь D_e .

Смена моделей изменяет на противоположное представление о структуре, ответственной за процесс набухания. В модели непрерывного набухания размерность D_e определяет структуру с наименьшим сопротивлением диффузионному напору среды в отличие от модели сопротивления структуры материала внешним воздействиям.

Так, данные экспериментов могут быть описаны единым отображающим уравнением (5.8)

$$g = 4 \left[1 - \exp(-0,04t^{D_{ej}-1}/2) \right], \%$$

Для разнонаполненных КМ размерность D_e изменяется экстремально – снижается до минимума при $v = 0,55$ и повышается в интервале $0,67 \geq v \geq 0,55$ (рис. 5.7). Сравнение D_e и D_{ej} показывает, что при наполнении КМ эти величины изменяются в обратном порядке.

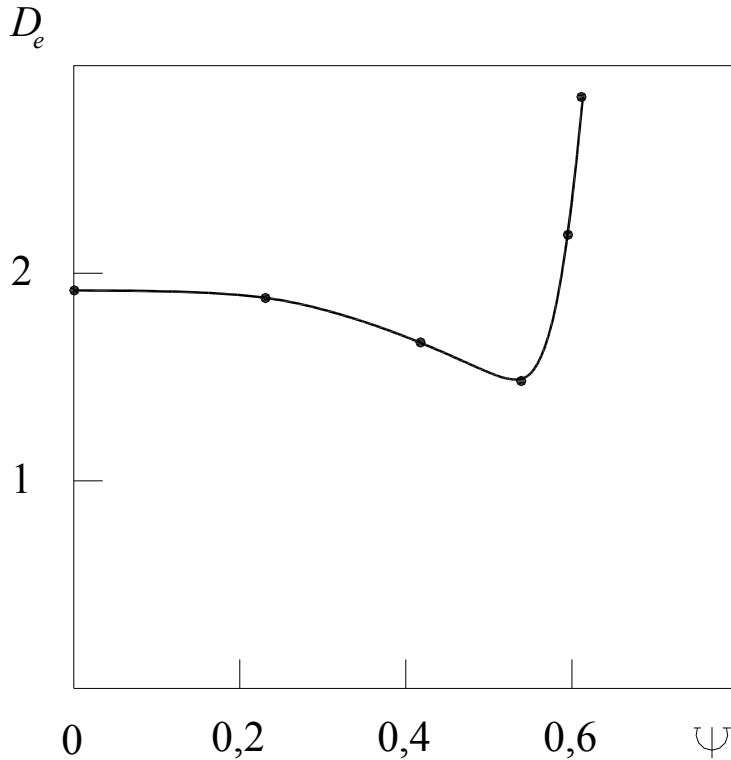


Рис. 5.7. Изменение размерности D_{ej} в зависимости от объемного содержания в КМ порошка маршалита

В целом при анализе долговечности и определении ресурса работоспособности КМ предпочтительной является модель непрерывного набухания, дающая более реальную оценку поведению материала в условиях постоянного действия агрессивных сред.

5.4. Кинетические режимы набухания и растворения композиционных материалов

При взаимодействии композитов с агрессивными средами могут наблюдаться несколько типичных кинетических режимов (рис.), связанных с одновременным проявлением набухания и растворения.

К первому из них относится режим монотонного приближения параметра к стационарному значению g_m , который в общем случае связан с ограниченным набуханием КМ.

Данные экспериментов часто приводят к зависимостям типа «прямой овершут» (см. рис. 5.8, б) с кинетикой, отображаемой зависимостью

$$g = g_m [1 - |1 - r_1|^t e^{i\pi(2t+1)}], \quad (5.9)$$

где $2 > r_1 > 1$ – параметр роста процесса.

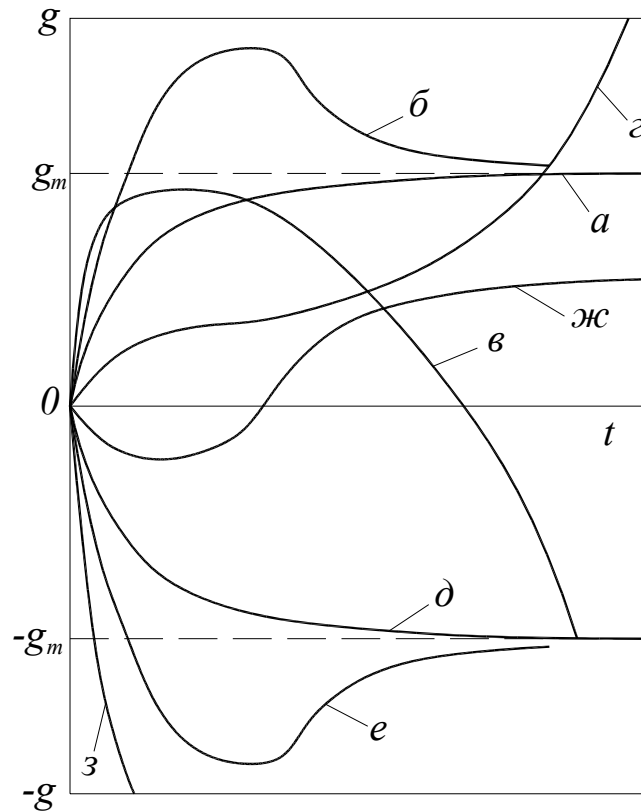


Рис. 5.8. Кинетические режимы взаимодействия КМ с агрессивными средами

Здесь механизм процесса непосредственно определяется последовательностью проявления эффектов набухания и растворения. В начальный период экспозиции композита в среде за малый промежуток времени прирост массы g , обусловленный диффузионным проникновением среды в материал, резко увеличивается и превышает асимптотический предел g_m . Затем происходит последовательное снижение его величины до стационарного значения g_m . Отличительной особенностью таких процессов является то обстоятельство, что приближение к асимптоте g_m осуществляется «сверху» в результате понижения параметра g (рис. 5.9). Снижение g в процессе набухания определяется ограниченной деструкцией и вымыванием дефектных поверхностных слоев материала, что обусловлено физико-химическим взаимодействием со средой. Подобный режим с высоким параметром роста $r_i > 1$ свидетельствует о малой пригодности материалов и конструкций для эксплуатации в подобных условиях.

Набухание с растворением («неограниченное набухание») определяется последовательностью процессов ограниченного набухания и неограниченного растворения. Режим считается неприемлемым для технических материалов.

