

ВОРОНКОВ Алексей Геннадьевич

**ЭПОКСИДНЫЕ РАСТВОРЫ
С ПОВЫШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ
ДЛЯ РЕМОНТА И ЗАЩИТЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ
ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Воронеж 2004

Работа выполнена в Тамбовском государственном техническом университете.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Ярцев Виктор Петрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Корнеев Александр Дмитриевич

кандидат технических наук, доцент
Ушаков Игорь Иванович

Ведущая организация: ОАО «Тамбовгражданпроект»,
г. Тамбов

Защита состоится «___» _____ 2004 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.033.01 в Воронежском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84, ауд. 3220.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан «___» _____ 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.В. Власов

Подписано к печати 21.05.2004

Гарнитура Times New Roman. Формат 60 × 84/16. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Объем: 1,16 усл. печ. л.; 1,2 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз. С. 381

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

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Благодаря уникальному комплексу эксплуатационных свойств эпоксидные смолы нашли широкое применение при производстве строительных полимеррастворов, полимербетонов, клеев, защитных покрытий и др. Эпоксидные растворы значительно превосходят традиционные составы на основе минеральных вяжущих показателями прочностных характеристик, адгезионных свойств, сопротивляемости к действию агрессивных сред. Отмечена высокая эффективность их применения при реконструкции и ремонте зданий, восстановлении и усилении строительных конструкций, устройстве стыков сборных элементов, при защите конструкций от действия окружающей среды и т.д.

Одним из преимуществ эпоксидных смол является широкая возможность регулирования их состава путем введения различных модификаторов (наполнителей, пластификаторов, ПАВ), в результате чего возможно получение материалов с заданным комплексом свойств.

Сравнительно высокая стоимость эпоксидных растворов сдерживает их применение в строительстве. Перспективным направлением снижения себестоимости эпоксидных растворов является использование в их составе отходов промышленности в качестве наполнителей, заполнителей, пластификаторов и других технологических добавок. Такой подход позволяет не только значительно снизить стоимость эпоксидных композитов, но и в определенной степени решить экологическую проблему утилизации отходов. Однако, в настоящее время вопросу рационального использования отходов уделяется недостаточное внимание.

Важнейшим вопросом является возможность надежного прогнозирования работоспособности эпоксидных растворов в изделиях и конструкциях. В процессе эксплуатации они подвергаются комплексу внешних воздействий – нагрузки, температуры, агрессивной среды, что может привести к снижению первоначальных эксплуатационных свойств или даже разрушению материала. Согласно кинетической концепции работоспособность материалов определяется комплексом из трех взаимно связанных параметров – долговечности, эксплуатационной нагрузки и температуры: изменение одного показателя приводит к изменению двух других (принцип температурно-временной силовой эквивалентности). С другой стороны, работоспособность материалов определяется рядом физических или эмпирических констант, выявление которых позволит прогнозировать их в широком диапазоне нагрузок, температур и времени эксплуатации.

Актуальность данной работы обусловлена необходимостью разработки новых эффективных составов эпоксидных растворов с низкой себестоимостью и возможностью прогнозирования их работоспособности в реальных условиях эксплуатации.

Целью работы является разработка прочных и долговечных эпоксидных растворов, наполненных отходами промышленного производства, для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций с учетом условий их эксплуатации.

В работе поставлены следующие задачи:

- выявить закономерности разрушения и деформирования эпоксидных композитов при различных видах нагружения в широком диапазоне постоянных длительных нагрузок и температур;
- получить значения физических и эмпирических констант эпоксидных композитов, позволяющих прогнозировать основные параметры их работоспособности (силовой, временной и температурный) при широкой вариации эксплуатационных факторов;
- изучить влияние твердых (наполнителей) и жидких (пластификаторов) промышленных отходов на механические и теплофизические характеристики эпоксидных растворов при вариации температур;
- разработать аналитическую модель оптимизации для определения наиболее эффективных составов эпоксидных растворов, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками при наименьшей себестоимости;
- отработать оптимальные режимы отверждения эпоксидных растворов;
- выполнить технико-экономическое сравнение разработанных полимеррастворов с промышленными аналогами и дать рекомендации по их использованию в конкретных изделиях при известных условиях эксплуатации.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- получены значения физических и эмпирических констант эпоксидных композитов, определяющих их работоспособность при разрушении и деформировании;
- уточнена методика прогнозирования работоспособности эпоксидных растворов в реальных усло-

виях эксплуатации;

- предложен ряд новых наполнителей и пластификатор для эпоксидных смол и исследовано влияние на их механические и теплофизические свойства в широком диапазоне температур;
- разработана аналитическая модель для определения наиболее эффективных составов эпоксидных растворов.

Достоверность полученных экспериментальных результатов обеспечивается проведением экспериментов с необходимым количеством повторных испытаний; статистической обработкой экспериментальных данных; применением метода математического планирования эксперимента; сопоставлением результатов исследований с аналогичными данными других авторов.

Практическое значение работы. Уточнение методики прогнозирования работоспособности органических строительных материалов, основанной на термофлуктуационной концепции разрушения и деформирования, позволяет определять основные эксплуатационные параметры эпоксидных растворов (силовой, временной и температурный) в строительных изделиях и конструкциях различного назначения. Разработаны новые составы строительных эпоксидных растворов различного назначения. Даны рекомендации по их применению при ремонте и защите строительных изделий и конструкций.

Внедрение результатов. Разработанные составы полимеррастворов использовались ОАО «Тамбовстрой» и ООО «Базис-строй» при строительстве и реконструкции объектов в г.Тамбове и г.Моршанске. Результаты исследований реализованы в учебном процессе Тамбовского государственного технического университета при изучении дисциплин «Строительные материалы» и «Конструкции из дерева и пластмасс».

