

АНАЛИЗ ПОЛЕЙ СВОЙСТВ ДЛЯ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СПЕЦИФИЧЕСКОЙ РОЛИ ТОНКОМОЛОТОГО ЦЕОЛИТА В ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТАХ

Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Довгань А.Д., Гара Ан.А.
(Одесская государственная академия строительства и архитектуры)

В матрице плана ранее выполненного эксперимента часть факторов преобразована так, чтобы оценить влияние цеолита, и как наполнителя, и как минерального модификатора связующего, на комплекс свойств композита.

Введение. Мировое ежегодное производство эпоксидных смол к началу века превысило 1 млн. т. На их основе в различных отраслях техники созданы высокофункциональные композиты, мастики, клеи, лаки и т.п. Актуальны не только создание новых смол и отвердителей, но и модификация выпускаемых смол для рационального применения в конкретных условиях. По патенту Украины №112268 модифицируются диановые смолы, в частности ЭД-20. Этот продукт выпускается как пластифицированная эпоксидная смола «Макро» и используется при ремонте, гидроизоляции и аналогичных строительных работах.

Для повышения прочности и долговечности полимеррастворов на смоле «Макро» предложено дополнительно модифицировать их за счет совместного введения фурфурола и природных цеолитов. У этой группы алюмосиликатов кристаллическая структура образована тетраэдрическими фрагментами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами, в которых находятся молекулы H_2O , катионы щелочных и щелоче-земельных металлов и др. [1]. Цеолиты способны к катионному обмену, являются молекулярными ситами и имеют ряд других ценных свойств, обеспечивающих эффективное применение цеолитосодержащих пород в промышленности.

Условия и основной результат эксперимента. В эксперименте по определению свойств эпоксидного композита варьировались две группы факторов состава [2-4]: «Модификаторы полимерной матрицы» и «Минеральный каркас». В первую группу входили дозировки (на 100 м.ч. смолы «Макро» при постоянном количестве отвердителя): X_1 – органического модификатора, фурфурола (Ф), на

уровнях 5 ± 5 и X_2 – минерального модификатора, цеолита (Ц), в диапазоне 0-16 м.ч. (Сокирнянское месторождение в Закарпатье; 67-70% клиноптилолита; элементарная ячейка – $\text{Na}_6[\text{Si}_6\text{Al}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, приближенная ширина каналов $4.4 \times 7.2 \text{ \AA}$ [1, с. 319]; помол до удельной поверхности $S_{\text{ц}}$ около $300 \text{ м}^2/\text{кг}$). Вторая группа факторов: X_3 – количество песка кварцевого (К) на уровнях $= 175 \pm 125$ и тонкомолотого диабаз в диапазоне 50-90 м.ч., причем $S_{\text{д}} \approx S_{\text{ц}}$.

На образцах $2 \times 2 \times 8$ см определены: пределы прочности полимерраствора через 28 суток твердения, призмной (R_c , МПа) и на растяжение при изгибе (R_b , МПа), водо- и нефтепоглощение по массе (W и P %), а также коэффициенты водо- и нефтестойкости после 180 суток экспозиции (K_w и K_p). По этим данным построен комплекс нелинейных структурированных ЭС-моделей (со значимыми при риске 0.1 коэффициентами), которые описывают поля физико-технических характеристик материала в координатах 4 компонентов полимерраствора. Анализ моделей (однофакторные зависимости в зонах индивидуальных экстремумов, изопараметрический анализ, поиск компромиссных составов [2-4]) выявил активную роль цеолита вместе с фурфуролом. Увеличение содержания цеолита может существенно улучшить вышеуказанные свойства полимерраствора. Однако во многих зонах факторной области положительно влияет на эти характеристики и тонкомолотый дибаз – порошок горной породы полнокристаллической структуры, рекомендуемый как наполнитель в защитно-конструкционные полимеррастворы [5, с. 11].

Трансформация матрицы плана эксперимента. Анализ полей свойств в координатах 4 компонентов полимерраствора позволяет считать правдоподобными две гипотезы:

А – цеолит является специфическим минеральным модификатором, изменяющим в силу своей кристаллической структуры свойства полимерной матрицы,

Б – цеолит является минеральным наполнителем, не отличающимся от диабаз по своему воздействию на полимерную матрицу.