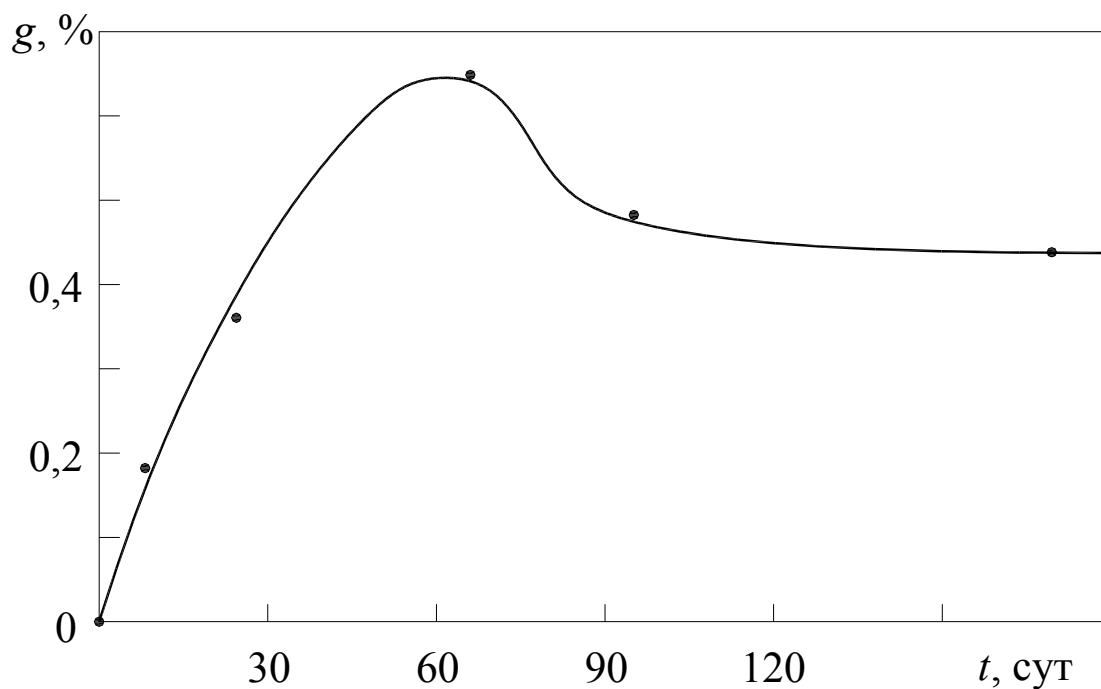


Рис. 5.9. Режим набухания «прямой овершут» эпоксидного композита (отвердитель – 3-диметиламинопропанол) в 30% растворе едкого натра

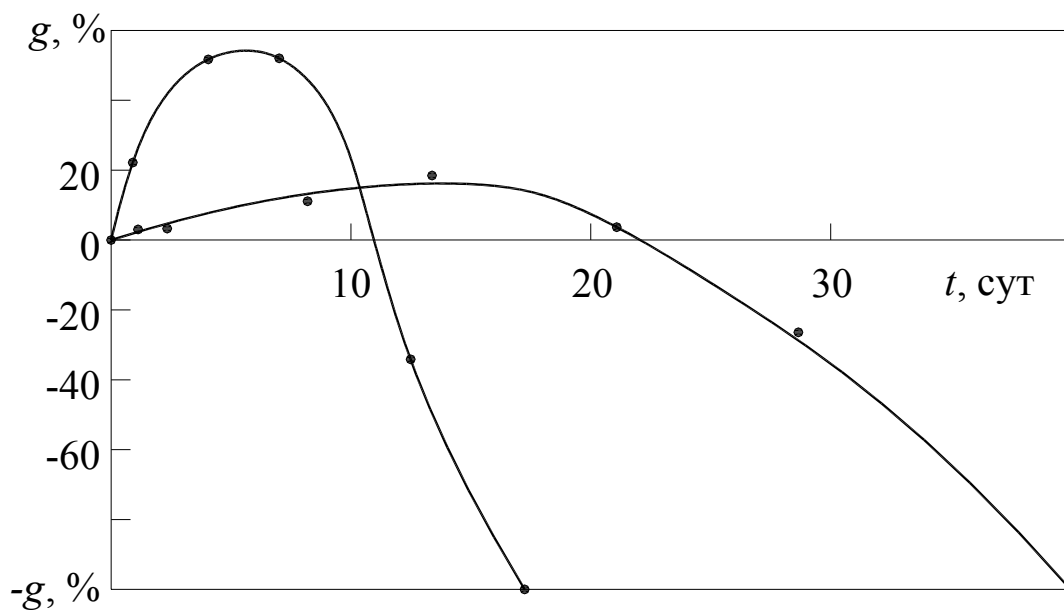


Рис. 5.10. Режим неограниченного набухания эпоксидного композита (отвердитель – ПО-300) в концентрированных кислотах:
1 – серная, 2 – азотная кислота

Разгонное набухание (рис. 5.11) наблюдается в том случае, когда диффузия среды в объем КМ доминирует и не ограничена, а процессы растворения и деструкции активизируются с запозданием. Кинетика массопог-

лощения при разгонном набухании выражается уравнением (5.9) при $r_1 > 1$, а сам режим не соответствует условиям длительной эксплуатации КМ.

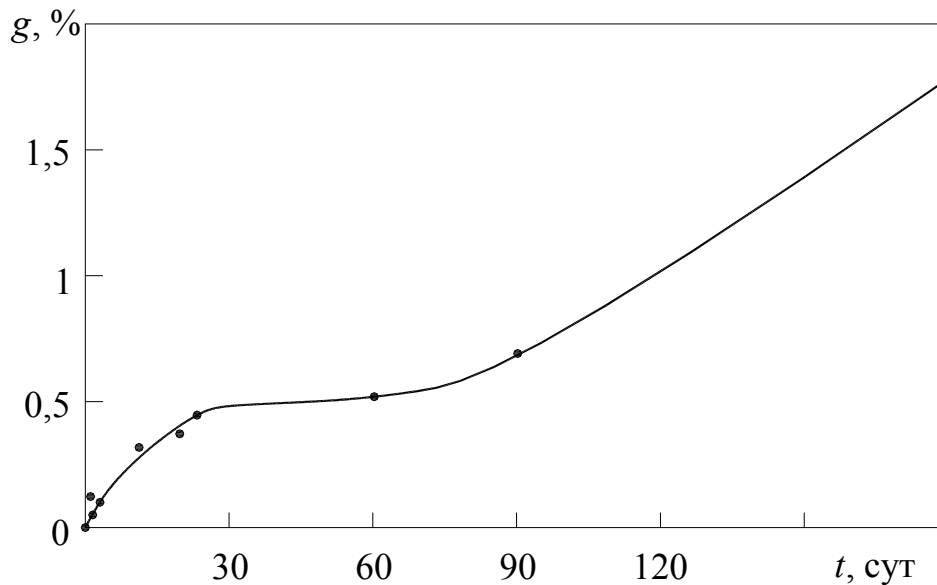


Рис. 5.11 Режим разгонного набухания эпоксидного композита (отвердитель – ПЭПА) в 20% растворе едкого натра

