

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕД

Гара Ан.А., к.т.н., доцент,

Одесская государственная академия строительства и архитектуры
garyc@mail.ua

Аннотация. Исследовалось влияние многофракционного минерального каркаса включающего цеолит и фурфурол на свойства наполненных композиций, предназначенных, в частности, для работы в условиях воздействия смесей воды с нефтепродуктами и другими агентами (в элементах сооружений, связанных с техническим обслуживанием транспорта). Поскольку практически невозможно осуществить длительные испытания материалов в таких неоднородных средах свойства композиций определялись после экспозиции отдельно в воде и двух видах нефти.

Ключевые слова: цеолит, фурфурол, эпоксикаучуковая смола, экспериментально-статистическое моделирование, водопоглощение, нефтепоглощение.

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ ПІД ВПЛИВОМ АДСОРБЦІЙНО-АКТИВНИХ СЕРЕДОВИЩ

Гара Ан. О., к.т.н., доцент

Одеська державна академія будівництва та архітектури
garyc@mail.ua

Анотація. Досліджувався вплив багатofракційного мінерального каркасу, що включає цеоліт та фурфурол, на властивості наповнених композицій, які використовуються, зокрема, для роботи в умовах впливу сумішей води з нафтопродуктами та іншими агентами (в елементах споруд, пов'язаних з технічною експлуатацією транспорту). Оскільки практично неможливо виконати довготривале тестування композицій в таких неоднорідних середовищах, властивості композицій визначалися після експозиції окремо у воді та двох видах нафти.

Ключові слова: цеоліт, фурфурол, эпоксикаучукова смола, експериментально-статистичне моделювання, водопоглинання, нафтопоглинання.

THE OPERATING PROPERTIES OF THE RUBBER EPOXY COMPOSITIONS AFTER THE INFLUENCE OF THE ADSORPTION-ACTIVE ENVIRONMENT

Gara An.A., PhD., Assistant Professor

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture
garyc@mail.ua

Abstract. It is practical to use the rubber epoxy resin “Macro” as the base component of the composition for concrete structures renovation and protection. The rubber epoxy resin “Macro” is produced in Ukraine. The specific dosages of the furfural and the zeolite were used to improve operating properties of the compositions based on the rubber epoxy resin “Macro”(patent of Ukraine #5408). It was discovered that the water absorption was reduced in the composition with the zeolite.

The furfural was injected into rubber epoxy resin as the organic modifier that can increase the

resistance to chemicals and water, and the adhesion and strength properties of the material. The furfural is also accelerates the polymerization and plasticizes the compositions.

The continuous or periodic operation of the polymer composites in such aggressive environment as water can lead to properties change. The adsorption-active environment penetrates into the material by diffusion and molecular transfer in place of the structure defect. Such environment helps to increase the mobility of the structural elements and to decrease the strength of intermolecular bonds.

It was applied the D-optimal and 27-pointed plan to determine the physical, mechanical and operating properties. The levels of the five parameters of the disperse system were varied. The components of the system were selected as the hierarchy of the interrelations. For example, it was varied the quantity of the zeolite in the filler, at the same time it was also varied the ratio between the small and large fractures of the zeolite.

Keywords: zeolite, furfural, rubber epoxy resin, experimental statistical modeling, water absorption, oil absorption.

Введение. Для защиты бетонных конструкций, работающих в контакте с водой, нефтепродуктами и другими агентами, необходимы материалы повышенной стойкости. Такие материалы нужны и для ремонтно-восстановительных работ, в которых нуждается большинство гидротехнических сооружений, эксплуатируемых на Украине многие десятилетия. По комплексу свойств выполнению этих работ могут соответствовать полимеррастворы на основе эпоксидных смол. С учетом возможности регулировать свойства, повышать стойкость и долговечность и снижать стоимость этих материалов, используя те или иные модификаторы и наполнители (из их огромного многообразия), актуальны разработки наполненных модифицированных эпоксидных композиций, предназначенных для определенных условий эксплуатации.