Для дискриминации одной из гипотез матрица близкого к D-оптимальному [5, с. 339] реализованного плана эксперимента (18 составов в табл. 1, столбцы $x_1 \dots x_4$; Ф, Ц, К, Д) была преобразована за счет замены двух переменных другими, связанными с ними функционально. Первая новая переменная $Z_5 = \text{Ц} + \text{Д}$ соответствует общему количеству минерального порошка (МП) в композите. Вторая – $Z_6 = \text{Ц} / (\text{Ц} + \text{Д}) = \text{Ц} / \text{МП}$ характеризует долю гипотетически специфического компонента в минеральном порошке. Нормализация новых факторов стандартна $z_i = [2Z_i - (Z_{i,\text{max}} + Z_{i,\text{min}})] / (Z_{i,\text{max}} - Z_{i,\text{min}})$.

Таблица 1. План эксперимента в исходных (x_1, x_2, x_3, x_4) и преобразованных (x_1, x_2, x_3, x_4) переменных

№	Нормализованные x_i				Натуральные X_i				Полимер- кость E	Натуральные Z_i		Нормализованные z_i		Критерий качества
	x_1	x_2	x_3	x_4	Φ	Ψ	K	D		$\Psi+D$	$\Psi/(\Psi+D)$	z_5	z_6	
1	0	0	0	0	5	8	175	70	266.0	78	0.103	0	-0.154	52.0
2	-1	-1	-1	-1	0	0	50	50	458.7	50	0	0	-1	40.7
3	-1	1	1	1	0	16	300	90	190.8	106	0.151	0	0.245	51.7
4	1	-1	1	1	10	0	300	90	193.1	90	0	0	-1	54.0
5	1	1	-1	1	10	16	50	90	352.1	106	0.151	0	0.245	60.3
6	1	1	1	-1	10	16	300	50	202.4	66	0.242	0	1	40.7
7	0	1	-1	-1	5	16	50	50	418.4	66	0.242	0	1	45.4
8	0	-1	1	-1	5	0	300	50	211.4	50	0	0	-1	50.1
9	0	-1	-1	1	5	0	50	90	380.2	90	0	0	-1	55.3
10	1	0	-1	-1	10	8	50	50	423.7	58	0.138	0	0.138	60.3
11	-1	0	1	-1	0	8	300	50	210.1	58	0.138	0	0.138	43.9
12	-1	0	-1	1	0	8	50	90	375.9	98	0.082	0	-0.327	47.5
13	1	-1	0	-1	10	0	175	50	283.3	50	0	0	-1	54.3
14	-1	1	0	-1	0	16	175	50	278.6	66	0.242	0	1	37.6
15	-1	-1	0	1	0	0	175	90	261.1	90	0	0	-1	52.0
16	1	-1	-1	0	10	0	50	70	403.2	70	0	0	-1	49.4
17	-1	1	-1	0	0	16	50	70	393.7	86	0.186	0	0.535	45.4
18	-1	-1	1	0	0	0	300	70	204.9	70	0	0	-1	50.9
Среднее	-0.11	-0.11	-0.11	-0.11	4.44	7.1	161.1	67.8	306.0	74.9	0.09	0	-0.11	49.53
Max	1	1	1	1	10	16	300	90	458.7	106	0.24	0	1	60.3
Min	-1	-1	-1	-1	0	0	50	50	190.8	50	0	0	-1	37.6

Если окажется, что уровень локального поля j -ого свойства $Y_j(z_5, z_6)$ вдоль оси z_6 остается неизменным (с вероятностью $1-2\alpha$ в доверительном интервале, с учетом ошибки эксперимента $s_e\{Y_j\}$), то гипотеза «А» будет с риском α отвергнута для этого свойства как неправдоподобная.

Новую матрицу плана образуют столбцы x_1, x_3, z_5, z_6 в табл. 1. Нормализованные переменные z_5 и z_6 имеют не три уровня ($-1, 0, +1$), а 11 и 8, что должно ухудшить статистические характеристики новых моделей. Сравнительный анализ дисперсионных D-матриц [7, § III.10] исходного и нового плана показал, в частности, что критерий А-оптимальности, характеризующий среднюю ошибку оценок коэффициентов моделей, возрос в полтора раза; наиболее существенно изменились, естественно, ошибки оценок, связанных с z_5 (b_{55}, b_{56}, b_{36}), что должно учитываться при анализе полей.