Режим ограниченного растворения (см. рис. 5.8 *д, а*) противоположен режиму ограниченного набухания (рис. 5.12, *а*) и описывается зависимостью

$$g = -g_m [1 - e^{-kt}].$$

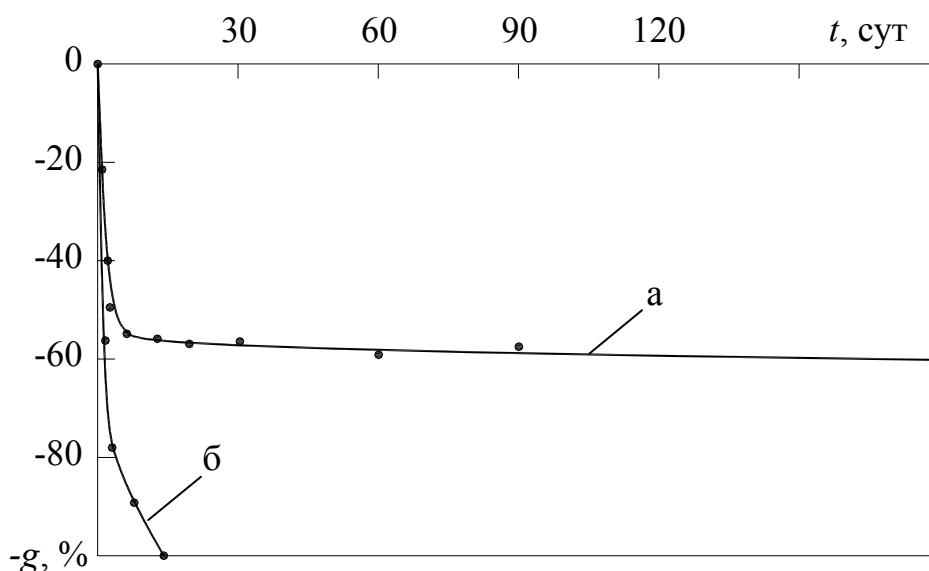


Рис. 5.12. Режим ограниченного растворения эпоксидного композита (отвердитель – ПЭПА) (*а*) и режим разгонного растворения эпоксидного композита (отвердитель – 3-диметиламинопропанол) (*б*) в концентрированной серной кислоте

При поверхностном растворении, когда величина стационарного значения $-g_m$ незначительна, режим может быть принят за рабочий.

Проявление режима «обратный овершут» (см. рис. 5.8 *e, a*) связано с быстрым поверхностным растворением и последующим ограниченным набуханием. В целом процесс растворения преобладает над процессом набухания, и поэтому параметр g остается в области отрицательных значений. Такой режим определяется кинетикой

$$g = -g_m [1 - |1 - r_1|^t e^{i\pi(2t+1)}]$$

и также может быть принят в качестве рабочего.

Наиболее предпочтителен в условиях эксплуатации режим «ложного старта», который является результатом сращивания асимптотик растворения и набухания, протекающих одновременно. Здесь подрастворение наружных дефектных слоев способствует кальматированию поверхностных пор и микротрещин продуктами деструкций, тем самым создавая барьер для дальнейшего диффузионного проникновения среды в массив материала. В результате эффективное набухание может значительно снижаться в сравнении с монотонной кинетикой (рис. 5.13, *a*).

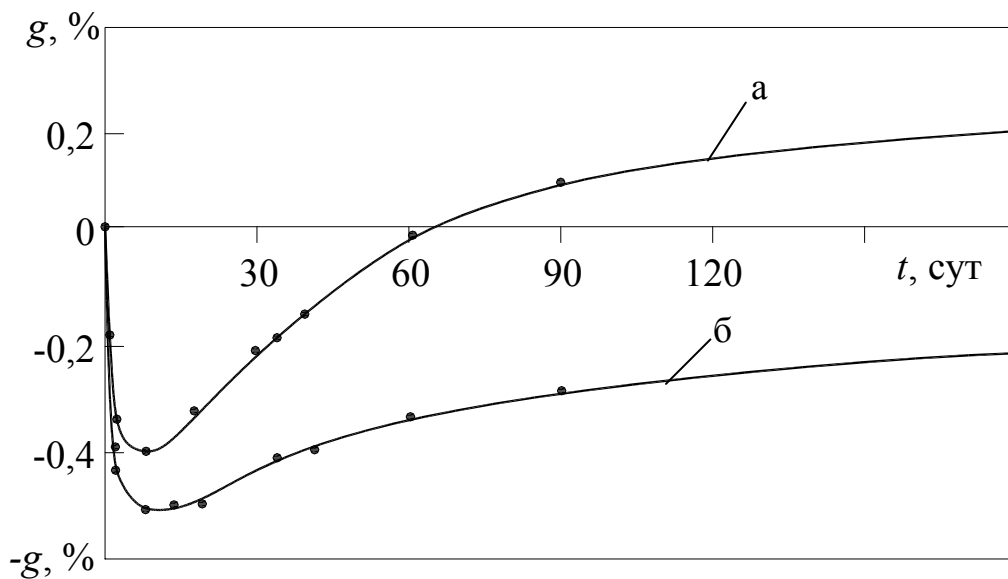


Рис. 5.13. Режим «обратный овершут» (*a*) и режим ложного старта (*б*) для эпоксидного композита (отвердитель – АФ-2). Композиты экспонировались в воде (*a*) и в концентрированной соляной кислоте (*б*)

Наконец, режим разгонного растворения (см. рис. 5.8 *з, б*) характеризует композит как абсолютно нестойкий в условиях действия среды.

5.5. Влияние агрессивных сред на прочность и долговечность композитов

Полимерные композиты являются наиболее стойкими к действию агрессивных сред. Они широко используются в качестве антикоррозионных покрытий и несущих элементов конструкций, эксплуатирующихся в неблагоприятных условиях. Тем не менее срок службы композитов ограничен, и это вызывает необходимость изучения процесса развития их деформаций в условиях действия агрессивных сред.