Апробация работы. Основные положения работы докладывались на VII– IX научных конференциях ТГТУ (Тамбов, 2002–2004 гг.); IV Международной научно-практической конференции «Проблемы строительства, инженерного обеспечения и экологии городов» (Пенза, 2002 г.); научно-технической конференции «Архитектура и строительство. Наука, образование, технологии, рынок». Секция «Создание высококачественных строительных материалов и изделий, разработка ресурсосберегающих, экологически безопасных технологий в стройиндустрии» (Томск, 2002 г.); III Международной научно-технической конференции «Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций» (Волгоград, 2003 г.); V Международной конференции «Научно-технические проблемы прогнозирования надежности и долговечности конструкций и методы их решения» (С-Петербург, 2003 г.); 32-й Всероссийской научно-технической конференции «Архитектурные проблемы современного строительства» (Пенза, 2003 г.); научно-практическом семинаре «Проблемы и пути создания композиционных материалов из отходов промышленности» (Новокузнецк, 2003 г.); международном конгрессе «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии» (Белгород, 2003); VIII Международной научно-практической конференции «Промышленные и бытовые отходы: проблемы хранения, захоронения, утилизации, контроля» (Пенза, 2004 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 16 печатных трудов, среди них 11 статей, 4 тезиса докладов и методические указания к лабораторным работам.

Автор защищает:

- результаты исследований влияния наполнения и пластификации на термофлуктуационные закономерности разрушения и деформирования эпоксидных полимеров и характер изменения их физических и эмпирических констант, определяющих работоспособность;
- методику прогнозирования работоспособности строительных эпоксидных растворов;
- результаты исследований влияния промышленных отходов на механические и теплофизические свойства эпоксидных полимеров;
- модель оптимизации состава эпоксидных композитов и разработанные составы строительных эпоксидных растворов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов и содержит 201 страницу машинописного текста, включая 39 таблиц, 104 рисунка, список литературы из 203 наименований и 2 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели исследований и основные

положения, которые выносятся на защиту.

В первой главе приводится литературный обзор данных исследований отечественных и зарубежных авторов, посвященных изучению свойств эпоксидных полимеров и созданию полимерных строительных композиционных материалов.

Значительный вклад в развитие теоретических представлений о свойствах эпоксидных материалов и полимерных композитов в целом внесли работы Ю.М. Баженова, А.А. Благонравовой, А.Н. Бобрышева, В.И. Иржака, Ю.С. Липатова, А.Д. Корнеева, А.М. Пакена, М.К. Пактера, В.В. Патуроева, Ю.Б. Потапова, А.П. Прошина, Б.А. Розенберга, В.И. Соломатова, Ю.А. Соколовой, В.И. Харчевникова и многих других.

Рассмотрено влияние химической структуры эпоксидных олигомеров, природы отвердителей и различных способов модификации на свойства эпоксидных полимеров и композитов на их основе. Изложен механизм действия наполнения, пластификации, ПАВ, условий отверждения на физико-механические свойства эпоксидных композитов. Показано, что эксплуатационные показатели эпоксидных растворов в основном определяются типом эпоксидного олигомера и отвердителя, а также видом и количеством модифицирующих компонентов.

Приведены данные исследований влияния внешних эксплуатационных факторов (агрессивные среды, повышенная температура, УФ-облучение и др.) на свойства эпоксидных композитов.

С позиции термофлуктуационной концепции разрушения и деформирования рассмотрены вопросы прогнозирования работоспособности полимерных материалов. Основные положения кинетической концепции были сформулированы в фундаментальных работах С.Н. Журкова и получили широкое развитие в исследованиях Г.М. Бартенева, В.Р. Регеля, С.Б. Ратнера, А.И. Слуцкера, В.П. Ярцева и др.

В рамках данной концепции процессы механического разрушения и деформирования твердых тел, и полимеров в том числе, рассматриваются как имеющие одинаковую термоактивационную природу и происходящие в результате разрыва межатомных или межмолекулярных связей, вызванного флуктуациями энергии теплового движения. Причем для разрушения полимера необходим разрыв химических связей между атомами в основной полимерной цепи, а деформация возможна путем разрыва (и восстановления в других положениях) межмолекулярных физических связей между звеньями и сегментами цепи.

Основные параметры работоспособности материалов (временной, силовой и температурный) при разрушении и деформировании определяются рядом физических констант, входящих в обобщенное уравнение долговечности:

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

где t – прочностная ($t = \tau$) или деформационная ($t = \theta$) долговечность; t_m – минимальная долговечность (период колебания кинетических единиц: атомов при разрушении $t_m = \tau_m$; сегментов и звеньев цепи – при деформировании $t_m = \theta_m$); U_0 ($U_{0(d)}$) – максимальная энергия активации разрушения (размягчения); γ ($\gamma_{(d)}$) – структурно-механическая константа; T_m ($T_{m(d)}$) – термостойкость (теплостойкость); σ – напряжение; T – температура.

Уравнение (1) адекватно описывает зависимости долговечности материалов от напряжения и температуры, имеющие линейный характер и сходящиеся в точку (полюс) в координатах $\lg t - \sigma$ ($\lg t - 1/T$) при малых значениях долговечности («прямой» пучок). Встречаются случаи изменения зависимостей («обратный» пучок), когда прямые образуют полюс при больших значениях долговечности. В данном случае справедливо уравнение, предложенное В.П. Ярцевым:

$$t = t_m^* \exp \frac{U_0^* - \gamma^* \sigma}{RT} \left(\frac{T_m^*}{T} - 1 \right), \quad (2)$$

где $t_m^* = (\tau_m^*$ или $\theta_m^*)$, U_0^* , γ^* и T_m^* – эмпирические константы.

