

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ И ПРИ РЕМОНТЕ ТЕХНИКИ

Ключевые слова: эпоксидные смолы, дисперсные наполнители, теплопроводность, коэффициент линейного термического расширения, теплостойкость.

Показано влияние большой группы дисперсных наполнителей, таких как карбид кремния, асбест, оксид алюминия, оксид титана, нитрид бора и др. на комплекс теплофизических и механических свойств полимерных материалов применяемых в строительстве и при ремонте различных типов техники.

Keywords: epoxy resin dispersed fillers, thermal conductivity, linear thermal expansion coefficient, heat resistance.

This article shows the influence of a large group of dispersed fillers, such as silicon carbide, asbestos, aluminum oxide, titanium oxide, boron nitride and etc. of the complex thermophysical and mechanical properties of the polymeric materials used by construction and repair of different types technique

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе эпоксидных смол широко используются в различных областях строительной индустрии. В связи с этим, в широких пределах варьируются требования к эксплуатационным показателям эпоксидных ПКМ. Порой предъявляемые к ПКМ требования противоречат друг другу. Так, например, условия эксплуатации материала могут потребовать от ПКМ одновременного наличия таких свойств как высокая прочность, эластичность и термостойкость [1].

Получение ПКМ с требуемыми эксплуатационными характеристиками может быть достигнуто модификацией исходного эпоксидного полимера, в процессе которой происходит целенаправленное регулирование структуры и связанных с ней свойств на различных уровнях структурной организации полимера.

Получение эпоксидных полимерных композитов строительного назначения с заранее заданными свойствами, как правило, связано с применением физико-химических методов модификации: введение твердых нерастворимых наполнителей и заполнителей, поверхностно-активных веществ, инертных пластификаторов и разбавителей [2, 3, 4]. Выбор того или иного модификатора или их комбинации вызывает необходимость выполнения комплекса экспериментальных исследований с целью определения и направленного регулирования свойств разрабатываемого материала и оптимизации его структуры.

Широкие возможности модификации и направленного регулирования эксплуатационных характеристик эпоксидных смол позволяют создавать эффективные высококачественные материалы на их основе с заданными свойствами.

В настоящее время промышленностью предоставляется широкий ассортимент материалов на основе эпоксидных смол: лаки и эмали, клеи, компаунды, грунтовки, шпатлевки, герметики и мастики, защитно-конструкционные полимеррастворы, полимербетоны, конструкционные материалы различного назначения.

Эпоксидные лаки и эмали отличаются высокими защитными свойствами, благодаря чему они широко применяются для противокоррозионной

защиты металлических изделий и конструкций, бетона, деревянных изделий, эксплуатируемых в различных атмосферных условиях, пресной и морской воде, грунте и т.д. Покрытия характеризуются высокой химической стойкостью, твердостью, механической и адгезионной прочностью, за счет чего обеспечивается долговременное защитное действие [5].

Наибольшее применение в производстве эпоксидных лаков и эмалей находят диановые эпоксидные смолы. Лаки и эмали получают путем растворения пленкообразующего (эпоксидной смолы) в органических растворителях (простые эфиры гликолей, ароматические углеводороды, кетоны, спирты). В состав лаков входят добавки, улучшающие розлив (мочевина-формальдегид-ные смолы, кремнийорганические жидкости), отвердители, ускорители твердения (фенолы, фосфорная кислота). В состав эмалей могут также входить наполнители, пигменты, пластификаторы, тиксотропные добавки (бентонит, аэросил). В качестве красителей обычно используют химически стойкие неорганические пигменты – двуокись титана, сажа, окись хрома и др., наполнителями служат тальк, асбест, барит, слюда.

При модификации связующих, применяемых в рецептурах клеев, герметиков и композиционных материалов, используемых при ремонте различных видов техники, основная задача исследователей заключается в повышении теплофизических показателей наполненных полимерных композиций наряду с улучшением или неухудшением остальных эксплуатационных характеристик.

Повышение теплопроводности полимерных композиций с целью интенсификации отвода выделяемого тепла в восстанавливаемых изделиях электротехники, электроники путем применения дисперсных наполнителей рассмотрена в работах [6-8]. Следует отметить, что в этих работах основное внимание уделено не столько влиянию на теплопроводность количества вводимого наполнителя как такового, сколько зависимости уровня теплопроводности от размера, формы частиц сыпучего наполнителя и от характера его взаимодействия с полимерным связующим. Так, в работе [6] исследована зависимость теплопроводности полимерных композиций на основе Висксинта ПК-68 от дисперсного состава

сыпучих наполнителей, таких как порошки карбида кремния и микроалмазов. Выявлено влияние фракционного состава порошков карбида кремния и микроалмазов на теплопроводность композиции и показано, что повышения теплопроводности можно достичь, только используя смесь определенного градиента фракций исследованных наполнителей.