Цели и задачи. Целью работы является определение характеристик адсорбции защитных эпоксикаучуковых полимеррастворов, модифицированных цеолитом и фурфуролом, после экспозиции отдельно в воде и двух видах нефти.

Результаты исследований. В качестве базового компонента композиций для ремонта и защиты бетонных конструкций целесообразно использовать производимую в Украине эпоксикаучуковую смолу «Макро». Улучшению эксплуатационных свойств растворов на этой смоле может способствовать введение определенных дозировок фурфурола и цеолита (патент Украины №5408). В частности, оценена [1] позитивная роль цеолита в снижении водопоглощения. Известно [2], что алюмосиликат (кристаллическую структуру которого образуют тетраэдрические фрагменты $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, объединенный общими вершинами в трехмерный каркас) обладает свойствами молекулярного сита. Однако причины и условия его положительного влияния на структуру модифицированных фурфуролом эпоксидных композиций (в частности по критериям адсорбции и стойкости в воде и нефтепродуктах) не ясны.

В эпоксидную смолу фурфурол вводят как органический модификатор, который способен повысить водо- и химическую стойкость, адгезионные и прочностные свойства материала, а также служит ускорителем полимеризации и в известной степени пластифицирует составы.

В эксперименте по определению физико-механических и эксплуатационных свойств [3] использовался 27-ми точечный D-оптимальный план; варьировались уровни пяти параметров дисперсной системы: количество минерального каркаса (песок до 0.3 мм + наполнитель, м.ч. на 100 м.ч. эпоксидной смолы «Макро») – степень наполнения $X_1 = 280 \pm 100$ м.ч.; массовая доля наполнителя в каркасе (диабазы с удельной поверхностью $S = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$ + цеолита) $X_2 = 0.6 \pm 0.3$; доля цеолита в наполнителе (мелкого, $S = 300$, и крупного, до 0.3 мм) $X_3 = 0.15 \pm 0.1$, доля крупной фракции в цеолите $X_4 = 0.25 \pm 0.25$, дозировка фурфурола (м. ч. на 100 м. ч. смолы) $X_5 = 7 \pm 5$.

Для выявления влияния на ее свойства компонентов дисперсной фазы они

представлены среди варьируемых факторов иерархией соотношений – долями компонентов вложенных подсистем (а не отдельными массовыми частями в дисперсионной среде, с учетом опыта анализа роли цеолита в [4]).

Длительная эксплуатация полимерных композиционных материалов, при постоянном или периодическом контакте с агрессивной средой (водой), как правило, приводит к изменениям их свойств. Адсорбционно-активные среды, проникая в композит за счет диффузии и молекулярного переноса по дефектам структуры, способствуют повышению подвижности структурных элементов, снижают прочность межмолекулярных связей и облегчают тем самым «проскальзывание» молекулярных цепей и молекулярных образований относительно друг друга, что проявляется в снижении энергии, необходимой для разрушения материала [5].

Среди характеристик, определенных для 27 композиций, было и водопоглощение W (%) через 1, 3 и 6 месяцев ($\tau = 30, 90, 180$ суток) пребывания в воде. По этим данным для каждой композиции удалось получить (с приемлемой ошибкой) аналитические зависимости W от времени τ одного и того же экспоненциального вида (1) и соответствующие уравнения скорости водопоглощения (2). На рис. 1 такие зависимости показаны для состава в центре области эксперимента ($x_i = 0, i=1-5$).

$$W = a \cdot (1 - \exp[-b \cdot \tau]) \quad (1)$$

$$dW/d\tau = a \cdot b \cdot \exp[-b \cdot \tau] \quad (2)$$

Параметр a в моделях (1-2) соответствует максимальному количеству воды, поглощаемой полимерраствором, b – показатель темпа набора воды.