В соответствии с принципом температурно-временной силовой эквивалентности из уравнений (1)-(2) могут быть выражены силовой ($\sigma = f(t, T)$) и температурный ($T = f(t, \sigma)$) параметры работоспособности материала.

Описаны основные виды эпоксидных материалов и область их применения в строительстве. Отмечено, что благодаря уникальному комплексу эксплуатационных свойств эпоксидные полимеры находят широкое применение в качестве связующего строительных растворов различного назначения. Эпоксидные растворы применяются при ремонте, восстановлении и усилении строительных изделий и конструкций, устройстве стыков элементов, герметизации, в качестве защитных покрытий и т.д.

Рассмотрены современные способы снижения себестоимости строительных материалов. Показано, что перспективным направлением снижения себестоимости полимерных композитов является использование в их составе утилизируемых отходов промышленных производств. Приведена методика оценки промышленных отходов по различным критериям с целью их использования в производстве строительных материалов.

Во второй главе приведена характеристика исследуемых материалов и описаны методические вопросы.

Проведен анализ состояния сырьевой базы утилизируемых отходов промышленных производств г. Тамбова и Тамбовской области. Установлен вид, агрегатное состояние, основные физико-минералогические показатели и объем образования промышленных отходов и рассмотрена возможность их применения в строительных полимерных композиционных материалах (полимеррастворах).

В качестве объектов исследования приняты: связующее – эпоксидно-диановая смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587–84); пять видов наполнителей и пластификатор, основные характеристики которых приведены в таблице 1. Отверждение композиций проводили полиэтиленполиамином (ПЭПА – ТУ 2413-357-00203447–99).

Для выбора режима отверждения проведены исследования влияния температуры и времени выдержки на физико-механические характеристики эпоксидного полимера. Установлено, что наибольшие показатели прочности и жесткости при испытаниях на поперечный изгиб и сжатие достигают образцы, отверждаемые по режиму: 24 часа при 20 °С + 6 часов при 100 °С. Термообработка значительно сокращает время отверждения, повышает механические показатели эпоксидных полимеров, но требует дополнительных энергозатрат и не всегда возможна в реальных условиях. Вследствие этого исследуемые композиции отверждали при комнатной температуре и атмосферном давлении не менее 10 суток до начала испытаний.

Описаны приборы и приспособления для проведения испытаний. Изложена методика проведения испытаний и обработки экспериментальных данных.

Проведено математическое планирование экспериментов.

Дан пример статистической обработки экспериментальных результатов длительных испытаний.

Таблица 1 – Технические характеристики исследуемых промышленных отходов

№	Наименование	Характеристика
Пластификатор		
1	<i>Маточная смола эпоксидная (МСЭ)</i> – отходы производства эпоксидных смол	Однородная прозрачная жидкость темно-бурого цвета, масс. доля нелетучих в-в – 25 %, массовая доля эп. групп – 1,8 %, рН водной вытяжки – 7
Наполнитель		
2	<i>Асбофрикционные отходы (АФО)</i> – отходы производства асбестотехнических изделий	Полиминеральный мелкодисперсный порошок серого цвета, размер частиц – 4...12 мкм, $\rho_n = 750 \text{ кг/м}^3$, $S_y = 4000...4500 \text{ см}^2/\text{г}$
3	<i>Керамзитовая крошка</i> – отходы производства керамзита	Минеральный, дисперсный, буро-красного цвета, размер частиц – 0,14...1,25 мм, $\rho_n = 1000 \text{ кг/м}^3$
4	<i>Пенополиуретановая крошка</i> – отходы производства пенополиуретана	Полимерный, дисперсный, желто-коричневого цвета, размер частиц – 0,63...1,25 мм, $\rho_n = 40 \text{ кг/м}^3$

5	Резиновая крошка – отходы производства резинотехнических изделий	Полимерный, дисперсный, черного цвета, размер частиц – 0,14...1,25 мм, $\rho_n = 250 \text{ кг/м}^3$
6	Минераловатная крошка – отходы производства минеральной ваты	Минеральный, волокнистый, серо-желтого цвета, длина волокон – 2...7 мм, $\rho_n = 75 \text{ кг/м}^3$
Примечание: ρ_n – насыпная плотность, кг/м^3 , S_y – площадь удельной поверхности, $\text{см}^2/\text{г}$.		

В третьей главе приведены результаты исследований влияния наполнения и пластификации на закономерности разрушения и деформирования эпоксидных композитов при действии постоянных длительных нагрузок и температур.

На основании положений и выводов работ В.П. Ярцева, С.Б. Ратнера и выявленного ими характера поведения термофлуктуационных констант полимеров при наполнении и пластификации проведено физическое обоснование выбора исследуемых промышленных отходов для разработки строительных эпоксидных растворов.

Качественное влияние исследуемых отходов (таблица 1) на механические и теплофизические характеристики эпоксидного полимера оценивали по температурно-временным зависимостям прочности композитов, рассчитанным по формуле (1). Для этого были проведены длительные испытания наполненных и пластифицированных эпоксидных композитов и получены значения прочностных констант, определяющие их работоспособность.

Исследования долговечности эпоксидных композитов проводили с позиции кинетической концепции прочности при разрушении поперечным изгибом и срезом. В ходе испытаний фиксировали время от момента нагружения до разрушения образца.

Зависимости долговечности исследованных композитов от напряжения строили в полулогарифмических координатах $\lg t - \sigma$ (рисунок 1). Данные зависимости имеют линейный характер и образуют семейство веерообразных прямых, сходящихся в одну точку (полнос). Причем при изменении вида нагрузки меняется характер разрушения материала, о чем свидетельствует положение полюса (величина τ_m). При разрушении изгибом (рисунок 1, а) прямые сходятся в полюс при малых значениях долговечности (прямой пучок) и могут быть описаны уравнением (1). При срезе зависимости долговечности от напряжения образуют «обратный пучок» (рисунок 1, б), что отражается на виде уравнения долговечности (формула 2).