Длительный контакт с агрессивной средой вызывает распад химических связей матрицы, сопровождаемый разупрочнением композита. При этом снижение прочности $\Delta\sigma$ пропорционально массопоглощению (рис. 5.14):

$$\Delta\sigma = \beta_m g, \quad (5.10)$$

где $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_t$; σ_0 – начальная прочность КМ; σ_t – прочность КМ после экспозиции в среде в течение времени t ; β_m – коэффициент пропорциональности. Кинетика ограниченного массопоглощения в классическом представлении дается выражением

$$g = g_m [1 - \exp(-\omega_m t)].$$

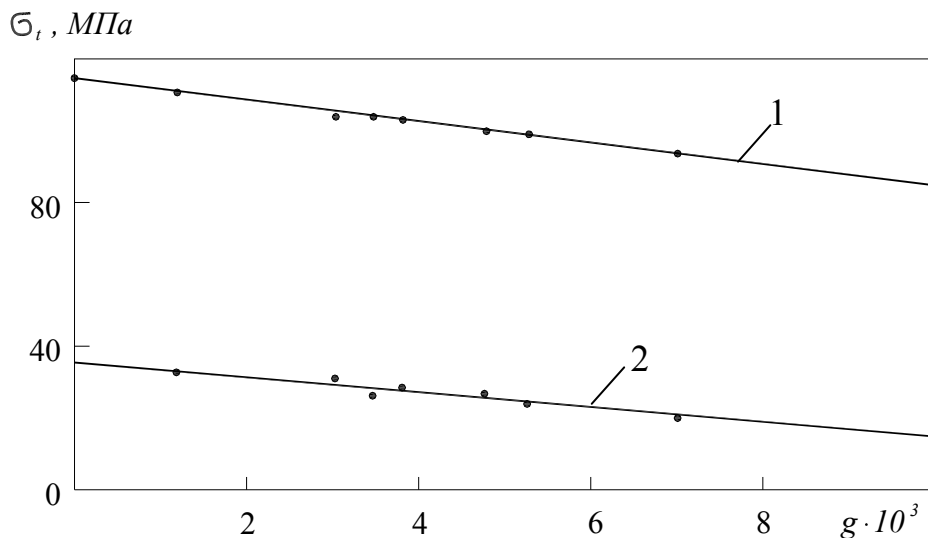


Рис. 5.14. Зависимость прочности полиэфирного композита при сжатии (1) и изгибе (2) от степени массопоглощения воды

Зависимость снижения прочности от длительности экспозиции с учетом формулы (5.10) получим из выражения

$$(\sigma_0 - \sigma_t) = (\sigma_0 - \sigma_{\min}) [1 - \exp(-\omega_m t)]$$

или

$$C_t = C_m [1 - \exp(-\omega_m t)] + \exp(-\omega_m t), \quad (5.11)$$

где σ_{\min} – минимальная прочность КМ, соответствующая максимальной степени массопоглощения g_m ; ω_m – скорость распада структурных связей; $C_t = \sigma_t / \sigma_0$ – так называемая стойкость композита; $C_m = \sigma_{\min} / \sigma_0$.

Формула (5.11) имеет более простой вид в значениях напряжения:

$$(\sigma_t - \sigma_{\min}) / (\sigma_0 - \sigma_{\min}) = \exp(-\omega_m t).$$

Для неограниченного массопоглощения $\sigma_{\min} = 0$, а прочность экспоненциально снижается в зависимости от длительности экспозиции

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp(-\omega_m t). \quad (5.12)$$

Поэтому формула (5.12) является частной формой более общей зависимости (5.11). Проверка выражений (5.11) и (5.12) показала сходимость расчетных и экспериментальных данных (рис. 5.15).

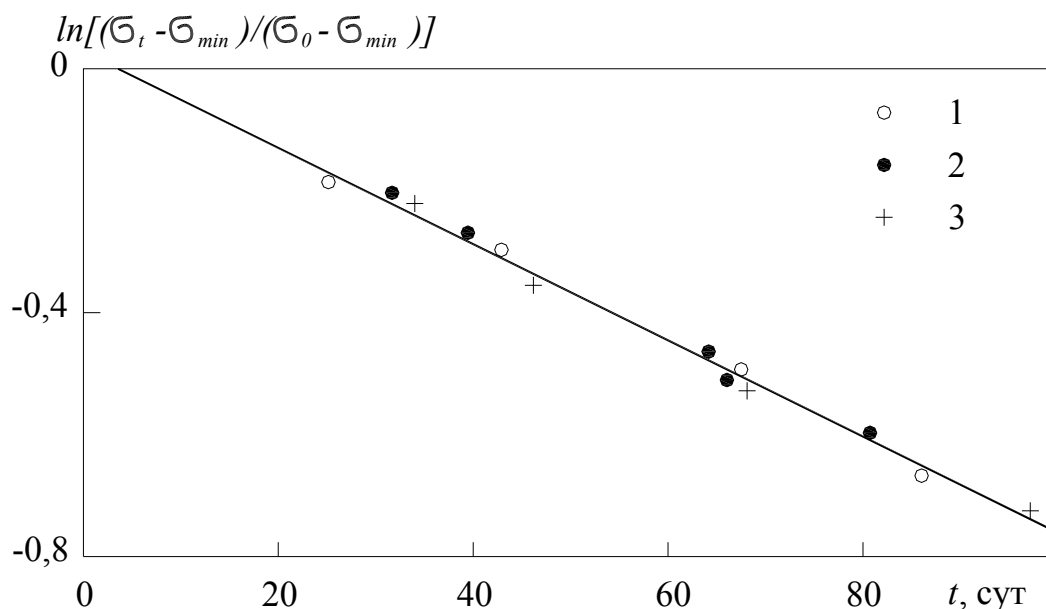


Рис. 5.15. Изменение прочности полиэфирного композита ($\sigma_0 = 95$ МПа), наполненного молотым кварцем ($s_u = 50$ м²/кг) в зависимости от времени экспозиции в агрессивных средах: 1 – в воде ($\sigma_{\min} = 60$ МПа); 2 – в 15% растворе серной кислоты ($\sigma_{\min} = 65$ МПа); 3 – в 15% растворе едкого натра ($\sigma_{\min} = 0$)

Рассмотрим кинетику деструкций КМ на модели распада структурных связей. Принимаем, что процесс развития деструкций протекает по термофлуктуационному механизму [55, 117]. Вероятность распада связей определяется зависимостью

$$p_t = \exp[-u_0(n_0 - n_t) / RT], \quad (5.13)$$

где n_0 – начальное число структурных связей в КМ; n_t – число нарушенных за время t связей.

