

ЭПОКСИКАУЧУКОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ, РАБОТАЮЩИЕ В КОНТАКТЕ С ВОДОЙ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ

Гара А.А., к.т.н., ассистент

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

Многие бетонные и железобетонные конструкции в процессе эксплуатации подвергаются воздействию агрессивных сред. Различные минеральные масла, охлаждающие масляные эмульсии, нефть и смеси нефтепродуктов попадая на железобетонные конструкции, пропитывают их, вследствие чего резко сокращается срок службы последних [1]. Эффективной технологией повышения срока службы бетонных конструкций является нанесение защитных покрытий на основе эпоксидных смол. Такие материалы нужны и для ремонтно-восстановительных работ, в которых нуждается большинство гидротехнических сооружений, эксплуатируемых на Украине многие десятилетия. При высокой первичной стоимости эпоксидных связующих, их применение оказывается оправданным по суммарным затратам жизненного цикла сооружений, за счет сокращения расходов на ремонт и замену конструкций, ликвидацию последствий отказов, экологические и другие мероприятия. 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.

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 [2].

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 (диабазы с удельной поверхностью $S = 300$ м²/кг + цеолита) $X_2 = 0.6 \pm 0.3$; доля цеолита в наполнителе (мелкого, $S = 300$ м²/кг, 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) $X_5 = 7 \pm 5$.

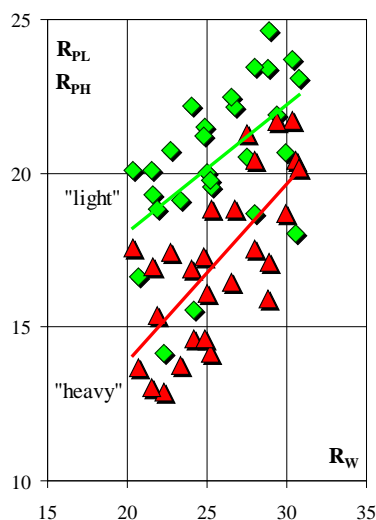


Рис. 1. Диаграммы рассеяния прочности при изгибе после экспозиции в воде (R_W) и двух видах нефти (R_{PL} , R_{PH})

Экспериментальные значения характеристик 27 затвердевших композиций позволили построить нелинейные ЭС-модели, которые описывают поля [3] свойств в координатах состава полимерраствора.

Прочность при изгибе была определена после твердения в нормальных условиях (R) и выдерживания образцов в течение 6 месяцев отдельно в трех средах: воде (R_W), легкой нефти (R_{PL}) и тяжелой нефти (R_{PH}). Экспериментальные значения трех критериев качества материала представлены на диаграмме рассеяния (рис. 1). Прочности R_{PL} и R_{PH} коррелируют с R_W (риск менее 1%). Слабее статистическая линейная связь (с риском более 1%) между R_{PL} и R_{PH} , а гипотезу о корреляции с R можно принять только для R_{PH} .

Эти результаты, а также сравнительный анализ описанных ЭС-моделями полей R, R_W , R_{PL} и R_{PH} в координатах состава указывают на то, что композиции, обеспечивающие лучшие уровни одних критериев прочности, могут не удовлетворять требованиям по другим, и может оказаться необходимым поиск компромисса. Рассчитанные по моделям лучшие и худшие уровни прочности после воздействия разных сред соответствуют разным уровням наполнения, разным составам дисперсной фазы и дозировкам фурфурола:

$$R_{\max} = 36.4 \text{ (при } x_1 = x_4 = -1, x_2 = 0, x_3 = x_5 = +1),$$

$$R_{\min} = 23.1 \text{ (} x_1 = 0.8, x_2 = x_3 = x_4 = +1, x_5 = -1)$$

$$R_{W.\max} = 33.1 \text{ (} x_1 = x_2 = x_3 = +1, x_4 = -1, x_5 = -0.3),$$

$$R_{W.\min} = 17.3 \text{ (} x_1 = -0.1, x_2 = x_3 = x_5 = -1, x_4 = +1),$$

$$R_{PL.\max} = 25.3 \text{ (} x_1 = -1, x_2 = x_4 = +1, x_3 = -0.7, x_5 = 0.9),$$

$$R_{PL.\min} = 14.7 \text{ (} x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = -1),$$

$$R_{PH.\max} = 22.9 \text{ (} x_1 = x_4 = -1, x_2 = 0.4, x_3 = x_5 = +1),$$

$$R_{PH.\min} = 10.9 \text{ (} x_1 = -0.2, x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = -1).$$