Как видно из рисунка 1, б, долговечность при срезе при 40 °С оказалась выше, чем при 20 °С. С увеличением температуры испытания до 60 °С прочность и долговечность резко снижается, что объясняется переходом полимера из стеклообразного в эластическое состояние в области температуры стеклования T_c . Такой вид зависимостей характерен для «чистой» ЭД-20 и наполненных композиций. Ввиду этого, константы данных композитов определяли в областях ниже и выше температуры стеклования T_c . Для композиций, содержащих пластификатор МСЭ, прочность при срезе линейно снижается с повышением температуры.

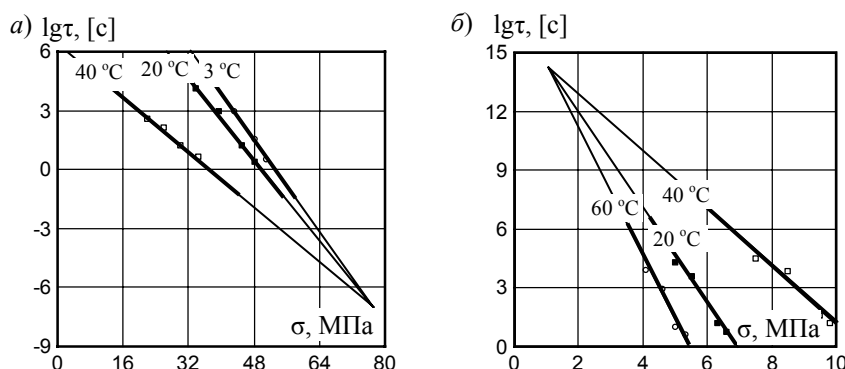


Рисунок 1 – Зависимость времени до разрушения от нагрузки при поперечном изгибе (а) и срезе (б)

Значения физических и эмпирических констант исследованных эпоксидных композитов (таблицы

2, 3) рассчитывали по экспериментальным данным по программе «Konstanta».

Таблица 2 – Значения физических констант эпоксидных композитов при поперечном изгибе

Состав композиции, масс. %		U_0 , кДж/моль	T_m , К	τ_m , с	γ , кДж/(моль·МПа)	
ЭД-20		402	392	$10_{6,4}^-$	5,3	
ЭД-20	АФО	7	394	408	$10_{5,1}^-$	12,8
		21	420	415	$10_{5,7}^-$	9,4
	Керамзит	35	459	398	$10_{5,3}^-$	12,7
		48	426	405	$10_{6,9}^-$	15,8

Как видно из таблицы 2, введение наполнителей приводит к повышению термостойкости эпоксидного полимера, о чем говорит увеличение значений T_m . Незначительное изменение величины U_0 свидетельствует о химической инертности данных наполнителей к эпоксидному олигомеру.

Анализ поведения прочностных констант, полученных при различных видах нагружения (таблицы 2, 3), позволяет сделать вывод, что существенное влияние на работоспособность эпоксидных композитов оказывает структурно-механическая константа γ . По сравнению с другими константами материала γ изменяется особенно резко (в 2 – 3 раза) в зависимости от состава композитов.

Таблица 3 – Значения эмпирических констант эпоксидных композитов при срезе

Состав композиции, масс. %		U_0^* , кДж/моль		T_m^* , К		τ_m^* , с		γ^* , кДж/(моль·МПа)		
		$< T_c$	$> T_c$	$< T_c$	$> T_c$	$< T_c$	$> T_c$	$< T_c$	$> T_c$	
ЭД-20		129	-135	332	297	10_3^{14}	$10^{14,2}$	145	-164	
ЭД-20	АФО	7	41	-160	353	302	10_0^{16}	$10^{15,6}$	53	-187
		21	25	-165	415	299	10_5^{26}	$10^{25,3}$	41	-260
	МСЭ	30	12		276		$10^{19,5}$		-113	
		48	-5		279		$10^{17,6}$		-121	

Изменение параметра γ говорит об изменении структуры материала и его чувствительности к действию механического поля. Так, введение наполнителей приводит к увеличению значений структурного параметра, т.е. полимер становится более чувствительным к действию нагрузки, происходит его охрупчивание (таблица 2). При пластификации повышается эластичность полимера, что приводит к уменьшению γ (таблица 3).

По результатам кратковременных испытаний на поперечный изгиб, сжатие и срез определено количественное влияние исследуемых отходов на механические свойства эпоксидного полимера.

В результате установлено, что наилучшим упрочняющим эффектом обладают асбофрикционные отходы и керамзитовая крошка. С введением минераловатной крошки отмечаются повышенные значения жесткости при изгибе и прочности при срезе. Проведенные dilatометрические испытания показали, что введение данных наполнителей положительно сказывается на теплофизических характеристиках эпоксидного полимера: повышается температура стеклова-

ния (на 8...10 °С) и снижается коэффициент линейного термического расширения. Введение полимерных дисперсных наполнителей (пенополиуретановая и резиновая крошки) приводит к снижению прочности и жесткости эпоксиполимера при всех видах испытаний.

Введение пластификатора МСЭ показало его хорошую совместимость с эпоксиполимером в широком диапазоне наполнения (0...71 масс. %). При этом увеличивается жизнеспособность, значительно снижается вязкость и улучшаются условия переработки эпоксидных композиций. Вследствие повышения эластических свойств полимера возрастает прочность при срезе при 20 °С. Однако снижается прочность и жесткость при изгибе и сжатии, несколько понижается температура стеклования полимера.

В процессе эксплуатации эпоксидные растворы часто подвергаются сжимающим нагрузкам, приводящим к деформированию материала. В связи с этим, с позиции кинетической концепции изучены закономерности деформирования эпоксидных композитов при сжатии и пенетрации.