В статье [7] оценено влияние на теплопроводность и коэффициент линейного расширения эпоксидных клеев таких порошкообразных наполнителей, как нитрид бора, мелкодисперсный порошок алюминия со сферическими частицами (АСД-1), мелкодисперсный порошок алюминия с чешуйчатыми частицами и асбест переработанный. По результатам исследования авторы приходят к выводу, что для создания полимерных композиций с высокой теплопроводностью целесообразно применять порошкообразный наполнитель, способный образовывать вытянутые агрегаты, или наполнитель с анизодиаметричными частицами, чешуйками или, что более эффективно, с иглами (например, нитевидные кристаллы). При этом если не ухудшаются другие эксплуатационные характеристики, желательно добиваться образования пространственного «скелета», состоящего из агрегатов, контактирующих между собой частиц.

В работе [8] показано, что увеличение прочности и теплопроводности клеевых соединений может сопровождаться повышением уровня внутренних напряжений и ухудшением водостойкости, что в свою очередь может ухудшить эксплуатационные характеристики конструкций восстановленных с использованием данных клеев. В связи с этим выбор наполнителя для клея следует проводить с учетом тех требований, которые предъявляются к клеевым соединениям в процессе эксплуатации, обратив особое внимание на условия эксплуатации.

Исследования влияния на свойства эпоксидного композиционного материала размерного состава и структуры наполнителя посвящена работа В.А. Зорина и др. [9]. Автором были рассмотрены четыре масштабных уровня структур наполненных полимерных материалов и приведены примеры их структур на разных этапах процесса разрушения.

Способы повышения таких эксплуатационных характеристик клеевых композиций, как теплоустойчивость и адгезионная прочность рассмотрены в работах С.Н. Гладких и Н.И. Бауровой и др. [10, 11]. Испытания конструкционных клеев ЦМК-3 и ЦМК-1, наполненных нитридом бора, диоксидом титана, диатомом, асбестом, показали, что наиболее высокие показатели адгезионной прочности и теплоустойчивости клеевых соединений сплава АМг-6 обеспечиваются в случае нитрида бора марки «С» и асбеста [10].

В работе [11] повысить теплоустойчивость эпоксидного клея пытались путем введения шунгита и различных типов графита (окисленный, силицированный) как новых типов теплоустойчивых наполнителей. Введение 40 мас. ч. шунгита позволило повысить температуру стеклования эпоксидной композиции на 32°C. Присутствие графита в количествах до 30 мас. ч. повышает теплоустойчивость клеевого материала на 13°C, но дальнейшее увеличение содержа-

ния графита приводит к снижению температуры стеклования до уровня температуры стеклования ненаполненного клея.

Влиянию дисперсных наполнителей на триботехнические характеристики эпоксидно-каучуковых композиционных материалов посвящена работа [12]. В качестве наполнителей использовались кварц пылевидный марки КП-3, диоксид титана марки РО-2, молотый карбонат кальция марки Омиакарб-5А, графит литейный скрытокристаллический ГЛС-3, порошок железный, оксид хрома, оксид алюминия и микробарит. Отверждение эпоксидных смол в исследуемых образцах проводили диэтилентриамином (ДЭТА), тетраэтиленпентамином (ТЭПА), моноцианэтилированным диэтилентриамином марки УП-0633М, полиоксипропилентриамином марки Т-403, аминотилфенолом марки УП-583Д и полиоксипропилендиамином Д-230. Авторами установлено, что введение дисперсных наполнителей приводит к снижению стойкости к истиранию эпоксидно-каучуковых полимеров. Величина эффекта зависит от твердости наполнителя, химической природы отвердителя и режима отверждения композиции. Наименьшее снижение стойкости к истиранию имеет место при использовании более твердых наполнителей – микробарита и оксида алюминия и таких отвердителей, как тетраэтиленпентамин, полиоксипропилендиамин и полиоксипропилен-триамин.

Возможность повышения пожаробезопасности термопластичных и каучуковых клеевых композиций путем модификации их наносиликатами показана в работе Волковой Т.С. и др. [13]. Авторами изучены наносиликаты на основе глинистого минерала монтмориллонит: природный Na^+ -монтмориллонитом и монтмориллонитом, модифицированный слоистым наносиликатом и обработанный дистеариндиметиламмоний хлоридом. Исследованиями показано, что введение небольших количеств (2–2,5% (мас.)) наносиликата в композиции на основе полиамида ПА6 и на основе каучука – силоксанового блок-сополимера Лестосил-СМ лестничной структуры существенно улучшает эксплуатационные свойства первых и не ухудшает свойства вторых, обеспечивая при этом повышение пожаробезопасности материалов, выполненных из этих композиций. Авторы полагают, что такой эффект можно объяснить большой удельной поверхностью наносиликатов и активным проникновением в их структуру макромолекул полимеров с образованием интеркалированных нанокомпозитов.

