

**АНАЛИЗ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ,
ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ЗАЩИТЫ И РЕМОНТА
СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ**

Гара Ан.А., к.т.н.

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 нефтепродукты попадая на железобетонные конструкции, пропитывают их, вследствие чего резко сокращается срок службы последних [1,2]. Эффективной технологией повышения срока службы бетонных конструкций является нанесение защитных покрытий на основе эпоксидных смол. 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. Актуальны разработки наполненных модифицированных эпоксидных композиций, предназначенных для эксплуатации в агрессивных средах.

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 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 (диабаз 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) $X_5 = 7 \pm 5$.

Экспериментальные значения характеристик 27 затвердевших композиций позволили построить нелинейные ЭС-модели (1-4), описыва-

ющие поля прочности на растяжение при изгибе в координатах состава полимерраствора. Прочность при изгибе полимеррастворов определена после выдерживания образцов в течение 6 месяцев отдельно в четырех средах: воде (R_W), легкой нефти (R_{PL}) тяжелой нефти (R_{PH}) и в нормальных условиях (R).

$$R = 30.5 - 1.2x_1 - 0.4x_3 - 1.0x_4 - 0.9x_5 + 1.8x_1^2 - 2.0x_2^2 - 1.4x_5^2 - 1.3x_1x_2 - 1.6x_1x_3 - 1.0x_1x_5 - 1.2x_2x_3 - 1.1x_3x_4 + 0.5x_3x_5 + 1.3x_4x_5 \quad (1)$$

$$R_W = 23.8 + 0.7x_1 + 2.0x_2 + 0.7x_3 + 0.7x_4 + 5.1x_1^2 - 2.3x_5^2 - 0.6x_1x_5 - 0.7x_2x_3 - 1.1x_3x_4 + 0.6x_4x_5 \quad (2)$$

$$R_{PL} = 20.4 + 1.2x_2 + 0.6x_3 + 0.5x_4 - 0.7x_1x_2 - 0.6x_1x_3 - 0.5x_1x_4 - 0.7x_1x_5 + 1.0x_2x_4 - 0.8x_3x_4 - 1.1x_3x_5 \quad (3)$$

$$R_{PH} = 15.8 + 1.5x_2 + 0.4x_3 - 0.9x_4 + 0.3x_5 + 2.7x_1^2 - 1.7x_2^2 + 1.1x_3^2 - 0.6x_1x_3 - 0.3x_1x_5 - 1.2x_2x_3 - 0.6x_2x_4 + 0.6x_2x_5 - 1.1x_3x_4 - 0.6x_3x_5 \quad (4)$$

Следует отметить что уровни R_W , R_{PL} и R_{PH} оказались статистически не связаны с соответствующими характеристиками адсорбции [3] (лишь для композиций, близким к пастам можно допустить отрицательную корреляцию прочности и нефтепоглощения, усредненных по двум видам нефти).

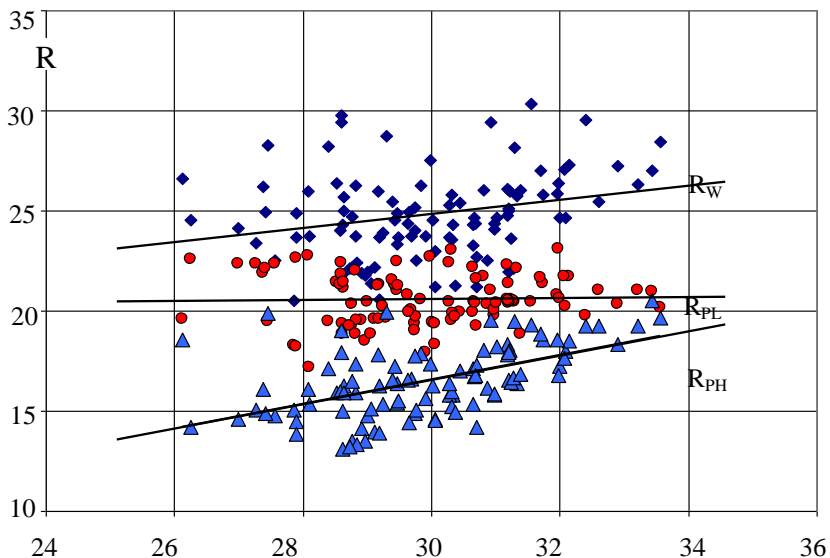
Прочности R_{PL} и R_{PH} коррелируют с R_W (риск менее 1%). Слабее статистическая линейная связь (с риском более 1%) между R_{PL} и R_{PH} , а гипотезу о корреляции с R можно принять только для R_{PH} .

