УДК 691.175:519.2

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ МНОГОФРАКЦИОННОГО КАРКАСА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Гара Ан.А., *к.т.н.*

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

При проектировании и расчетном анализе сложной системы сооружений, выполненных из железобетонов различного вида, невозможно предусмотреть и регламентировать все эксплуатационные параметры, нагрузки и другие воздействия, изменяющиеся в течение длительного эксплуатационного цикла сооружения [1-2]. Реализации концепции устойчивого развития [3] выдвигает особенные требования по обеспечению стойкости и долговечности бетонов, которые бы позволили сократить выбросы CO_2 от производства цемента, уменьшить нагрузку на исчезающие источники природных заполнителей, смягчить проблему вывоза бетона разрушенных конструкций, снизить расходы на ремонт.

Эффективной технологией повышения срока службы бетонных конструкций является нанесение защитных покрытий из материалов повышенной стойкости [4]. Для этих целей широко используются композиционные материалы на основе модифицированных эпоксидных смол. Основная тенденция промышленности пластмасс в настоящее время заключается не столько в разработке новых полимеров, сколько в модификации известных материалов.

В настоящее время на территории Украины выпускается большой ассортимент модифицированных синтетических смол [5]. Одним из перспективных и эффективных способов пластификации эпоксидных полимеров является модификация их жидкими каучуками. Улучшению эксплуатационных свойств растворов на основе эпоксидной смолы модифицированной низкомолекулярным каучуком может способствовать введение определенных дозировок фурфурола и цеолита (патент Украины №5408).

В эксперименте по пятифакторному плану варьировалось содержание компонентов 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 (диабаза с удельной

поверхностью S = 300 м^2/кг + цеолита) X_2 = 0.6 ± 0.3; доля цеолита в наполнителе (мелкого, S = 300, и крупного, до 0.3 мм) X_3 = 0.15 ± 0.1, доля крупной фракции в цеолите X_4 = 0.25 ± 0.25, дозировка фурфурола (м. ч. на 100 м. ч. смолы) X_5= 7±5.

План позволял построить и проанализировать ЭС-модели второго порядка для свойств полимерраствора в зависимости от пяти факторов состава, нормируемых к $|x_i| \leq 1$.

Прочностные характеристики композитов получены в результате испытаний образцов-призм размером 2x2x8 см после твердения в нормальных условиях. По экспериментальным значениям призменной прочности R_c (МПа) для 27 композиций получена ЭС-модель (1) с 18 значимыми коэффициентами (при ошибке эксперимента 2 МПа и риске 10 %).

$$R_c = 98.8+6.0x_1+ 4.2x_2– 2.2x_4– 5.6x_5– 1.6x_2^2+ 3.8x_3^2– 8.8x_5^2– 2.1\, x_1x_2– 2.2x_1x_3– 1.9x_1x_4+ 2.4x_1x_5– 2.4x_2x_3– 1.4x_2x_4+ 1.7x_2x_5– 1.6x_3x_4+2.5x_3x_5+1.1x_4x_5 \quad (1)$$

Модель описывает полное поле [6] предела призменной прочности, в координатах всех пяти параметров состава. Обобщающие показатели этого поля: максимум $R_{p.max}$ = 118 МПа, при $x_1 = x_2 =+1$ (максимальный объем минерального каркаса с высоким содержанием тонкомолотого наполнителя), $x_3= x_4= –1$ (минимальное содержание в наполнителе цеолита без крупных зерен) и $x_5 \approx –0.3$ (средний уровень модификации фурфуролом); минимум $R_{p.min}$ = 59 МПа ($x_1=x_2= x_3= x_4= –1$ и $x_5=+1$) вдвое ниже. Влияние минерального каркаса особенно проявляется в области пониженной прочности на сжатие, когда уменьшение наполнения с 380 до 180 м.ч. или увеличение доли песка в каркасе с 0.1 до 0.7 приводит к падению прочности на 25-30 МПа.