Деформационную долговечность θ эпоксидных композитов при сжатии определяли по резкому загибу кривой ползучести (рисунок 2, а) и откладывали в координатах $\lg \theta - \sigma$ при заданных значениях напряжений и температуры. Полученные зависимости имеют линейный характер и сходятся в полюс, образуя «обратный пучок» (рисунок 2, б). Значения рассчитанных деформационных констант эпоксидных композитов при сжатии приведены в таблице 4.

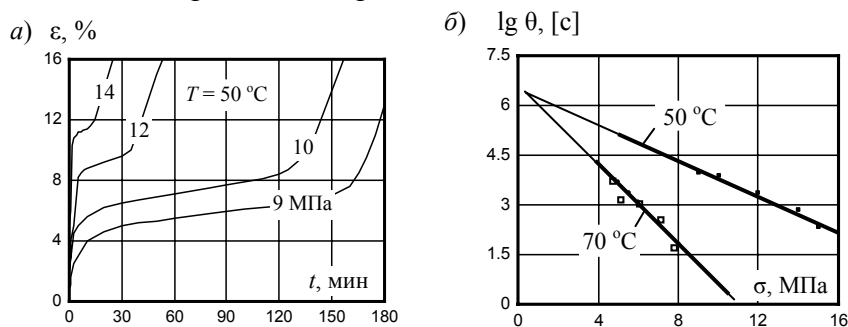


Рисунок 2 – Зависимость относительной деформации (а) и деформационной долговечности (б) при сжатии от напряжения для ЭД-20

Таблица 4 – Значения эмпирических констант эпоксидных композитов при деформировании сжатием

Состав композиции, масс. %		θ_m^* , с	T_m^* , К	U_0^* , кДж/моль	γ^* , кДж/(моль×МПа)	
ЭД-20		$10^{6,3}$	309	-21	-36	
ЭД-20	АФО – 21	$10^{6,3}$	309	-23	-31	
	Керамзит 35	$10^{6,5}$	311	-19	-41	
	МСЭ	30	$10^{6,1}$	303	-27	-48
		48	$10^{6,5}$	309	-27	-127

Как видно из таблицы 4, наполнение и пластификация практически не оказывают влияния на значения констант θ_m^* , T_m^* и U_0^* , изменяется лишь γ^* . Некоторое увеличение константы γ^* при введении АФО, видимо, связано с высокой дисперсностью наполнителя, благодаря чему затрудняется перегруппировка сегментов полимерных цепей и повышается жесткость композита в целом. Введение МСЭ свыше 30 масс. % значительно ослабляет силы межмолекулярного взаимодействия, что приводит к повышению эластических свойства эпоксиполимера и снижению γ^* .

При испытаниях на пенетрацию получены кинетические зависимости глубины внедрения индентора в тело полимера от времени действия нагрузки (рисунок 3, а). Для прогнозирования скорости деформирования V могут быть использованы уравнения, полученные В.П. Ярцевым и О.А. Киселевой:

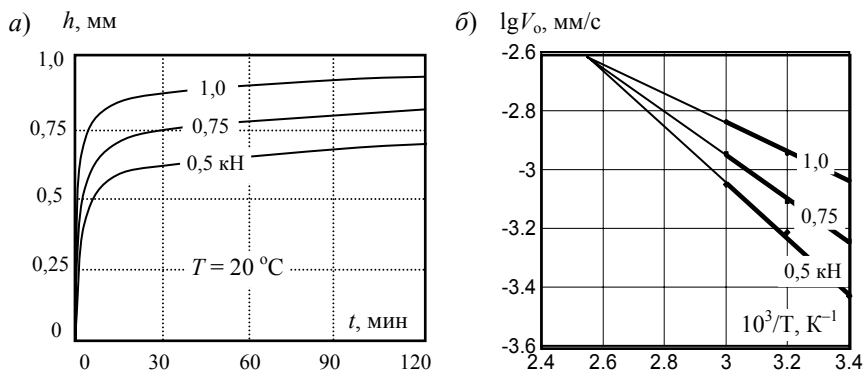


Рисунок 3 – Зависимость глубины внедрения индентора от времени действия нагрузки (а) и логарифма скорости деформирования от обратной температуры (б) для ЭД-20

– для прямого пучка

$$V = V_{0(d)} \exp \left[-\frac{U_{0(d)} - \gamma_{(d)} N}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m(d)}} \right) \right]; \quad (3)$$

– для обратного пучка

$$V = V_{0(d)}^* \exp \left[-\frac{U_{0(d)}^* - \gamma_{(d)}^* N}{RT} \left(\frac{T_{m(d)}^*}{T} - 1 \right) \right], \quad (4)$$

где $V_{0(d)}$ – начальная кажущаяся скорость деформирования материала; $U_{0(d)}$ – максимальная энергия активации деформирования; $\gamma_{(d)}$ – структурно-механическая константа; $T_{m(d)}$ – теплостойкость полимера; $V_{0(d)}^*$, $U_{0(d)}^*$, $\gamma_{(d)}^*$ и $T_{m(d)}^*$ – эмпирические константы.

Значения констант исследуемых композитов (таблица 5), входящих в уравнения (3), (4), рассчитаны по кинетическим кривым глубины погружения индентора от времени методом графоаналитического дифференцирования по программе «GrafDiffer» (рисунок 3).

Как видно из таблицы 5, наполнение не оказывает влияние на величину $U_{0(d)}$, происходит повышение теплостойкости композитов $T_{m(d)}$. Снижение величины $\gamma_{(d)}$ при малых степенях наполнения, видимо, связано с возникновением внутренних напряжений в полимере. С увеличением содержания наполнителя возрастает хрупкость полимера и повышается его чувствительность к величине прикладываемой нагрузки, в результате происходит увеличение значения $\gamma_{(d)}$.