Полные и локальные поля свойств эпоксидного композита. В новых координатах построен дополнительный комплекс структурированных ЭС-моделей. Так для R_b получена модель (1) с 12 значимыми коэффициентами ($s_e\{R_b\}=2.02$ МПа, односторонний риск $\alpha=0,1$).

$$R_b = 50.03$$

$$\begin{matrix} +3.64x_1 \pm 0 x_1^2 & -2.36 x_1x_3 \\ -1.42x_3 \pm 0 x_3^2 & \end{matrix} \quad (\text{а})$$

$$\begin{matrix} +2.30z_5 & +3.14z_5^2 & -2.70 z_5z_6 \\ -4.53z_6 & -3.86z_6^2 & \end{matrix} \quad (\text{б})$$

$$\begin{matrix} -1.73x_1z_5 \\ +1.30x_1z_6 \\ \pm 0 x_3 z_5 \\ -3.19x_3z_6 \end{matrix} \quad (\text{в})$$

(1)

Для того, чтобы проанализировать влияние факторов «Минеральный порошок» (блок «б») необходимо зафиксировать уровни фурфурола (x_1) и кварцевого песка (x_3), влияющие на числовые значения оценок в этом блоке через блок «в». Было решено рассматривать влияние цеолита в тех композициях, где Φ и Π дают экстремальное значение того или иного параметра качества (табл. 2).

Анализируется локальное поле предела прочности $R_b(z_5, z_6)$ для составов с большим содержанием фурфурола ($x_1=+1$) при малой дозировке кварцевого песка ($x_3=-1$). Это поле описывается моделью

Таблица 2. Индивидуальные оптимумы

Оптимальные уровни параметров качества композита	Оптимальные уровни нормализованных факторов			
	Фурфурол	Кварцевый песок	Минеральный порошок «цеолит+диабаз»	Доля цеолита в минеральном порошке
$Y_{j,opt}$	x_1	x_3	z_5	z_6
$R_{b,max} = 61.7$ МПа	1	-1	1	-0.35
$K_{w,max} = 1.19$	-1	-1	0.57	1
$K_{p,max} = 1.08(9)$	-0.05	1	0.58	1
$W_{min} = 0.09\%$	0.13	1	1	± 1
$P_{min} = 0.10\%$	0.94	-1	-1	± 1

$$R_b\{x_1=+1, x_3=-1\} = 57.45 + 0.57z_5 + 3.14z_5^2 - 2.70z_5z_6 - 0.03z_6 - 3.86z_6^2. \quad (2)$$

Поверхность поля показана на рис. 1. Однако, роль цеолита в его формировании еще не достаточно очевидна, поскольку она связана с уровнем z_5 (в том числе через большой эффект $2.70z_5z_6$).