Предел прочности R_c учитывается при анализе несущей способности относительно массивных конструкций из полимербетонов. Однако эта характеристика механических свойств теряет приоритет, когда полимерные композиты работают в относительно тонких слоях (так они чаще всего и используются, по экономическим причинам) – в защитных, восстановительных, декоративных и других покрытиях, где более важную роль играет прочность на растяжение. Эту характеристику мелкозернистых полимерных композитов в данном исследовании, оценивали по прочности на растяжение при изгибе. Полное поле предела прочности при изгибе R_b (МПа) описывается моделью (2), с 15 значимыми оценками коэффициентов (при ошибке эксперимента 1.2 МПа).

$$R_p = 30.5 - 1.2x_1 - 0.4x_3 - 1.0x_4 - 0.9x_5 + 1.8x_1^2 - 2.2x_2^2 - 1.4x_5^2 - 1.3x_1x_2 - 1.6x_1x_3 - 1.0x_1x_5 - 1.2x_2x_3 - 1.1x_3x_4 + 0.5x_3x_5 + 1.3x_4x_5 \quad (2)$$

На рис. 1 показаны однофакторные кривые $R_b(x_i)$, проходящие через экстремальные точки поля – максимума $R_{b.max}$ = 37 МПа, при $x_1 = x_3 = -1$, $x_2 \approx 0$, $x_4 = -1$, $x_5 = 0.44$, и минимума $R_{b.min}$ = 37 МПа, при $x_1 = 0.86$, $x_2 = x_3 = x_4 = +1$, $x_5 = -1$. Следует отметить, что эти зависимости существенно отличаются от полученных для призменной прочности – и составами, соответствующими экстремумам свойства, и характером влияния соотношений между ингредиентами.

Прежде всего, увеличение доли минерального каркаса в модифицированном эпоксидном композите ведет к уменьшению прочности при изгибе в зонах обоих экстремумов. В области минимума с повышением доли наполнителя и содержания в нем зерен цеолита также наблюдается эффект снижения R_b. Единственный из 5-ти факторов, способствующий увеличению этой механической характеристики – количество фурфурола (в исследуемом диапазоне). Этот модификатор удлиняет период желатинизации и твердения эпоксидных композиций, что должно снижать внутренние напряжения и, как следствие, приводить к росту прочности на растяжение.

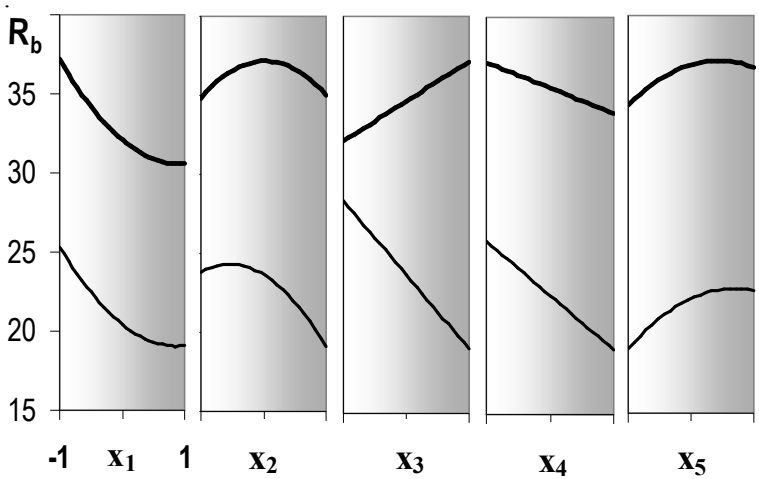


Рис. 1. Зависимости прочности при изгибе от факторов состава в зонах минимума и максимума