Полученные модели (27 пар кривых) позволяют оценить для 27 составов водопоглощение и его скорость на любой момент времени. В частности, можно прогнозировать W после года пребывания в воде.

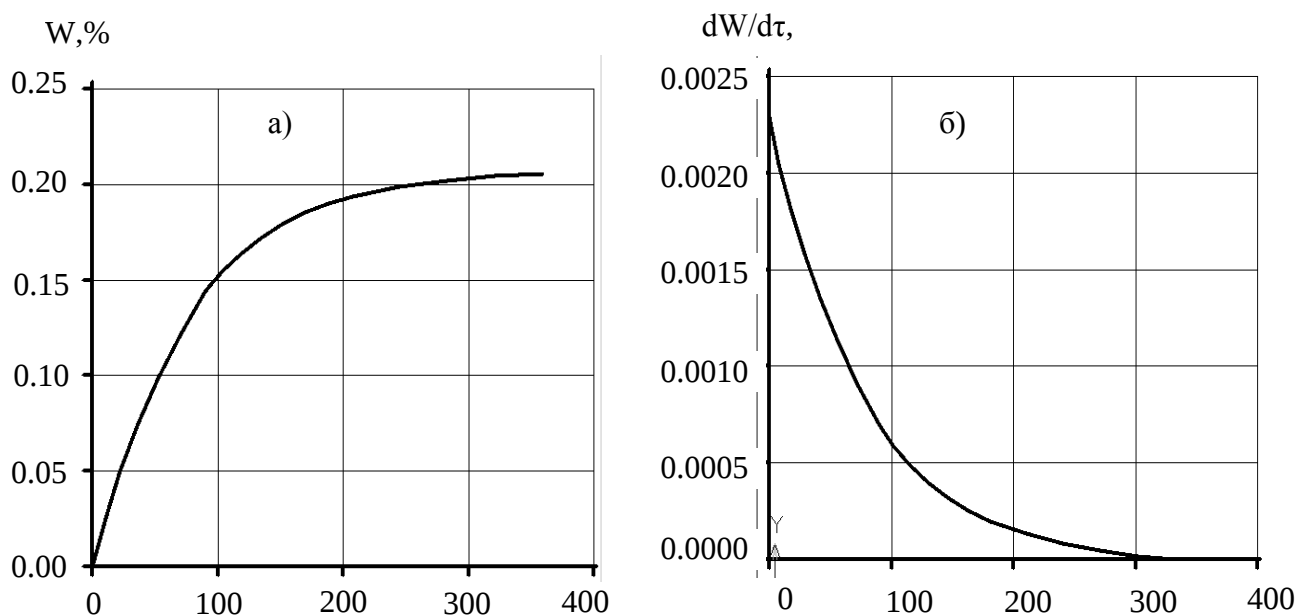


Рис. 1. Кривые водопоглощения (а) и скорости поглощения (б) для центрального состава ($x_i = 0, i=1-5$)

Все 27 кривых водопоглощения укладываются в зону значений, показанную на рис. 2а (при максимальном поглощении a в пределах от 0.2 до 0.6 %). Картину снижения интенсивности водопоглощения по мере набора воды представляет зона на рис. 2б, накрывающая кривые скорости для всех композиций (максимальные, начальные скорости в интервале 0.001-0.005).