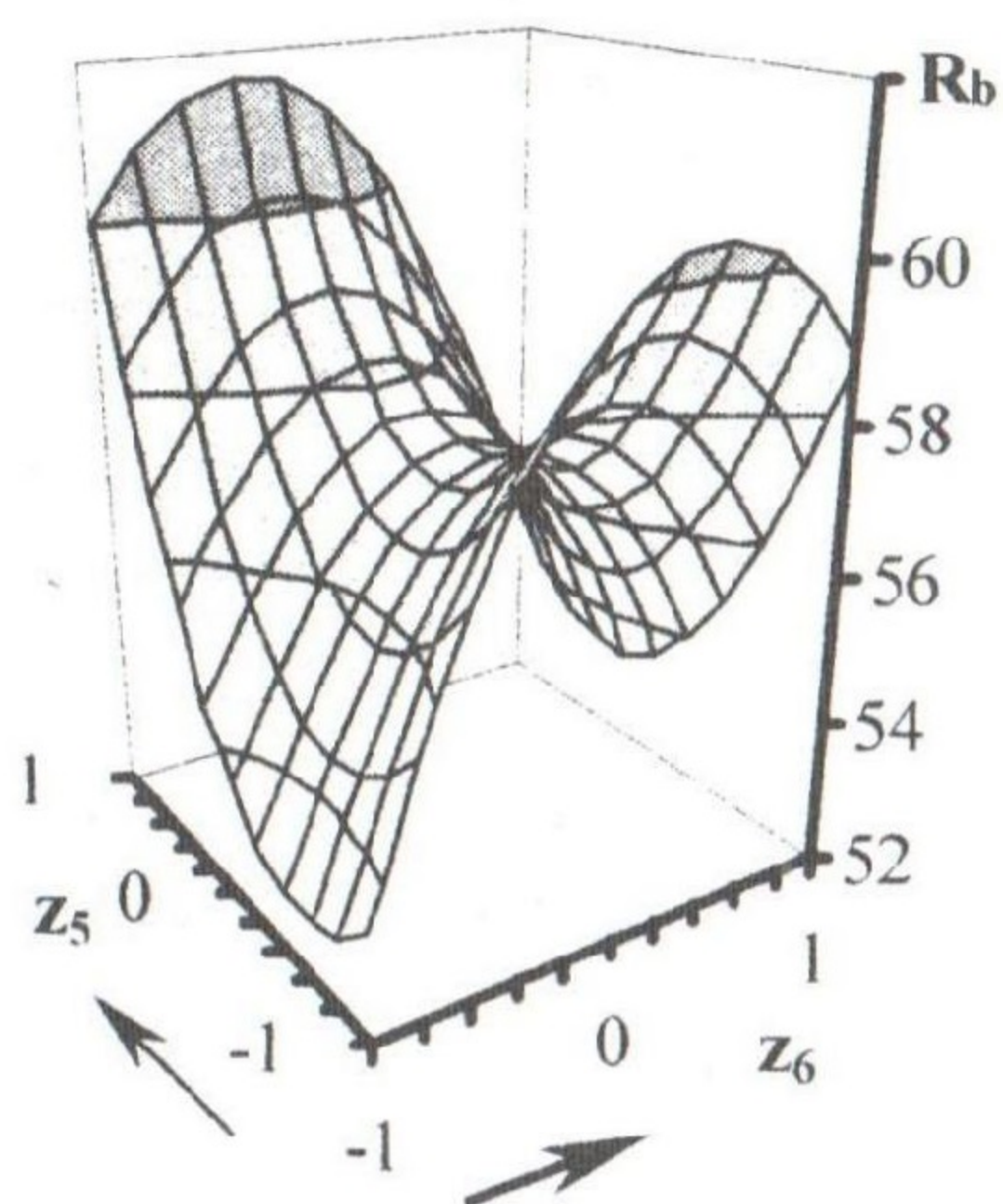


Рис. 1. Поле прочности R_b в координатах «минеральный порошок» (z_5) и доля в нем цеолита (z_6)

Поля относительного изменения свойств эпоксидного композита под влиянием цеолита. Для анализа полей аналогичных (2) целесообразно привлечь методики [8, с.214; 9, с.12; 10, с.49], разработанные для анализа эффективности химических добавок в бетоны.

Методики предусматривают построение моделей свойств эталонных (бездобавочных) композитов $Y_{j,эт}$. Поскольку на нижнем уровне Z_6 в минеральном порошке нет цеолита, такая модель получается из (2) при подстановке $z_6 = -1$.

$$R_{b,эт} = 53.62 + 3.27z_5 + 3.14z_5^2 \quad (3)$$

Отношение поля (2) к «эталонному» полю (3), используется для оценки переменного относительного изменения прочности R_b под влиянием доли цеолита в минеральном порошке. Наиболее удобна процентная оценка в виде

$$\Theta \{Y_J\} = 100 \cdot [(Y_J / Y_{J,эт}) - 1]. \quad (4)$$

Для эталонного композита рациональная функция (4) равна нулю. Вокруг плоскости $\Theta \{Y_J\} = 0$ строятся две поверхности, ограничивающие с риском доверительный коридор, внутри которого любые технологические решения не обоснованы. В первом приближении можно считать, что граничные поверхности это плоскости, отстоящие от $\Theta \{Y_J\} = 0$ на $\pm t_{0.1} \sigma_e \{Y_J\}$. Относительная ошибка σ_e рассчитывается по s_e с учетом среднего уровня свойства в поле (2).