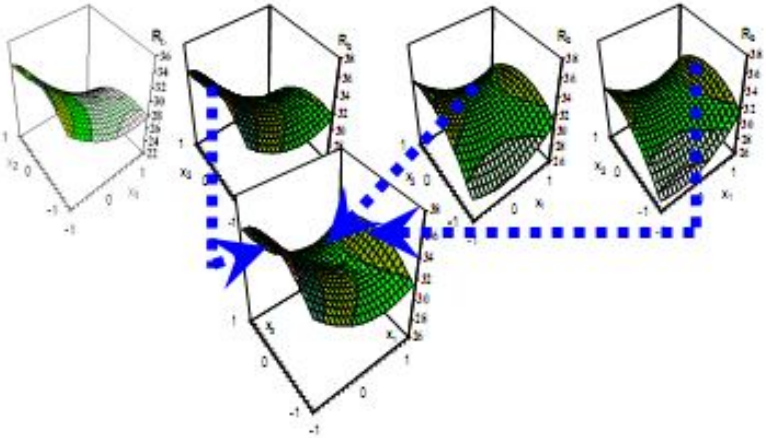
При анализе Rb в локальных рецептурных зонах [7] установлено (Рис 2) установлено что влияние модификаторов на прочность при изгибе существенно зависит от общей доли каркаса и доли в нем наполнителя.

Максимальный уровень R_b = 37.2 МПа наблюдается (рис. 2б) при невысоком наполнении эпоксидной смолы (180:100 м.ч.) каркасом со средним содержанием наполнителя (60%). Это обеспечивается модификацией только тонкодисперсным цеолитом (верхний уровень, 25%) в сочетанием с введением около 10 м.ч. фурфурола. Такая модификация дает превышение на 35% над минимальным R_b (рис. 2а)(при $x_1 = -1$, $x_2 = 0$). По мере увеличения степени наполнения и доли наполнителя эффективность модификации снижается. Прирост R_b (до 47%) при замещении части диабазовых зерен (до 25%) на аналогичные цеолитовые (при оптимальной дозировке фурфурола $x_5 = -0.32\ldots+0.44$, или 3.5-9 м.ч.) оказался полезным для 2/3 возможных составов. Существует и относительно небольшая область (менее 10% составов), где может оказаться полезной замена части мелких зерен цеолита крупными (рис. 2 в). Анализируя область составов с большой долей каркаса (рис. 2 г) можно сделать вывод о том, что в такие композиции для повышения R_b цеолит вводить не следует, однако возможны небольшие добавки фурфурола ($x_5 = -0.52\ldots-0.16$, или 4.5-6.2 м.ч.).

Соотношение между прочностями на сжатие и растяжение – достаточно убедительная характеристика «начальной» дефектности структуры композитов [8, § 7]. Отношение $K_b=R_b/R_p$ также можно считать такой характеристикой (менее чувствительной, но определяемой с меньшими затратами). Поле этого критерия имеет экстремумы $K_{b.min}$ = 0.20, $K_{b.max}$ = 0.45 и чувствительность (относительный прирост) $\delta\{K_b\}$= 125%, что выше, чем у пределов прочности. Основной фактор, снижающий K_b (а следовательно, повышающий начальную дефектность) – увеличение (в исследованных пределах) доли каркаса. Однако, этот эффект может быть компенсирован введением повышенного количества фурфурола (особенно в области $K_{b.max}$).

Одним из критериев качества определенных в соответствии с планом эксперимента – динамический модуль упругости ($E_д$, ГПа). По данным испытаний (прибор УК-14 ПМ) для 27 составов получена ЭС-модель (3), с 13 значимыми коэффициентами (при риске 10 % и ошибке эксперимента 0.27 ГПа).

$$E = 20.36+3.66x_1+0.28x_2+0.25x_3-0.11x_4-0.29x_5-0.35x_5^2+0.35x_1x_2-0.16x_2x_3+0.12x_2x_5+0.32x_3x_4-0.1x_3x_5-0.15x_4x_5 \quad (3)$$