Анализ однофакторных локальных полей в зонах экстремумов (рис. 2) выявил противоречивое влияние соотношения компонентов на эти эксплуатационные свойства. Так:

- роль фурфурола позитивна (все минимумы при низких дозировках, $x_5 = -1$), однако, полезная для работы с нефтью максимальная дозировка может снизить прочность в воде, где лучше средние дозировки;

- влияние содержания минерального каркаса (x_1) на прочность в 4-х средах соответствует разным участкам обобщенной кривой «степень наполнения – прочность» для наполненных полимерных систем – минимуму в середине исследованного диапазона x_1 для R_W и R_{PH} , падению R и R_{PL} высоконаполненных композитов, участку подъема в зоне минимальных значений R_{PL} ; можно отметить, что для высоконаполненных композиций работа в воде не приводит к снижению прочности при изгибе;

- увеличение доли наполнителя в каркасе (x_2) с разной интенсивностью повышает прочность при изгибе в воде, легкой и тяжелой нефти, но может снижать прочность в нормальных условиях;

- подтверждая необходимость компромисса, положительное в целом влияние цеолита на прочность в адсорбционно-активных средах оказывается неоднозначным в составах повышенной прочности, а в зоне максимума R_{PL} может быть оправдано добавление крупных зерен.

Изменения в сложной фазовой структуре материала (в многофракционной минеральной дисперсной фазе, в конфигурации и структуре межзеренных слоев, включающих граничные слои наполнитель-полимер) при переходе от составов в зоне минимума к зонам максимума, через центральные зоны области рецептурного поля,

находят выражение в изменениях эффектов факторов, с разной интенсивностью. Так скачок между зависимостями $R_W(x_1)$ в зоне минимума и центре эксперимента (рис. 2) почти в 3 раза выше (при низком наполнении), чем от центра к зоне максимума. Это указывает на то, что для структур, обеспечивающих повышенные уровни R_W , связь влияния степени наполнения с соотношением компонентов каркаса и матрицы становится менее заметной. И наоборот, в 2.5 раза больший скачок между кривыми $R_W(x_5)$ наблюдается при переходе от средних составов в зону максимума, указывая на повышенную чувствительность влияния фурфурола к соотношениям в дисперсной системе.

Для поиска приемлемых, оптимальных и компромиссных составов полимеррастворов, предназначенных для работы в контакте со смесями воды и нефтепродуктов, используются ЭС-модели полей прочности при изгибе в нормальных условиях, после экспозиции в воде, легкой нефти, тяжелой нефти. С помощью метода Монте-Карло осуществляется итерационное случайное сканирование полей свойств [3-4] (включая, критерий ресурсосбережения).

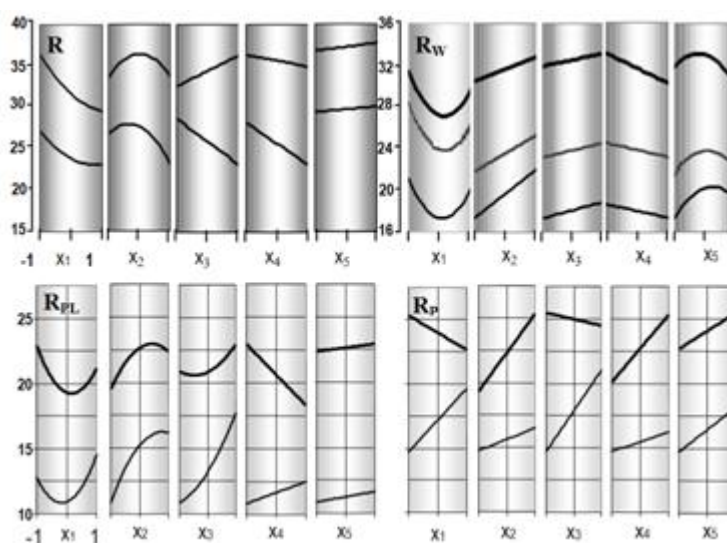


Рис. 2. Влияние факторов состава на прочность при изгибе после экспозиции в разных средах (в зонах минимума и максимума и в центре эксперимента для R_W).