Изменение R_b композита (с повышенным содержанием Φ и малым песком – см. табл. 2) под влиянием цеолита показано на рис. 2. Доверительный коридор полушириной $t_{0.1} \sigma_e \{R_b\} = 1.282 \cdot (2.03/57.15) \cdot 100 = 4.6\%$ на поверхности $\Theta \{R_b\}$ не закрашен.

Достоверный положительный эффект достигается при повышенном содержании цеолита в минеральном порошке, Ц/МП ≥ 0.05 ($z_6 \geq -0.6$), если самого минерального порошка не более 80 м.ч. ($z_5 \leq 0$). Однако при высоком уровне содержания минерального порошка, $z_5 \geq 0.8$, с большой долей цеолита, $z_6 \geq 0.8$, прочность снижается больше чем на 5%.

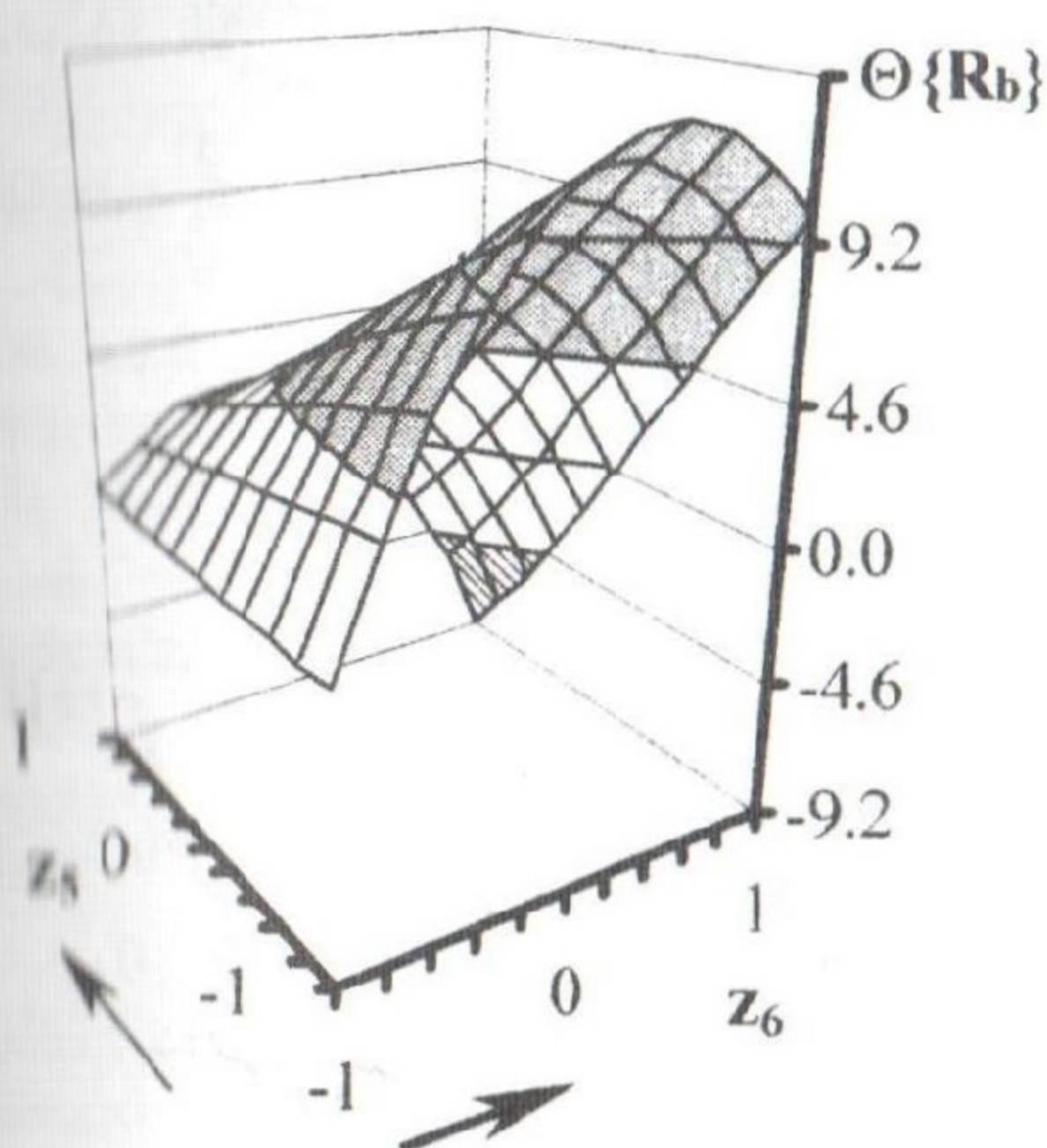


Рис. 2. Поле относительного изменения прочности R_b при введении цеолита в координатах МП (z_5) и Ц/МП (z_6)

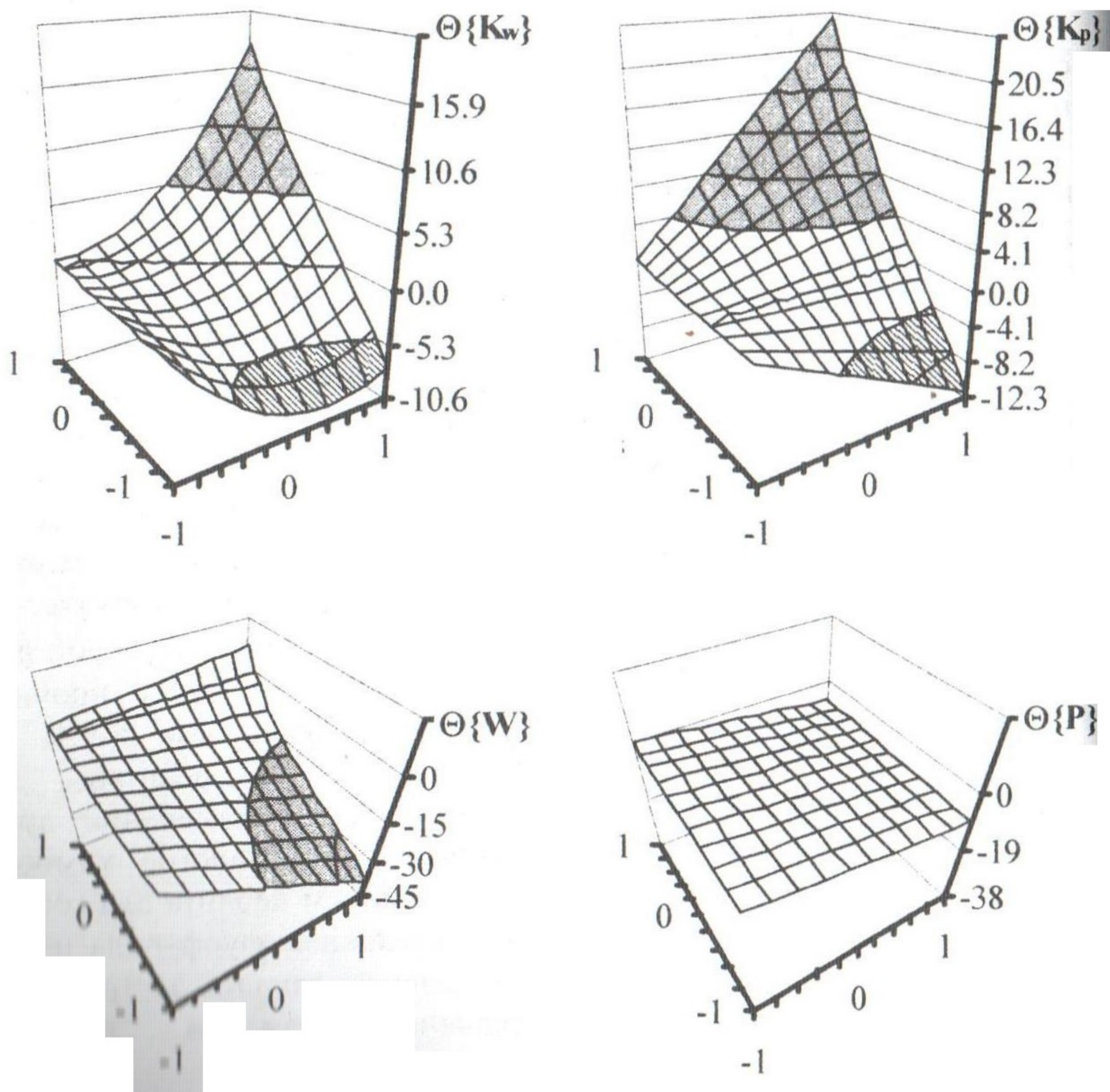
минерального порошка с большой долей цеолита.