Таблица 5 – Значения физических и эмпирических констант эпоксидных композитов при пенетрации

Состав композиции, масс. %		$V_{0(d)} (V_{0(d)}^*) \times 10^{-3}$, мм/с	$T_{m(d)} (T_{m(d)}^*)$, К	$U_{0(d)} (U_{0(d)}^*)$, кДж/моль	$\gamma_{(d)} (\gamma_{(d)}^*)$, кДж/(моль·Н)	
ЭД-20		2,4	392	326	0,22	
ЭД-20	АФО	7	5,0	413	0,16	
		21	11	467	0,26	
	МСЭ	30	3,2	387	250	0,38
		48	0,02	248	233	-0,49

Введение пластификатора МСЭ приводит к значительному снижению значения энергии активации $U_{0(d)}$ и увеличению $\gamma_{(d)}$. При содержании МСЭ в количестве 48 масс. % происходит изменение характера зависимостей в координатах $\lg V - 1/T$ на «обратный» пучок, что отражается на виде описывающего их уравнения (формула 4). Как и при сжатии, это объясняется значительными изменениями структуры эпоксидного полимера.

Полученные значения прочностных и деформационных констант позволяют разрабатывать эффективные составы эпоксидных растворов с заранее заданными свойствами и прогнозировать основные

параметры их работоспособности (силовой, временной и температурный) при широкой вариации эксплуатационных факторов (нагрузки, температуры и времени эксплуатации).

В четвертой главе определены оптимальные составы эпоксидных растворов.

На основании проведенных исследований к разработке было принято три вида полимеррастворов различного назначения, в состав которых входят: связующее – ЭД-20, отвердитель – ПЭПА, пластификатор – МСЭ, наполнитель.

В качестве наполнителя использовали – асбофрикционные отходы (полимерраствор № 1), керамзитовую (полимерраствор № 2) и минераловатную (полимерраствор № 3) крошку.

Для определения эффективных составов эпоксидных растворов была разработана модель оптимизации, на основании которой получены аналитические зависимости прочности при сжатии, изгибе и срезе разрабатываемых полимеррастворов от количества введенного пластификатора и наполнителя (рисунок 4). Совместным решением полученных зависимостей по критерию максимальной прочности определены оптимальные значения содержания наполнителя и пластификатора в составе полимеррастворов при минимально возможной стоимости.

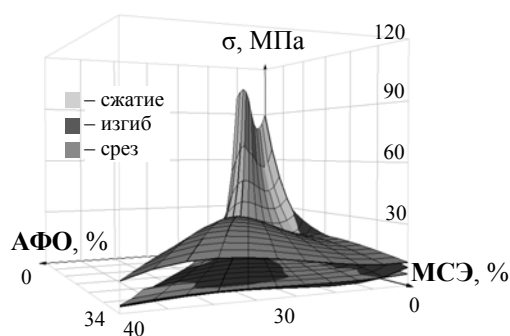


Рисунок 4 – Аналитические зависимости прочности эпоксидных композитов (полимерраствор № 1) от содержания (масс. %) наполнителя и пластификатора при сжатии, изгибе и срезе

В результате приняты следующие составы полимеррастворов, масс. %:

№ 1 – ЭД-20 – 31,7, ПЭПА – 4,9, МСЭ – 31,7, АФО – 31,7;

№ 2 – ЭД-20 – 27,4, ПЭПА – 4,1, МСЭ – 13,7, керамзитовая крошка – 54,8;

№ 3 – ЭД-20 – 40, ПЭПА – 6, МСЭ – 40, минераловатная крошка – 14.

Полимеррастворы № 1 и № 2 предназначены для ремонта и защиты деревянных и бетонных строительных изделий и конструкций. Полимерраствор № 3 предназначен для герметизации и уплотнения стыков (соединений) между различными материалами (древесина, бетон, пластмассы и др.). Полимерраствор № 3 также может быть использован в качестве шпатлевки при заделке трещин и прочих дефектов деревянных и пластмассовых изделий.

Проведенные испытания показали удовлетворительную работу полимеррастворов в адгезионных соединениях. При испытаниях полимерраствора № 1 на адгезию к древесине при сдвиге и изгибе разрушение происходило по границе адгезионного шва. При аналогичных испытаниях полимерраствора № 2 на образцах цементно-песчаного раствора марок 50 и 100 разрушение происходило по цементному камню или по границе сцепления.

Исследования влияния попеременного замораживания-оттаивания на прочность эпоксидных полимеррастворов показали, что они выдерживают не менее 50 циклов без значительного снижения эксплуатационных свойств.

Основные физико-механические показатели эпоксидных полимеррастворов приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Физико-механические характеристики полимеррастворов

Наименование показателя	Полимерраствор		
	№ 1	№ 2	№ 3
Прочность, МПа, при			
– сжатии	26,2	26,7	22,3
– изгибе	23,3	20,6	23,6

– срезе	18,6	12,1	17,3
Модуль упругости, МПа, при			
– сжатии	880	920	422
– изгибе	1221	1440	919
Температура стеклования T_c , °С	53	53	53
Коэффициент линейного термического расширения			
$\alpha_1, \times 10^6, \text{град}^{-1}$	82	73	77
$\alpha_2, \times 10^6, \text{град}^{-1}$	91	102	62

В пятой главе приводится методика прогнозирования основных параметров работоспособности эпоксидных растворов.

Обобщен характер поведения термофлуктуационных констант эпоксидных композитов при действии различных факторов (наполнения, пластификации, изменения вида нагрузки) и выполнен расчет основных параметров их работоспособности (долговечности, прочности (предела вынужденной эластичности) и термостойкости (теплостойкости)) (таблица 7) при заданных значениях эксплуатационных факторов (нагрузки, температуры и времени эксплуатации).