Прочность КМ обратно пропорциональна p_t , откуда имеем

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp(-u_0 n_t / RT). \quad (5.14)$$

Здесь $\sigma_0 = \sigma_1 \exp(u_0 n_t / RT)$ – начальная прочность КМ; σ_1 – прочность единичной связи. Из (5.12) и (5.13) следует

$$n_t = \omega_m t. \quad (5.15)$$

Повышение температуры вызывает интенсификацию химической деструкции. В этой связи представляет практический интерес обобщенная температурно-временная зависимость деструкций. Последняя определяется из выражений (5.11), (5.14) и (5.15).

$$C_t = C_m [1 - \exp(-u_0 \omega_m t / RT)] + \exp(-u_0 \omega_m t / RT). \quad (5.16)$$

Стойкость КМ повышается различными методами. В первую очередь она зависит от правильного подбора полимера, химически инертного по отношению к среде, концевые группы макромолекул которого имеют малую полярность, что снижает его взаимодействие с ионами электролитов. Большое влияние на стойкость оказывают химические добавки – стабилизаторы деструкции и дисперсные наполнители.

По характеру действия добавки делятся на два больших класса. К первому из них относятся вещества, заполняющие пустоты и поры композита и препятствующие диффузионному проникновению среды, а также обладающие отталкивающим действием по отношению к ней. Например, добавки низкомолекулярных кремнийорганических веществ в силу выраженных гидрофобных свойств повышают водостойкость КМ. Некоторые дисперсные неорганические наполнители вследствие высокой адсорбционной активности способны образовывать и удерживать у поверхности отдельных частиц ассоциаты молекул среды. В результате агрессивная среда выделяется в самостоятельную фазу композита в виде микроскопических локализованных включений, распределенных в объеме материала.

Ко второму классу добавок относятся вещества (стабилизаторы деструкции), вступающие в химическое взаимодействие со средой. Образующиеся продукты реакции обладают либо инертностью по отношению к КМ, либо по крайней мере гораздо меньшей, чем у среды, агрессивностью. Кроме того, они должны иметь высокое диффузионное сопротивление и тем самым сдерживать распространение среды в массив композита. В рассматриваемом аспекте особое внимание заслуживает явление упрочнения композитов в агрессивной среде в начальный период экспозиции (рис. 5.16), не вписывающееся в привычные рамки понятий о термохимической деструкции.

Подобное явление наблюдается только в случае ограниченного массопоглощения для КМ, химически не взаимодействующих со средой. Здесь упрочнение непосредственно связано с временным «залечиванием» средой

поверхностных дефектов. Одновременно в поверхностном слое КМ происходит химически активированный процесс разрыва связей в перенапряженных участках, сопровождающийся релаксацией внутренних напряжений и более равномерным их распределением в протяженных областях.

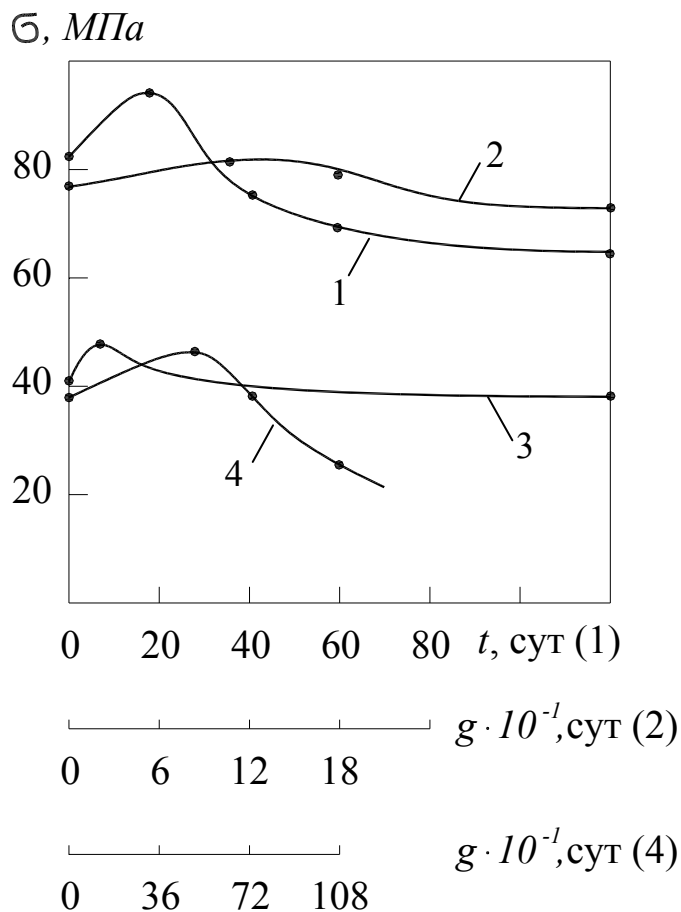


Рис. 5.16. Упрочнение композитов в агрессивных средах:
 1 – полиэфирный дисперсно-наполненный композит в 15% растворе серной кислоты; 2 – эпоксидный дисперсно-наполненный композит в 20% растворе серной кислоты; 3 – полиэфирный полимербетон в 30% растворе серной кислоты; 4 – цементный бетон в 5% растворе сульфата натрия

Однако в немалой степени упрочнение обязано повышению общей поверхностной энергии, обусловленному возникновением в композите локализованных включений среды. При этом последние с течением времени увеличивают размеры и в дальнейшем, коалесцируя между собой, образуют сплошные микроканалы. Очевидно, что изменение поверхностной энергии КМ зависит от размеров микровключений.

Подразумевая, что размеры микровключений линейно увеличиваются со временем, аналогично формуле (5.15) находим

$$h_i = \omega_i t, \quad (5.17)$$

где h_i – размер единичного микровключения; ω_i – скорость квазистационарного роста микровключения среды. Снижение энергии КМ, связанное с возникновением микровключения, согласно модели Гриффитса, равно:

$$U_i = (\sigma_i^2 \pi h_i^3 / 12E) - \alpha \pi h_i^2, \quad (5.18)$$

где σ_i – напряжение в области микровключения. Из формулы (18) следует, что упрочнение возможно лишь в том случае, когда размеры микровключений малы и не достигают критических значений. Примем, что при этом для M микровключений соблюдается условие $h_1 \approx h_2 \approx \dots \approx h_i$. Суммарное изменение энергии, обусловленное M микровключениями, с учетом зависимости (5.14) равно:

$$u_0 n_t = M [(\sigma_i^2 \pi h_i^3 / 12E) - \alpha \pi h_i^2]. \quad (5.19)$$

Подстановка выражений (5.17) и (5.19) в (5.14) дает

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp[-(\sigma_i^2 \pi M \omega_i^3 / 12ERT)t^3 + (\alpha \pi M \omega_i^2 / RT)\tau^2]. \quad (5.20)$$

Полученная зависимость качественно описывает упрочнение КМ. Действительно, если время экспозиции мало, то второе слагаемое показателя экспоненты по величине превышает первое, тогда $\sigma_t > \sigma_0$. К сожалению, параметры σ_i , M , ω_i на практике определить сложно, и поэтому количественная оценка σ_t по формуле (5.20) затруднена. При коалесценции микровключений и формировании сплошных каналов формула (5.20) становится непригодной и деструкция КМ описывается выражением (5.14).