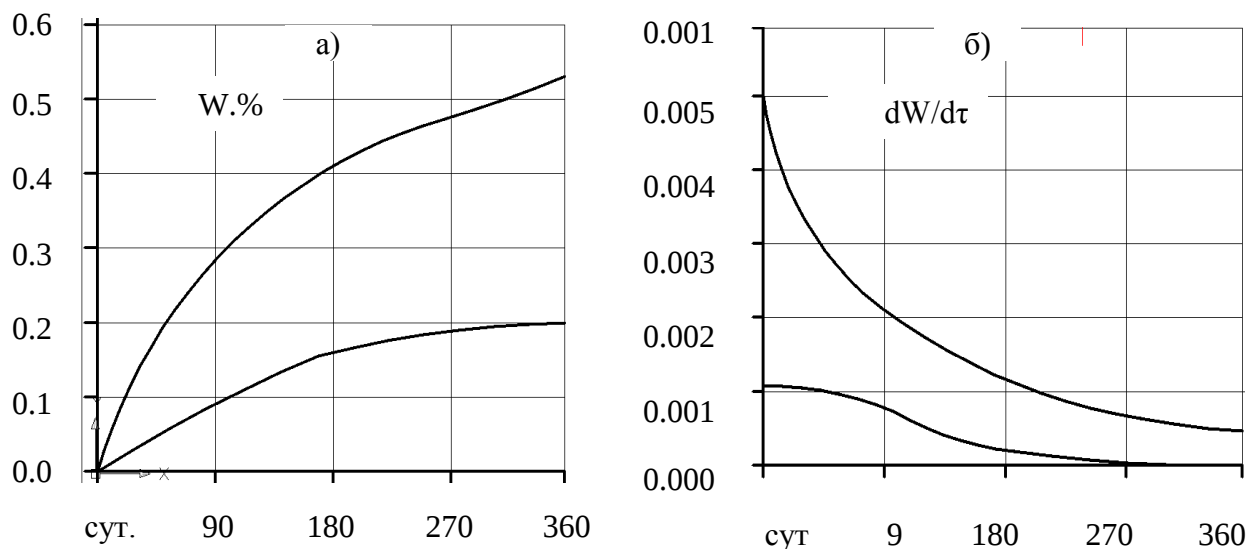


Рис. 2. Изменение количества (а) и скорости набора воды (б)

Сравнительный анализ кривых водопоглощения разных композиций показывает, что наиболее заметное влияние на этот процесс оказывает содержание фурфурола. Причем более низкий уровень водопоглощения при любых сроках экспозиции соответствует средней дозировке.

Следует отметить, что эти данные, показали слабую корреляционную связь W_6 с плотностью ($r = 0.48$).

При анализе ЭС-модели описывающей полное поле [6] водопоглощения в координатах всех пяти параметров состава установлено, что минимальный уровень этого поля $W_{6,\min} = 0.009\%$, при $x_1 = +1$ (максимальное наполнение минеральным каркасом), $x_2 = x_3 = -1$ (минимум наполнителя и минимальная часть в нем цеолита), $x_4 = 1$ (максимальное количество в цеолите крупных зерен), $x_5 = -0.07$ (средняя дозировка фурфурола). Максимум $W_{6,\max} = 0.045\%$ при $x_1 = -1$ (низкое наполнение), $x_2 = +1$ (максимальное содержание наполнителя, мало песка), $x_3 = 0.16$, $x_4 = 0.60$ (средний уровень модификации цеолитом с повышенным содержанием крупных зерен) и $x_5 = +1$ (много фурфурола).

Среди других характеристик определялось нефтепоглощение P модифицированных эпоксидных растворов после 6-ти месячной экспозиции в «легкой» и «тяжелой» нефти (P_L и P_H) согласно плану пятифакторного натурного эксперимента. Получены достаточно низкие значения P_L и P_H при более быстром в среднем на 30% поглощении легкой нефти. Выявлено отсутствие линейной статической связи между уровнями P_L , P_H и соответствующими уровнями водопоглощения.

Значимая отрицательная корреляция обнаружена между поглощением воды и легкой нефти в максимально наполненных композициях, $r\{P_L, W\} = 0.58$). Показанные на рис. 3 кривые нефтепоглощения P_{LH} в зависимости от каждого из нормализованных факторов $|x_i| \leq 1$ в зоне максимума P_{LH} получены с помощью ЭС-модели 2-го порядка, построенной по данным спланированного эксперимента с использованием к-преобразования [7] (в силу близости к нулю минимальных уровней P) для

$$kP_{LN} = \ln[p/(1-p)], \quad (3)$$

$$p = \frac{(P_{LH} - P_{LH,\min})}{(P_{LH,\max} - P_{LH,\min})}. \quad (4)$$

Графики отражают в целом позитивное влияние цеолита, особенно для жестких растворов (со сниженным расходом смолы). В таких композициях, с повышенным наполнением минеральным каркасом, фурфурол существенно снижает поглощение нефти.