Вопросу изучения вязкости жидкостей, наполненных мелкодисперсными порошками, посвящена работа [14]. Интерес авторов объясняется задачами, стоящими перед создателями композиционных материалов. Необходимое условие успешного применения дисперсно-наполненных полимеров в качестве связующих при производстве армированных волокнами пластиков – наноразмеры частиц наполнителя. Получить волокнистый композиционный материал с высокими эксплуатационными характеристиками можно только при условии хорошей пропитки межволоконного пространства связую-

щим. Расстояния между волокнами (например, в однонаправленных материалах, получаемых методом намотки) обычно порядка одного микрона. Для свободного проникновения в такие промежутки размер частиц в связующем должен быть, по крайней мере, на порядок меньше расстояния между волокнами, т.е. не должен превышать 50–100 нм. Этим требованиям отвечали выбранные авторами наполнители с наноразмерными частицами различной формы (аэросил, технический углеродом и многостенные углеродные нанотрубки), использованные для модификации олигомера ЭД-20. Показано, что нанодисперсные наполнители с частицами шарообразной или чешуйчатой формы в малых концентрациях (аэросил до 1% (мас.), а технический углерод до 2,5% (мас.)) не повышают вязкости композиций на основе эпоксидных олигомеров при 20 °С и скоростях сдвига от 10 до 450 с⁻¹ и не меняют ньютоновский характер течения эпоксидиановых олигомеров. При введении 5% (мас.) аэросила и технического углерода, а также с введением любых концентраций углеродных нанотрубок характер течения композиций меняется на неньютоновский. Энергия активации вязкого течения уменьшается при введении в смолу наполнителей (аэросила и технического углерода) и практически не изменяется с ростом их концентраций в олигомере ЭД-20.

При применении наполненных клеевых материалов при применении ремонтных работ, важно чтобы в течение всего срока эксплуатации восстановленной конструкции полимерные материалы сохраняли свои свойства. Вопросы прогнозирования ресурса клеевых соединений восстановленных с использованием наполненных полимерных материалов рассмотрены в работе [15].

Полученные в данных работах результаты позволили выбрать технологические параметры намотки, получить на основе исследованных композиций однонаправленные композиты, обладающие малой пористостью, и показать, что модифицирование эпоксидиановой смолы ЭД-20 мелкодисперсными наполнителями позволяет увеличить удельную вязкость разрушения (трещиностойкость) этих композитов.

Промышленный выпуск, применение и разработка новых эпоксидных полимеров и композиций на их основе развиваются быстрыми темпами [16]. Одним из недостатков является повышенная горючесть. Основным решением задачи повышения огнестойкости эпоксидных композиций является

использование в их составе высокодисперсного карбида кремния.

В работе [17] разработаны и исследованы свойства эпоксидных композитов с добавлением карбида кремния и показана возможность применения высокодисперсного карбида кремния в качестве добавок, повышающих огнестойкость отвержденных эпоксидных композиций.

Литература

1. А.Г. Воронков, В.П. Ярцев *Эпоксидные полимеррасстворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций : учебное пособие*, Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, Тамбов, 2006– 92 с.
2. http://www.spsss.ru/confer/confer_archive/reports/doclad06/soldatov.php
3. <http://marhdi.mrsu.ru/2011-2/PDF/Erofeeva.pdf>
4. Л.А. Сахарова *Разработка и исследование эпоксидных полимерных покрытий, предназначенных для эксплуатации в агрессивных средах*. Дис. к.х.н., Ярославль, 2005.
5. А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова *Связующие для полимерных композиционных материалов: Учебное пособие для студентов по специальности, «Композиционные наноматериалы»*, Москва, 2010 – 69 с.
6. Е.А. Барзилович, А.Е. Верстаков, В.А. Никулин и др. *Клеи. Герметики. Технологии*, №4, С.20–24 (2013).
7. А.П. Петрова, Я.А. Абелиов, А.В. Зуев *Клеи. Герметики. Технологии*, №8, С.2–4 (2013).
8. А.П. Петрова *Клеи. Герметики. Технологии*, №10, С. 11–13 (2013).
9. В.А. Зорин, Н.И. Баурова, А.М. Шакурова *Клеи. Герметики. Технологии*, №8, С.31-35 (2012).
10. С.Н. Гладких, А.И. Вялов, А.С. Шестаков, Д.В.Шохорова *Клеи. Герметики. Технологии*, №3, С.10–14 (2013).
11. Н.И. Баурова, А.Ю. Сергеев *Клеи. Герметики. Технологии*, №10, С. 40–44 (2013).
12. Ю.С. Кочергин, Т.И. Григоренко *Клеи. Герметики. Технологии*, №12, С. 18–22 (2013).
13. Т.С. Волкова, А.Ю. Исаев, А.П. Петрова, П.Л. Журавлева *Клеи. Герметики. Технологии*, №1, С. 16–20 (2013).
14. Р.А. Корохин, В.И. Солодилов, А.В. Отегов, Ю.А. Горбаткина *Клеи. Герметики. Технологии*, №2, С.2–7 (2013).
15. Г.В. Малышева *Клеи. Герметики. Технологии*, №8, С.31-34 (2013).
16. В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, В.Г. Кочетков, Н.А. Кейбал, В.С. Лифанов, Г.Н. Гаращенко *Разработка и исследование огнестеплозащитных материалов для экстремальных условий эксплуатации*, Москва, 2013. – С. 42-46.
17. В.Ф. Каблов, В.С. Лифанов, М.Я. Логвинова, В.Г. Кочетков *Современные проблемы науки и образования*, 6 (2013)