

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 (мочевино-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 Висконта 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 теплостойкость 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, диасилом, асбестом, показали, что наиболее высокие показатели адгезионной прочности и теплостойкости клеевых соединений сплава АМг-6 обеспечиваются в случае нитрида бора марки «С» и асбеста [10]. В работе [11] повысить теплостойкость эпоксидного клея пытались путем введения шунгита и различных типов графита (окисленный, силицированный) как новых типов теплостойких наполнителей. Введение 40 мас. ч. шунгита позволило повысить температуру стеклования эпоксидной композиции на 32°C. Присутствие графита в количествах до 30 мас. ч. повышает теплостойкость клеевого материала на 13°C, но дальнейшее увеличение содержания 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), тетраэтилен-пентамином (ТЭПА), моноцианэтилированным диэтилентриамином марки УП-0633М, полиоксипропилентриамином марки Т-403, аминотетрагидроксибензолом 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 пожаро-безопасности 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 монтмориллонитм, модифицированный слоистым наносиликатом и обработанный дистеариндиметиламмоний хлоридом. Исследованиями показано, что введение небольших количеств (2-2,5% (мас.)) наносиликата в композиции на основе полиамида ПАб 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 связующим. 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 огнетеплостойкость отвержденных эпоксидных композиций.