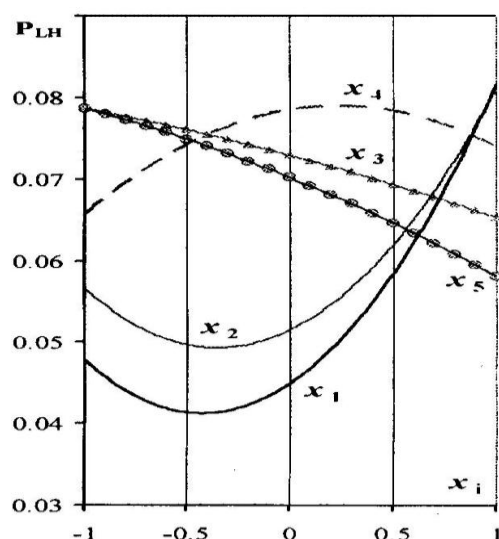


Рис. 3. Однофакторные зависимости нефтепоглощения $P_{ЛН}$ в зависимости от факторов состава в зоне максимальных значений

Выводы:

1. Очевидно, что увеличение доли минерального каркаса ведет к снижению водопоглощения. Подтверждается эффективность органического модификатора – средних дозировок фурфурола. При повышенном наполнении дополнительный положительный эффект может дать смесь крупных и мелких зерен цеолита.
2. Во всем исследованном диапазоне составов эпоксидных композитов водопоглощение (до 0.6%) не превышает значений, характерных для этого класса материалов.
3. Отсутствие линейной статической связи между соответствующими уровнями водо- и нефтепоглощения свидетельствует о том, что одни и те же структуры материала по разному препятствуют массопереносу трех разных жидкостей, таким образом возникает необходимость в вычислительных экспериментах в отдельных рецептурных зонах.

Литература

1. Ляшенко Т.В. Моделирование и анализ влияния минеральных компонентов эпоксидного композита на его водопоглощение / Т.В. Ляшенко, А.Д. Довгань, Ан.А. Гара, А.Б. Шаршунов, И. Подагелис // Мат-лы к межд. сем. «Моделирование и оптимизации композитов» – Одесса: Астропринт, 2005. – С. 5-8.
- 2 Smith J.V. Structural classification of zeolites / J.V. Smith // Mineral. Soc. Am. Spec. Paper. №1 –1963. – P. 281-290.
3. Гара Ан.А. Анализ свойств эпоксидных композиций предназначенных для защиты и ремонта строительных конструкций / Ан.А. Гара // Вісник ОДАБА. – Одеса: Вид-во ОДАБА, 2013. – №49. – С. 26-31.
4. Вознесенский В.А. Анализ полей свойств для доказательства специфической роли тонкомолотого цеолита в эпоксидных композитах / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, А.Д. Довгань, Ан.А. Гара // Вісник ОДАБА. – Одеса: Місто майстрів, 2004. – №15. – С.54-61.
5. Соломатов В.И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с.
6. Ляшенко Т.В. Поля свойств строительных материалов (концепция, анализ, оптимизация) / Т.В. Ляшенко // Автореф. дис. докт. техн. наук. спец. 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» – Одесса, 2003. – 30 с.
7. Вознесенский В.А. Компромиссная многофакторная оптимизация гарантированного качества шлакощелочных вяжущих (максимизация прочности и морозостойкости, минимизация расхода ресурса) / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, А.Д. Довгань // «Современное промышленное и гражданское строительство» т. 3, №1. – Одесса, 2007. – С. 5-15.