Оценки R , R_W , R_{PL} , R_{PH} в вычислительном эксперименте, для 100 составов, генерированных в полной области исследуемых рецептур, в основном подтверждают такой характер связей между этими критериями (рис 1а). Однако вычислительные эксперименты в локальных рецептурных зонах показали, в частности, что если для «жестких растворов» ($x_1 = 1$, $x_2 = -1$; рис 1б) увеличение R_W сопровождается увеличением и R_{PL} , и R_{PH} , то в «подвижных пастах» ($x_1 = -1$, $x_2 = 1$; рис 1 в) повышению R_W сопутствует существенное снижение прочности в тяжелой нефти.

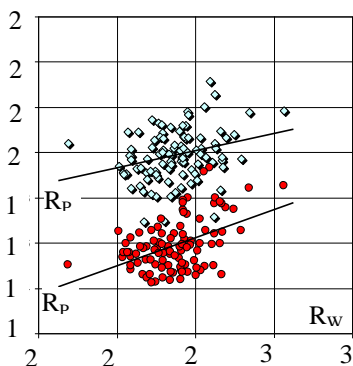
Эти результаты, а также сравнительный анализ описанных ЭС-моделями полей R , R_W , R_{PL} и R_{PH} в координатах состава указывают на то, что композиции, обеспечивающие лучшие уровни одних критериев

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 фурфуrolа:

а)



б) $x_1 = 1, x_2 = -1$



в) $x_1 = -1, x_2 = 1$

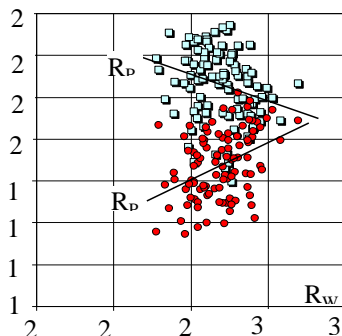


Рис.1 Диаграммы рассеивания прочностей на растяжения при изгибе (а – во всей области исследуемых составов; б, в – в локальных рецептурных зонах)

$$\begin{aligned}
R_{\max} &= 36.4 \text{ (при } x_1 = x_4 = -1, x_2 = 0, x_3 = x_5 = +1), \\
R_{\min} &= 23.1 \text{ (} x_1 = 0.8, x_2 = x_3 = x_4 = +1, x_5 = -1), \\
R_{W.\max} &= 33.1 \text{ (} x_1 = x_2 = x_3 = +1, x_4 = -1, x_5 = -0.3), \\
R_{W.\min} &= 17.3 \text{ (} x_1 = -0.1, x_2 = x_3 = x_5 = -1, x_4 = +1), \\
R_{PL.\max} &= 25.3 \text{ (} x_1 = -1, x_2 = x_4 = +1, x_3 = -0.7, x_5 = 0.9), \\
R_{PL.\min} &= 14.7 \text{ (} x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = -1), \\
R_{PH.\max} &= 22.9 \text{ (} x_1 = x_4 = -1, x_2 = 0.4, x_3 = x_5 = +1), \\
R_{PH.\min} &= 10.9 \text{ (} x_1 = -0.2, x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = -1).
\end{aligned}$$

Выводы

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.

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 [4,5] осуществляется итерационное случайное сканирование полей свойств (включая, критерий ресурсосбережения).

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 оптимизации по этому критерию является состав «С» (табл. 1), обеспечивающий сохранение необходимой прочности защитного раствора после длительных воздействий смесей воды с нефтепродуктами. 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 .