При получении зависимости (5.14) подразумевалось, что микровключения среды образуются исключительно в результате разрыва структурных связей КМ. В действительности из-за гибкости макромолекул полимерной матрицы многие связи лишь деформируются, не претерпевая распада. Кроме того, вследствие энергетической выгоды и стерических эффектов микровключения чаще образуются в свободном межмолекулярном пространстве. Отсюда следует, что зависимость (5.20) лишь в грубом приближении характеризует реальный процесс упрочнения композитов в агрессивных средах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны особо плотные эпоксидные пресс-композиты с наполнителями на основе природного и техногенного асбеста, имеющие повышенную плотность ($\rho_0=4180-4250 \text{ кг/м}^3$) и коэффициенты химической стойкости ($\tau=0,278-0,280 \text{ см}^{-1}$).

Установлено, что добавки КОЖ способствуют снижению вязкости эпоксидного связующего. Максимальный пластифицирующий эффект получен при введении КОЖ в эпоксидную смолу в количестве: 3,0% – для КО 916К, КО 919Т, КО-922 и 0,10% – для гидрофобизирующей жидкости 136-41.

Экспериментально показано, что реологические свойства эпоксидных композитов можно регулировать за счёт изменения степени наполнения и технологии изготовления. Увеличение степени наполнения ЭК выше соотношений П/Н=1/10 (по массе) приводит к замедлению кинетики отверждения композиций до 180-210 минут.

Установлено, что добавки КОЖ способствуют эффективному регулированию пластично-вязких свойств эпоксидных композиций. Малые концентрации добавок – 0,5-1,0% – для кремнийорганических лаков и 0,01-0,05% – для гидрофобизирующей жидкости выступают в роли катализаторов отверждения.

Добавки КОЖ снижают усадочные напряжения и деформации ЭК. Практически безусадочные материалы ($\varepsilon=0,050-0,055\%$) получены при введении КОЖ в количестве: 3,0% – для КО-916К, КО-919Т, КО-922 и 0,10% – для ГЖ - 136-41.

Экспериментально установлено, что тонкодисперсные добавки асбеста природного и техногенного происхождения, вводимые в составы ЭК, способствуют повышению химической стойкости ($\tau=0,313-0,330 \text{ см}^{-1}$).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеев, С.Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде. [Текст] / С.Н. Алексеев, Н.К. Розенталь. – М.: Стройиздат, 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. Ч. 2. [Текст]: учеб. пособие / 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. Ахвердов, Н.Н. Основы физики бетона [Текст] / И.Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1982. – 464 с.
6. Ахназарова, С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. [Текст]: учеб. пособие / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высш. школа, 1978. – 319 с.
7. Ахназарова С.Л., Кафаров В.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии [Текст] / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – 2-е изд. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.
8. Бабаевский, П.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций [Текст] / П.Г. Бабаевский, С.Г. Кулик. – М.: Химия, 1991. – 336 с.
9. Баженов, Ю.М. Технология бетона [Текст] / Ю.М. Баженов. – М.: Высшая школа, 1987. – 414 с.
10. Баженов, Ю.М. Перспективы применения математических методов в технологии сборного железобетона [Текст] / Ю.М. Баженов, В.А. Вознесенский. – М.: Стройиздат, 1974. – 192 с.
11. 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.
12. Балалаев, Г.А. Защита строительных конструкций от коррозии // Г.А. Балалаев, В.М. Медведев, Н.А. Мощанский [Текст]. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1966. – 221 с.
13. Барашков, Н.Н. Полимерные композиты: получение, свойства, применение [Текст] / Н.Н. Барашков. – М.: Наука, 1984. – 128 с.
14. Берлин, А.А. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов [Текст] / А.А. Берлин, Л.К. Пахомова // Высокомолек. соед. – 1990. – № 7. – С. 1347–1382.

15. Бокшицкий, М.Н. Длительная прочность полимеров [Текст] / М.Н. Бокшицкий. – М.: Химия, 1978. – 309 с.
16. Будтов, В.П. Физико-механические свойства ударопрочных полистирольных пластиков [Текст] / В.П. Будтов, М.И. Гандельсман // Высокомолек. соед. – 1988. – №6. – С. 1139–1154.
17. Вентцель, Е.С. Исследование операций [Текст] / Е.С. Вентцель. – М.: Знание, 1976. – 64 с.
18. Вернигорова В.Н. Современные химические методы исследования строительных материалов [Текст] / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, Ю.А. Соколова. – М.: Изд-во АСВ, 2003.
19. Винарский, В.Л. Эпоксидные смолы в строительстве [Текст] / В.Л. Винарский. – Киев: Будивельник, 1972. – 172 с.
20. Вознесенский, В.А. Численные методы решения строительнотехнологических задач на ЭВМ [Текст] / В.А., Вознесенский Т.В. Ляшенко, Б.Л. Огарков. – Киев: Выща школа, 1989. – 326с.
21. Воробьев, В.А. Технология полимеров [Текст] / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. – М.: Высшая школа, 1980. – 303 с.
22. 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.
23. Воробьева, Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов. [Текст] / Г.Я. Воробьева. – М.: Химия, 1981.
24. 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.
25. Говарикер, В.Р. Полимеры [Текст] / В.Р. Говарикер, Н.В. Висванатхан, Дж. Шридхар. – М.: Наука, 1990. – 396 с.
26. Горчаков, Г.И. Строительные материалы [Текст] / Г.И. Горчаков. – М.: Высшая школа, 1981. – 412 с.
27. Гуль, В.Е. Прочность полимеров [Текст] / В.Е. Гуль. – М.: Химия, 1964. – 228 с.
28. Гуль, В.Е. Структура и прочность полимеров [Текст] В.Е. Гуль. / – М.: Химия, 1978. – 328 с.
29. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров [Текст] / В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. – М.: Высш.школа, 1972. – 320 с.
30. Гуревич, Л.Э. Кинетическая теория прочности. [Текст] / Л.Э. Гуревич, В.И. Владимиров // ФТТ. – 1960. – Т.2. – №8. – С.1783–1792.
31. Давыдов, С.С. Армопластбетонные конструкции [Текст] / С.С. Давыдов, В.И. Соломатов, А.С. Жиров, Я.И. Швидко. – М.: МИИТ, 1974. – 72 с.