$x_3 = +1,\ x_4 = +1$ $R_b = 28.0 - 2.8x_1 + 1.8x_1^2 - 1.3x_1x_2 - 1.2x_2 - 2.3x_2^2 + 2.7x_5 - 1.4x_5^2 - 1.0x_1x_5$ $x_{5.opt} = 1.00 - 0.38x_1$ $R_b = 29.3 - 3.8x_1 + 2.0x_1^2 - 1.3x_1x_2 - 1.2x_2 - 2.3x_2^2$	$x_3 = +1,\ x_4 = -1$ $R_b = 32.3 - 2.8x_1 + 1.8x_1^2 - 1.3x_1x_2 - 1.2x_2 - 2.3x_2^2 + 0.2x_5 - 1.4x_5^2 - 1.0x_1x_5$ $x_{5.opt} = 0.06 - 0.38x_1$ $R_b = 32.3 - 2.9x_1 + 2.0x_1^2 - 1.3x_1x_2 - 1.2x_2 - 2.3x_2^2$
$x_3 = -1,\ x_4 = +1$ $R_b = 31.0 - 0.4x_1 + 1.8x_1^2 - 1.3x_1x_2 - 1.2x_2 - 2.3x_2^2 + 1.6x_5 - 1.4x_5^2 - 1.0x_1x_5$ $x_{5.opt} = 0.59 - 0.38x_1$ $R_b = 31.5 - 0.2x_1 + 2.0x_1^2 - 1.3x_1x_2 - 1.2x_2 - 2.3x_2^2$	$x_3 = -1,\ x_4 = -1$ $R_b = 30.9 - 0.4x_1 + 1.8x_1^2 - 1.3x_1x_2 - 1.2x_2 - 2.3x_2^2 - 0.9x_5 - 1.4x_5^2 - 1.0x_1x_5$ $x_{5.opt} = 0.34 - 0.38x_1$ $R_b = 31.0 + 0.7x_1 + 2.0x_1^2 - 1.3x_1x_2 - 1.2x_2 - 2.3x_2^2$

Рис 2 Локальные поля прочности R_b при разных условиях модификации

Модель описывает полное поле [7] динамического модуля упругости в координатах всех варьируемых факторов, с максимумом

$E_{д.max}$ = 27.1 ГПа при $x_1=x_2=x_3=x_4=+1$, x5 = – 0.62 (максимальное содержание каркаса с наибольшей долей тонкомолотого наполнителя при максимальном количестве цеолита с максимумом крупной фракции); Ед.min = 15.1 ГПа (на 66 % меньше, $x_1= x_2 = x_3 = -1$ и $x_4 = x_5 = +1$)

Как и следовало ожидать, определяющим фактором для динамического модуля упругости является степень наполнения полимерной матрицы. В то же время за счет других факторов уровень $E_д$ можно корректировать, при необходимости обеспечить компромиссное качество по разным критериям (в частности, по R, уровень которого с увеличением степени наполнения имеет тенденцию к снижению).

Предполагается, что по динамическому модулю упругости можно оценивать прочностные характеристики. Диаграмма рассеивания . на рис. 3а отражает отношения R_c (♦) и R_b (Δ) с $E_д$ по полученным в натурном эксперименте данным для 27 составов из всей исследованной рецептурной области.