Решен ряд оптимизационных задач, в которых, с учетом типовых характеристик ремонтных полимеррастворов, заданы следующие требования: $R(\mathbf{x}) \geq 25$, $R_W(\mathbf{x})$, $R_{PL}(\mathbf{x})$, $R_{PH}(\mathbf{x}) \geq 20$ МПа. Технологическое ограничение – по эффективной вязкости $150 \leq \eta(\mathbf{x}) \leq 500$ Па·с (при скорости сдвига 1 с^{-1}), которая существенно обусловлена расходом смолы (г/кг) – «критерием ресурсосбережения» $E(x_1, x_5)$, определяемым степенью наполнения и количеством фурфурола. Результатом является состав «С» (табл. 1), обеспечивающий сохранение необходимой прочности защитного раствора после длительных воздействий смесей воды с нефтепродуктами. Этот состав применен при капитальном ремонте железнодорожного переездного настила (ст. Правенишкес). Приведенный в табл. 1 состав «В» – результат поиска компромисса между максимумами прочности в легкой и тяжелой нефти и минимумом смолы, т.е., при трех критериях оптимальности R_{PL} , R_{PH} , и E . Композиции для ремонта и защиты конструкций, кон-тактирующих с водой, определялись с учетом ограничений по проч-ности при изгибе ($R \geq 25$, $R_W \geq 25$ МПа) и коэффициенту водо-стойкости ($K_W \geq 0.95$). Получены составы ремонтно-защитной пасты «D» (композиция пониженной вязкости без песка) и полимерраствора «E» (сниженной полимероемкости) для заделки крупных дефектов (табл. 1, уровни контролируемых кри-териев: $R_c > 95$ МПа, $E_D > 20$ ГПа, $W = 0.3\%$).

Оптимальные композиции

Таблица 1

| | «А» | «В» | «С» | «D» | «Е» |
|----------------------|-------|------|------|------|------|
| Наполнитель + песок | 180 | 200 | 240 | 270 | 370 |
| Доля наполнителя | 0.85 | 0.8 | 0.75 | 1 | 0.8 |
| Доля Ц в наполнителе | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.12 | 0.11 |
| Доля крупного в Ц | | | | | 0.1 |
| Дозировка Ф | 10 | 12 | 12 | 10 | 12 |
| R | 34.3 | 33.2 | 32 | 27.2 | 28.3 |
| R _{нв} | 30.6 | 27.1 | 24.4 | 26.1 | 26.8 |
| R _{рл} | 22.0 | 21.4 | 20.8 | | |
| R _{рн} | 22.5 | 21.7 | 20.1 | | |
| E | 324.7 | 303 | 270 | 250 | 200 |

Использование этих композиций предусмотрено проектом защитно-восстановительных работ в зоне подпорных стен древнего городища в заповеднике «Херсонес Таврический».

Заключение. Методом итерационного случайного сканирования полей свойств в координатах состава определены рациональные (оптимальные и компромиссно оптимальные) соотношения компонентов для защитно-ремонтных композиций, удовлетворяющих разным условиям эксплуатации.

SUMMARY

The filled epoxy compositions modified with furfural and zeolite are optimized so that the material would retain bending strength under action of water and oil. Resources saving and compromise solutions are obtained. To find optimal compositions iterative random scanning of the fields of material properties in five coordinates of mix proportions is carried out.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А. А., Казаков А. С. Выносливость железобетонных элементов, пропитанных нефтепродуктами // Бетон и железобетон. – М.: 2006. -№6. С. – 19–22.
2. Наповнена полімерна композиція: Україна С04В2614/ Т. В. Ляшенко, О. Д. Довгань, Н. Д. Пукас, А. Б. Шаршунов. – №5408 Заявл. 18.05.2004, Опубл.15.03.2005, Бюл. №3.
3. Вознесенский В. А., Ляшенко Т. В., ЭС-модели в компьютерном строительном материаловедении. – Одесса: Астропринт, 2006. – 116 с.
4. Вознесенский В. А., Ляшенко Т.В., Довгань А.Д., Гара А.А., Анализ полей свойств для доказательства специфической роли тонкомолотого цеолита в эпоксидных композитах. // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса, 2004. – №15. – С. 54-61.