32. Дмитренко, А.В. Зависимость физико-механических свойств наполненных полимерных систем от характера связи полимер – наполнитель [Текст] / А.В. Дмитренко, С.С. Иванцев, А.Я. Гольдман, В.А. Демидова, И.А. Литвинов // Высокомолек. соед. – 1988. – №1. – С. 72–78.
33. Дятлова, В.Н. Коррозионная стойкость металлов и сплавов [Текст]: справочник / В.Н. Дятлова. – М.: Машиностроение, 1964.
34. Журков, С.Н. Проблема прочности твердых тел [Текст] / С.Н. Журков // Вестник АН СССР. – 1957. – №11. – С. 78–82.
35. Зазимко, В.Г. Оптимизация свойств строительных материалов [Текст] / В.Г. Зазимко. – М.: Транспорт, 1981. – 103 с.
36. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений [Текст]: справочник. Т.2. / под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 784 с.
37. Зубов, П.И. Структура и свойства полимерных покрытий [Текст] / П.И. Зубов, Л.А. Сухарева. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
38. Зуев, Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред [Текст] / Ю.С. Зуев. – М.: Химия, 1972. – 232 с.
39. Зуев Ю.С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. [Текст] / Ю.С. Зуев. – М.: Химия, 1980. – 288 с.
40. Кандырин, Л.Б. Исследование механических свойств наполненных композиций и полимербетонов на основе смесей фурановых и эпоксидных смол [Текст] / Л.Б. Кандырин, Б.Е., Усольцев В.С. Кожевников, Л.К., Щелулова А.К. Хомяков, В.Н. Кулезнев // Пластические массы. – 2000. – №7. – С. 34–37.
41. Кардашов, Д.А. Эпоксидные клеи [Текст] / Д.А. Кардашов. – М.: Химия, 1973. – 192 с.
42. Кауш, Г. Разрушение полимеров [Текст] / Г. Кауш. – М.: Мир, 1981. – 440 с.
43. Клебанов, М.С. Эпоксидные смолы и материалы на их основе. [Текст] / М.С. Клебанов // Пластич. массы. – 2003. – №11. – С. 26.
44. Кнунянц, И.Л. Химическая энциклопедия. [Текст] / И.Л. Кнунянц [и др.]. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 783 с.
45. 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.
46. Королев, Е.В. Структура и свойства особо тяжелых серных композиционных материалов [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / Е.В. Королев: 05.23.05. – Пенза, 2000. – 198 с.

47. Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты [Текст]: справочник. Т.2. Неорганические кислоты / под ред. В.В. Батракова. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 317 с.
48. 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.
49. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам [Текст] / Х. Ли, К. Невилл. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
50. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров [Текст] / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
51. Липатов, Ю.С. Будущее полимерных композиций [Текст] / Ю.С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1984. – 136 с.
52. Липатов, Ю.С. Коллоидная химия полимеров [Текст] / Ю.С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1984. – 344 с.
53. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров [Текст] / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
54. Липатов, Ю.С. Влияние наполнителей на вязкоупругие свойства и совместимость компонентов взаимопроникающих сеток на основе полиуретана и полиэфиракрилата [Текст] / Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева, Л.В. Карабанова, В.Ф. Росовицкий, С.И. Скиба, Н.В. Бабкина // Высокомолек. соед. – 1988. – №3. – С. 649–655.
55. Манин, В.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации [Текст] / В.Н. Манин, А.Н. Громов. – Л.: Химия, 1980. – 248 с.
56. Моисеев, Н.Н. Математические основы системного анализа [Текст] / Н.Н. Моисеев. – М.: Наука, 1981. – 487 с.
57. Моисеев, Ю.В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах [Текст] / Ю.В. Моисеев, Г.Е. Заиков. – М.: Химия, 1979. – 288 с.
58. Молотнов, А.П. Прогнозирование эксплуатационных свойств полимерных материалов [Текст] / А.П. Молотнов. – Минск: Высш. школа, 1981. – 180 с.
59. Мошинский, Л. Эпоксидные смолы и отвердители [Текст] / Л. Мошинский. – Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. – 70 с.
60. 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.
61. Мощанский, Н.А. Современные химически стойкие полы [Текст] / Н.А. Мощанский, И.Е. Путляев. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1973. – 120 с.

62. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты [Текст] / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг / под ред. Ю.К. Годовского; пер. с англ. – М.: Химия, 1979. – 440 с.

63. Налимов, В.В. Логические основания планирования эксперимента [Текст] / В.В. Налимов, Т.И. Голикова. – М.: Металлургия, 1976. – 128 с.

64. Николаев, А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе [Текст] / А.Ф. Николаев. – М.: Химия, 1966. – 768 с.

65. Новиков, В.У. Полимерные материалы для строительства [Текст]: справочник / В.У. Новиков. – М.: Высш. шк., 1995. – 448 с.

66. 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.

67. Ожиганов, И.И. Защитные покрытия строительных конструкций [Текст]: справочник / И.И. Ожиганов, Ю.Н. Зенченко. – Киев: Будивельник, 1980. – 160 с.

68. 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.

69. Основы физики и химии полимеров [Текст]: учеб. пособие / под ред. В.Н. Кулезнева. – М.: Высшая школа, 1977. – 248 с.

70. Пакен, А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы [Текст] / А.М. Пакен. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 964 с.

71. Патуроев, В.В. Полимербетон / НИИ бетона и железобетона [Текст] / В.В. Патуроев. – М.: Стройиздат, 1977. – 286 с.

72. Патуроев, В.В. Технология полимербетонов [Текст] / В.В. Патуроев. – М.: Стройиздат, 1977. – 236 с.

73. Патуроев, В.В. Полимербетоны и конструкции на их основе [Текст] / В.В. Патуроев, К.В. Михайлов, Р. Крайс. – М.: Стройиздат, 1989. – 304 с.

74. Плюдеман, Э. Поверхности раздела в полимерных композитах [Текст] / Э. Плюдеман. – М.: Мир, 1978.

75. Повышение долговечности промышленных зданий и сооружений за счет применения бетонов [Текст]: сб. науч. тр. / НИИ бетона и железобетона; под ред. В.В. Патуроева. – М.: НИИЖБ, 1987. – 95 с.

76. Полак, А.Ф. Математическая модель процесса коррозии бетона в жидких средах [Текст] / А.Ф. Полак // Бетон и железобетон. – 1988. – №3. – 30-31 с.

77. Поляков, К.А. Коррозия и химически стойкие материалы [Текст] / К.А. Поляков, Ф.Б. Сломьянская, К.К. Полякова. – М.-Л.: Госхимиздат, 1953. – 360 с.

78. 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.

79. ПОТ РМ 024-2002. Межотраслевые правила по охране труда при работе с эпоксидными смолами и материалами на их основе.