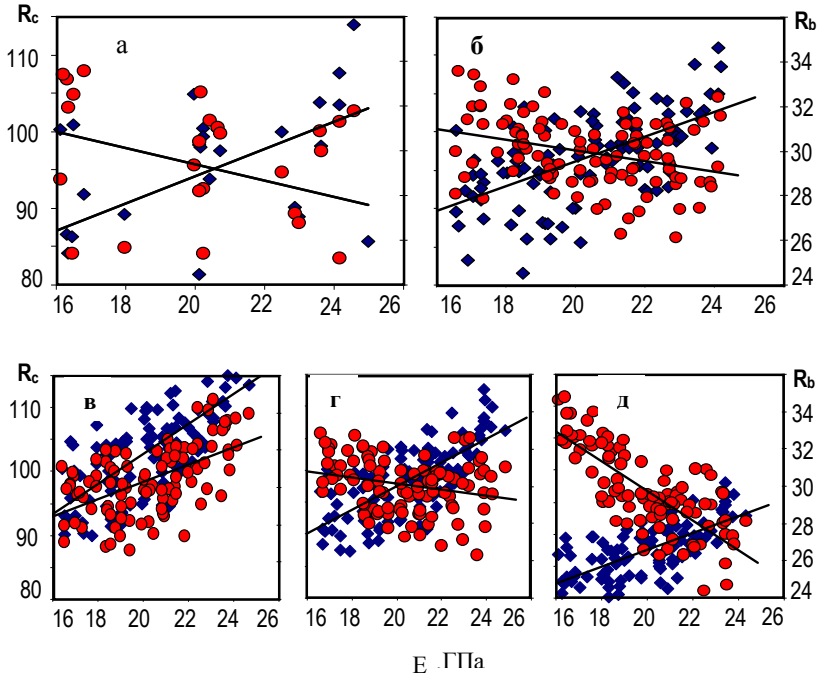


Рис 3. Диаграммы рассеивания прочностей при призменном сжатии R_c (♦) и на растяжение при изгибе R (•) с динамическим модулем упругости $E_Д$.

Парные коэффициенты корреляции $r\{R_b,E_д\} = 0.12$ и $r\{R_c,E_д\} = 0.3$ указывают на отсутствие линейной связи $E_д$ с прочностью или на слабую связь. Однако построенные по этим данным ЭС-модели позволили охарактеризовать разные возможности прогноза R_b и R_c по $E_д$ в разных рецептурных зонах, с помощью вычислительных экспериментов на локальных полях этих свойств. Так, для слабо модифицированных композиций ($x_3 = x_4 = x_5 = -1$)(рис. 3 в) значима положительная корреляция $E_д$ с прочностью R_b, а при повышенных дозировках, фурфурола и цеолита ($x_3 = x_4 = x_5 = +1$) (рис. 3д) связь $E_д$ с R становится существенно отрицательной.

Вывод. Неоднозначность статистической связи между этими свойствами и разная локализация индивидуальных оптимумов указывает на необходимость поиска компромиссных составов для конкретных приложений, с включением дополнительных критериев, связанных с конкретными условиями эксплуатации.

Summary

There were analyzed the strength characteristics of epoxy polymer compositions that were modified by furfural and zeolite. Different local prescription zone are considered and the optimal dosage of the dispersed phase components are defined.

1. Гарибов Р.Б. О прочностном мониторинге железобетонных конструкций эксплуатирующихся в агрессивных средах / Р.Б. Гарибов // Бетон и железобетон. – М.: 2008. – №4. – С. 28-30. 2. Гарибов Р.Б. О прочностном мониторинге железобетонных конструкций эксплуатирующихся в агрессивных средах / Р.Б. Гарибов // Бетон и железобетон. – М.: 2008. – №5. – С. 15-18. 3. Kinsley M. Sustainable development: Prosperity without growth. / M. Kinsley // Rocky Mountain Institute, Snowmass, Colorado, USA. Snowmass, 2009. – P. 6-17. 4. Соломатов В. И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов./ В. И. Соломатов, В. П. Селяев // – М. :Стройиздат, 1987 г – 264 с. 5. Губій М.М. Проектування ремонту й підсилення будівель та споруд із застосуванням сучасних матеріалів і технологій. / М.М Губій, Р.М. Ахмеднабієв // Полтава: Антимченко. – 2007.– 187 с. 6. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В. ЭС-модели в компьютерном строительном материаловедении / Вознесенский В.А. //– Одесса, Астропринт, 2006. – 116 с. 7. Вознесенский В.А. Рецептурно-технологические поля свойств материала в компьютерном строительном материаловедении / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко //– Строительные материалы – 2006, №3– Приложение: Наука № 7 – С. 8-11. 8. Грушко И.М., Ильин А.Г., Рашевский С.Т. Прочность бетонов на растяжение./ И.М. Грушко, А.Г. Ильин, С.Т. Рашевский // – Харьков: изд-во Харьк. университета, 1973. – 155 с.