На рис. 3 показаны поля относительных изменений других свойств эпоксидного композита под влиянием цеолита для составов с содержанием фурфурола и песка на уровнях, дающих экстремальное значение каждого параметра качества (табл. 2).

Коэффициенты стойкости существенно возрастают при повышенных дозировках

Минимальные уровни сорбции воды и нефти имеют композиты с разным содержанием фурфурола и песка (табл. 2), но тенденция к снижению поглощения воды (W) и нефти (P) при увеличении содержания в минеральном порошке цеолита одинакова (рис. 3), хотя $\Theta\{P\}$ и нельзя признать значимой величиной.

Естественно, что композиты с другим содержанием фурфурола и песка (в частности, в зонах компромиссных решений [2, 4]) будут иметь иную конфигурацию полей $Y(z_5, z_6)$ и иную интенсивность влияния тонкомолотого цеолита, иногда большую, чем на рис. 2 и 3. Несмотря на это, выполненный анализ показал, что гипотезу «Б» следует отклонить и принять для большинства свойств эпоксидного



вещества как правдоподобную гипотезу «А». Таким образом, доказана специфическая роль цеолита как модификатора эпоксидной матрицы.

Выводы. Цеолит можно считать не наполнителем, а специфическим минеральным модификатором эпоксидной матрицы. Непользованная для доказательства этого заключения методика вычислительного эксперимента достаточно универсальна и полезна для решения материаловедческих задач, особенно концептуальных.

Литература

1. Минералогическая энциклопедия. – Л.: Недра, 1985. – 512 с.
2. Компромиссная минимизация полимероемкости и максимизация водо- и нефтестойкости защитного композита / В.А. Вознесенский, А.Д. Довгань, Т.В. Ляшенко, И. Подагелис, А.Б. Шаршунов // Ресурсоенонмі матеріали, конструкції, будівлі та споруди: Зб. наук. пр. – Рівне: Вид-во НУВГП, 2004. – Вип. 11. – С. 11-16.
3. Ляшенко Т.В., Довгань А.Д., Шаршунов А.Б. Изопараметрический анализ на полях свойств модифицированного эпоксидного композита // Вісник ОДАБА. – Одеса, Місто майстрів, 2004. – Вип. 13. – С. 101-107.
4. Компьютерный поиск составов модифицированного эпоксидного композита для защиты элементов гидромелиоративных сооружений / В.А. Вознесенский, А.Д. Довгань, Т.В. Ляшенко, А.Б. Шаршунов // Вісник ОДАБА. – Одеса, Місто майстрів, 2004. – Вип. 14. – С. 76-82.
5. Рекомендации по применению новых типов защитно-конструкционных полимеррастворов для реставрации и консервации памятников и исторических зданий из камня и бетона. – М.: Стройиздат, 1987. – Ч. 2. – 107 с.
6. Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей. Спр. изд./ Под ред. В.В. Налимова. – М.: Металлургия, 1982. – 752 с.
7. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Огарков Б.Л. Численные методы решения строительно-технологических задач на ЭВМ. – К.: Вища школа, 1989. – 327 с.
8. Вознесенский В.А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях. – 2-ое изд. – М.: Финансы и статистика, 1981. – 263 с.
9. Вознесенский В.А. Оптимизация состава многокомпонентных добавок в композиты. – К.: Об-во «Знание» УССР, 1981. – 20 с.
10. Современные методы оптимизации композиционных материалов / В.А. Вознесенский, В.Я. Керш, В.Н. Выровой и др. Под ред. В.А. Вознесенского. – К.: Будівельник, 1983. – 144 с.