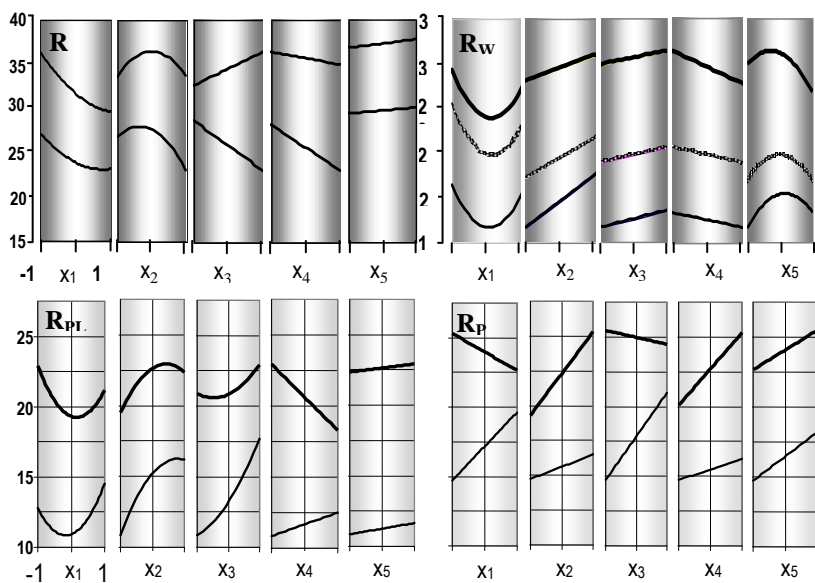


Рис. 2. Влияние факторов состава на прочность при изгибе после экспозиции в разных средах (в зонах минимума и максимума и в центре эксперимента для R_W).

Композиции для ремонта и защиты конструкций, контактирующих с водой, определялись с учетом ограничений по прочности при изгибе ($R \geq 25$, $R_W \geq 25$ МПа) и коэффициенту водостойкости ($K_W \geq 0.95$). Получены составы ремонтно-защитной пасты «D» (композиция пониженной вязкости без песка) и

полимерраствора «Е» (сниженной полимеремкости) для заделки крупных дефектов.

Таблица 1.

Оптимальные композиции

| | «А» | «В» | «С» | «D» | «E» |
|-----------------|------|------|------|------|------|
| X ₁ | 180 | 200 | 240 | 270 | 370 |
| X ₂ | 0.85 | 0.8 | 0.75 | 1 | 0.8 |
| X ₃ | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.12 | 0.11 |
| X ₄ | | | | | 0.1 |
| X ₅ | 10 | 12 | 12 | 10 | 12 |
| R | 34.3 | 33.2 | 32.2 | 27.2 | 28.3 |
| R _w | 30.6 | 27.1 | 24.4 | 26.1 | 26.8 |
| R _{PL} | 22.0 | 21.4 | 20.8 | | |
| R _{PH} | 22.5 | 21.7 | 20.1 | | |
| E | 324. | 303 | 270 | 250 | 200 |

Summary

The number of optimization tasks were resolved using the methods of experimental statistics modeling and iterative scanning property fields with the Monte-Carlo approach. The formulations of epoxy compositions that designed for the protection and repair the building constructions were made.

Литература

1. Соломатов В. И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов./ В. И. Соломатов, В. П. Селяев– М.:Стройиздат, 1987 г – 264 с.
2. Воробьев А. А. Выносливость железобетонных элементов, пропитанных нефтепродуктами/ А. А.Воробьев, А. С. Казаков // Бетон и железобетон. – М.: 2006. -№6. С. – 19–22.
3. Гара А. А. Нефтепоглощение в наполненных композициях на эпоксидной смоле «Макро» // А. А. Гара, Ан. А. Гара, А. А. Гладышук. М-лы 47-го междун. сем. по моделированию и оптимизации композитов МОК'47.– Одесса, Астропринг 2008. – С. 79-80.
4. Вознесенский В.А. ЭС-модели в компьютерном строительном материаловедении./ В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко. – Одесса, Астропринт 2006. – 116с.
5. Вознесенский В.А. Компьютерный поиск составов модифицированного эпоксидного композита для защиты элементов гидромелиоративных сооружений./В.А. Вознесенский, Т.В Ляшенко,А.Д. Довгань, А.Б Шаршунов. Вісник ОДАБА. – Одесса. 2004. Випуск №14. – С.76-82.