80. Потапов, Ю.Б. Композиционные строительные конструкции [Текст] / Ю.Б. Потапов, В.П. Селяев, Б.М. Люпаев. – М.: Стройиздат, 1984. – 100 с.

81. Пресняков, А.В. Разработка и исследование эпоксидных компози- тов, устойчивых к растворам плавиковой кислоты [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А.В. Пресняков. – Воронеж, 1988. – 20 с.

82. Прошин, А.П. Модифицированные эпоксикомпозиты специального назначения, стойкие к воздействию экстремальных природных и техноген- ных факторов [Текст] / А.П. Прошин, В.А. Худяков, Н.Г. Лесова, С.М. Са- денко, Л.В. Левицкая, М.А. Гаврилов. – Пенза, 2006.

83. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник. [Текст] / В.А. Ра- бинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.

84. Регель, В.Р. Кинетическая природа прочности твердых тел [Текст] / В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 560 с.

85. Рыбьев, И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ [Текст] / И.А. Рыбьев. – М.: Высшая школа, 1978. – 307 с.

86. Саденко, С.М. Разработка и исследование свойств эпоксидных по- лимеррастворов, наполненных оптическим стеклом [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / С.М. Саденко: 05.23.05. – М., 1990. – 181 с.

87. Самарский, А.А. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры. [Текст]: / А.А. Самарский, А.П. Михайлов. – М: Физматлит, 2001. – 320 с.

88. Саркисов, Ю.С. Управление процессами структурообразования дис- персных систем [Текст] / Ю.С. Саркисов // Изв. вузов. Строительство. – 1993. – №2. – С. 106–108.

89. Сафрончик, В.И. Защита от коррозии строительных конструкций и технологического оборудования [Текст] / В.И. Сафрончик. – Л.: Стройиз- дат, 1988. – 255 с.

90. Селяев, В.П. Долговечность эпоксидных композиций в жидких аг- рессивных средах [Текст] / В.П. Селяев, Т.А. Низина // Защитные Компо- зиционные материалы и технологии третьего тысячелетия: Материалы I междунар. науч.-практ. конф. – СПб, 2001. – С. 39–41.

91. Селяев, В.П. Методика оценки долговечности химически стойких бетонов методом деградиационных функций [Текст] / В.П. Селяев, Т.А. Ни- зина, И.Н. Нагорняк. – М., 2003. – 12 с.

92. 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.

93. 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 междунар. интернет-конф. – Белгород, 2002. – С. 174–176.

94. Селяев В.П. Развитие деградации в эпоксидных композиционных материалах под действием механических нагрузок и агрессивных сред [Текст] / В.П. Селяев, Т.А. Низина // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы академ. чтений РААСН. – Воронеж, 1999. – С. 415–418.

95. Селяев, В.П. Функционально-градиентные композиционные строительные материалы и конструкции [Текст] / В.П. Селяев – Саранск: Изд-во Мордовского ун-та, 2005. – 160 с.

96. 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.

97. 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.

98. Смирнов, В.А. Акустико-эмиссионное исследование эпоксидных композиционных материалов специального назначения [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / В.А. Смирнов: 05.23.05. – Пенза, 2001. – 216 с.

99. Соболевский, М.В. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение [Текст] / М.В. Соболевский. – М.: Химия, 1985. – 264 с.

100. Соколова, Ю.А. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве [Текст] / Ю.А. Соколова, Е.М. Готлиб. – М.: Стройиздат, 1990. – 176 с.

101. Соломатов, В.И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов [Текст] / В.И. Соломатов, В.П. Селяев. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с.

102. Соломатов, В.И. Структурообразование и технология полимербетона [Текст] / В.И. Соломатов // 1970. – №9. – 180 с.

103. Соломатов, В.И. Технология полимербетонов и армополимербетонных изделий [Текст] / В.И. Соломатов. – М.: Стройиздат, 1984. – 141 с.

104. 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.

105. 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.

106. 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.

107. 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.

108. Соломатов, В.И. Полимерные композиционные материалы в строительстве [Текст] / В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев, Н.Г. Химмлер. – М.: Стройиздат, 1988. – 312 с.

109. 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.

110. Соломатов, В.И. Химическое сопротивление материалов [Текст] / В.И. Соломатов, В.П. Селяев, Ю.А. Соколова. – М.: РААСН, 2001. – 284 с.

111. Степаненко, Б.Н. Курс органической химии [Текст] / Б.Н. Степаненко. – М.: Высшая школа, 1972. – 600 с.

112. Сухарева, Л.А. Долговечность полимерных покрытий [Текст] / Л.А. Сухарева. – М.: Химия, 1984. – 240 с.

113. Сухотин, А.М. Химическое сопротивление материалов: [Текст]: справочник / А.М. Сухотин, В.С. Зотиков. – Л.: Химия, 1975. – 408 с.

114. Терморезистивные полимерные композиты в машиностроении [Текст]: моногр. / А.Н. Бобрышев. – Старый Оскол: ТНТ, 2008. – 149 с.

115. Трегуб, В.Д. Проектирование антикоррозионной защиты строительных конструкций [Текст] / В.Д. Трегуб. – Киев: Будивельник, 1984. – 72 с.

116. Тынный, А.П. Прочность и разрушение полимеров под воздействием жидких сред [Текст] / А.П. Тынный. – Киев: Наук. думка, 1975. – 206 с.

117. Улига, Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику [Текст] / Г.Г. Улига, Р.У. Ревин. – М.: Химия, 1989. – 456 с.

118. Химически стойкие полимербетоны [Текст] / Н.А. Фомичева [и др.]. – М.: НИИТЭ-Хим, 1988. – 67 с.

119. 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.

120. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров [Текст] / В.Г. Хозин. – Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.

121. Худяков, В.А. Разработка и исследование свойств модифицированных эпоксидных композитов для защиты от радиации [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В.А. Худяков: 05.23.05. – Пенза: 1994. – 14 с.

122. Чернин, И.З. Эпоксидные полимеры и композиции [Текст] / И.З. Чернин. – М.: Химия, 1982. – 232 с.

123. 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.

124. Шевяков, В.П. Проектирование защиты строительных конструкций химических предприятий от коррозии [Текст] / В.П. Шевяков. – М.: Стройиздат, 1984. – 168 с.

125. Энциклопедия полимеров. 3 том. [Текст]. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – 1150 с.

126. Derringer G., Suich R. Simultaneous optimization of several response variables. // Journal of Quality Technology, 1980, '12. pp. 214...219.

127. 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.

Научное издание

Гаврилов Михаил Александрович

**ОСОБО ПЛОТНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА**
Монография

Редактор М.А. Сухова
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 17.11.2014. Формат 60x84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 7,67. Уч.-изд.л. 8,25. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.
Заказ № 406.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.