Как видно из таблицы 7, наполнение положительно сказывается на всем комплексе эксплуатационных свойств эпоксидного полимера как при разрушении, так и при деформировании: повышается долговечность, прочность (предел вынужденной эластичности) и термостойкость (теплостойкость) композитов. Существенное влияние на работоспособность эпоксиполимера оказывает дисперсность наполнителя и степень наполнения – введение мелкодисперсного наполнителя (АФО) предпочтительней, чем с крупной фракцией зерен (керамзит). При степени наполнения выше оптимальных значений происходит снижение всего комплекса эксплуатационных параметров композитов. Пластификация приводит к снижению прочностных и температурных параметров эпоксидного полимера. Следует отметить значительное увеличение долговечности пластифицированных композитов при срезе, что, видимо, связано с повышением эластичности полимерной матрицы и увеличением вязкости разрушения.

Таблица 7 – Параметры работоспособности эпоксидных композитов

Состав композиции, масс. %	Вид нагрузки									
	Поперечный изгиб			Сжатие			Срез			
	Параметры работоспособности									
	$\tau, \text{с}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$T_p, \text{К}$	$\theta, \text{с}$	$\sigma_d, \text{МПа}$	$T_d, \text{К}$	$\tau, \text{с}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$T_p, \text{К}$	
ЭД-20	$10^{9,3}$	6,2	299	$10^{7,3}$	12,3	283	$10^{2,3}_3$	2,7	305	
ЭД-20	АФО – 7	10^{10}_4	7,3	305	—	—	—	$10^{8,8}$	4,9	312
	АФО – 21	10^{12}_6	12,9	316	$10^{7,1}$	14,6	288	10^{11}_1	6,8	314
	Керамзит – 30	10^{12}	10,4	312	$10^{7,8}$	8,7	289	—	—	—
	Керамзит – 48	$10^{9,0}$	5,07	298	—	—	—	—	—	—
	МСЭ – 30	—	—	—	$10^{6,8}$	5,9	282	10^{12}_1	7,2	284
	МСЭ – 48	—	—	—	10^{10}_4	3,3	302	10^{11}_0	6,5	281
Полимерраствор № 1	$10^{9,8}$	7,8	301	10^{10}_5	3,1	302	10^{12}_1	7,4	289	
Полимерраствор № 2	10^{10}_4	8,2	304	$10^{9,2}$	4,7	298	$10^{4,6}$	3,5	302	
Полимерраствор	$10^{8,8}$	4,6	297	$10^{9,9}$	3,7	301	10^{13}	8,5	281	

№ 3							1		
<p>Примечание: параметры работоспособности материалов при изгибе, срезе и сжатии рассчитывали на действие внешних эксплуатационных факторов: $\tau = 10^9$ с, $\sigma = 5$ МПа, $T = 298$ К; σ_p, (σ_d), T_p (T_d) – прочность (предел вынужденной эластичности) и термостойкость (теплостойкость) соответственно.</p>									

Приведены примеры использования разработанных полимеррастворов при ремонте и защите строительных конструкций.

Проведено технико-экономическое сравнение разработанных полимеррастворов с промышленными аналогами. Показано (таблица 8), что эпоксидные растворы с использованием промышленных отходов выгодно отличаются по стоимости от составов, содержащих традиционные компоненты (наполнители, пластификаторы и пр.), выпускаемые промышленностью.

Таблица 8 – Технико-экономическое сравнение себестоимости эпоксидных растворов

Наименование	Стоимость, р./кг	Наименование	Стоимость, р./кг
Полимерраствор № 1	33,5	СК-3*	51,0
Полимерраствор № 2	26,0	ВК-3*	35,6
Полимерраствор № 3	42,5	НК-3*	79,3
Примечание: * – промышленные аналоги			

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. С позиции термофлуктуационной концепции физически обоснован выбор твердых (наполнителей) и жидких (пластификатора) утилизируемых отходов промышленных производств в качестве компонентов строительных эпоксидных растворов. Установлено, что наибольшим упрочняющим эффектом обладают минеральные наполнители: дисперсные (АФО, керамзитовая крошка) и волокнистый (минераловатная крошка). Использование данных наполнителей при производстве строительных эпоксидных растворов позволит снизить их себестоимость на 30...50 %.

2. Изучены закономерности разрушения и деформирования наполненных и пластифицированных эпоксидных композитов при действии постоянных длительных нагрузок и температур. Установлено, что при различных видах нагружения изменяется вид зависимостей долговечности от напряжения и температуры («прямой пучок» при разрушении поперечным изгибом и пенетрации, «обратный пучок» при разрушении срезом и деформировании сжатием). Введение пластификатора МСЭ свыше 30 масс. % также приводит к изменению вида зависимостей при одном виде нагружения.

3. Получены значения прочностных и деформационных термофлуктуационных констант, позволяющие прогнозировать основные параметры работоспособности (силовой, временной и температурный) эпоксидных композитов при широкой вариации эксплуатационных факторов (нагрузки, температуры и времени эксплуатации). Показано, что изменение структуры эпоксидного полимера при наполнении и пластификации не влияет на энергетическую константу U_0 . Наполнение приводит к повышению термостойкости (теплостойкости) эпоксидного полимера T_m , а пластификация – к снижению. Существенное влияние на работоспособность эпоксидных композитов оказывает также величина силового фактора γ .

4. Изучено влияние наполнения и пластификации на теплофизические характеристики эпоксидных композитов. Показано, что введение жестких минеральных наполнителей приводит к повышению теплофизических свойств эпоксидного полимера: увеличивается температура стеклования (на 8...10 °С) и снижается коэффициент термического расширения (на 15...25 %). При пластификации указанные характеристики изменяются в обратную сторону.

5. Предложена аналитическая модель оптимизации для определения наиболее эффективных составов строительных эпоксидных растворов, на основании которой разработаны три вида эпоксидных растворов различного назначения, обладающие высокими эксплуатационными характеристиками и низкой себестоимостью.

6. Установлено влияние попеременного замораживания-оттаивания на прочностные показатели эпоксидных композитов. Показано, что эпоксидные растворы выдерживают не менее 50 циклов без значительного снижения эксплуатационных свойств.

7. Уточнена методика прогнозирования работоспособности органических строительных материалов, основанная на термофлуктуационной концепции разрушения и деформирования, для эпоксидных композиционных материалов. Получены аналитические зависимости, позволяющие прогнозировать эксплуатационные параметры разработанных эпоксидных растворов в строительных изделиях и конструкциях различного назначения. Даны рекомендации по применению эпоксидных растворов при защите, ремонте и восстановлении строительных изделий и конструкций.

Основные положения диссертации изложены в следующих публикациях:

1. *Воронков А.Г.* Использование новых герметизирующих материалов в строительстве / А.Г. Воронков // VII науч. конф. ТГТУ: Пленар. докл. и тез. – Тамбов, 2002. – Ч. 1. – С. 69 – 70.

2. *Ярцев В.П.* Использование отходов производства эпоксидных смол и резинотехнических изделий при разработке строительных герметиков / В.П. Ярцев, А.Г. Воронков, А.В. Жирков // Проблемы строительства, инженерного обеспечения и экологии городов: Сб. матер. IV Междунар. науч.-практ. конф. / ПГАСА. – Пенза, 2002. – С. 102 – 105.

3. *Воронков А.Г.* Разработка эпоксидных герметиков с использованием промышленных отходов / А.Г. Воронков, В.П. Ярцев // Архитектура и строительство. Наука, образование, технологии, рынок: Сб. тез. докл. науч.-техн. конф. / ТГАСУ. – Томск, 2002. – С. 45.

4. *Воронков А.Г.* Эпоксидные материалы для ремонта зданий / А.Г. Воронков, А.В. Жирков, В.П. Ярцев // Жилищное строительство. – М., 2003. – № 2. – С. 14 – 15.

5. *Воронков А.Г.* Разработка эпоксидных композитов с использованием отходов промышленности / А.Г. Воронков, В.П. Ярцев // Проблемы и пути создания композиционных материалов из отходов промышленности; Под общ. ред. С.И. Павленко. – Новокузнецк, 2003. – С. 26 – 33.

6. *Воронков А.Г.* Прогнозирование работоспособности строительного эпоксидного герметика / А.Г. Воронков, В.П. Ярцев // Труды НГАСУ: Современные строительные материалы и ресурсосберегающие технологии / НГАСУ. – Новосибирск, 2003. – Т.6. – № 2(23). – С. 193 – 198.

7. *Воронков А.Г.* Эпоксидный герметик холодного отверждения / А.Г. Воронков, А.В. Жирков, В.П. Ярцев // Архитектурные проблемы современного строительства: Сб. ст. 32-й Всеросс. науч.-техн. конф. / ПГАСА. Пенза, 2003. – С. 28 – 34.

8. *Воронков А.Г.* Исследование кинетики отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 / А.Г. Воронков, В.П. Ярцев // Труды ТГТУ: Сб. науч. ст. – Тамбов, 2003. – С. 10 – 14.

9. *Воронков А.Г.* Прогнозирование работоспособности эпоксидных композитов при пенетрации / А.Г. Воронков, В.П. Ярцев // Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций: Сб. матер. III Междунар. науч.-техн. конф. / ВолгГАСА. – Волгоград, 2003. – С. 159 – 161.

10. *Воронков А.Г.* Исследование долговечности наполненного эпоксидного композита // А.Г. Воронков / VIII науч. конф. ТГТУ: Пленар. докл. и кр. тез. – Тамбов, 2003. – Ч. 1. – С. 95 – 96.

11. *Воронков А.Г.* Исследование прочности и долговечности наполненных эпоксидных композитов при срезе / А.Г. Воронков, В.П. Ярцев // Научно-технические проблемы прогнозирования надежности и долговечности конструкций и методы их решения: Сб. тр. V Междунар. конф. / СПбГПУ. СПб., 2003. – С. 103 – 106.

12. *Ярцев В.П.* Влияние наполнения и пластифицирования на работоспособность эпоксидных композитов / В.П. Ярцев, А.Г. Воронков // Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии: Матер. Междунар. конгресса / Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2003. – № 5(1). – С. 203 – 205.

13. *Воронков А.Г.* Эпоксидный полимерраствор для реконструкции и восстановления элементов деревянных конструкций зданий / А.Г. Воронков, В.П. Ярцев // Эффективные строительные конструкции. Теория и практика: Сб. ст. II Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза, 2003. –

С. 194 – 197.

14. *Воронков А.Г.* Утилизация промышленных отходов в составе строительных материалов / А.Г. Воронков, А.О. Грушо-Новицкая, В.П. Ярцев // Промышленные и бытовые отходы: проблемы хранения, захоронения, утилизации, контроля: Сб. материалов VIII Междунар. науч.-практ. конф. – Пенза, 2004. – С. 24 – 28.

15. *Воронков А.Г.* Эпоксидный полимерраствор для ремонта деревянных конструкций / А.Г. Воронков // IX науч. конф. ТГТУ: Пленар. докл. и кр. тез. – Тамбов, 2004. – Ч. 1. – С. 208 – 209.

16. *Исследование физико-механических свойств полимеров и полимерных композитов: Метод. указ. / Авт.-сост.: А.Г. Воронков, В.П. Ярцев.* – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. – 28 с.