

УДК 691.175:519.2

**А. А. ГАРА**

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

**ВЛИЯНИЕ МНОГОФРАКЦИОННОГО КАРКАСА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, РАБОТАЮЩИХ В КОНТАКТЕ С АДсорбЦИОННО-АКТИВНЫМИ СРЕДАМИ**

С помощью экспериментально-статистического моделирования анализируются результаты исследования защитных композиций, предназначенных для работы в адсорбционно-активных средах. По результатам многофакторного эксперимента получены математические модели, описывающие свойства во всей области исследуемых составов. Произведен анализ влияния органического (фурфурол) и минерального (цеолит) модификаторов в различных локальных рецептурных зонах на динамический модуль упругости наполненных эпоксидных полимеррастворов. В результате анализа выявлено неоднозначное влияние компонентов дисперсной системы на динамический модуль упругости. Описано влияние пяти факторов состава на прочность модифицированных полимеррастворов после экспозиции в агрессивной среде-воде. Установлено влияние степени наполнения полимерной матрицы на прочностные характеристики материала. Определены оптимальные границы наполнения и подтверждено положительное влияние фурфурола на прочность эпоксидных композиций.

**эпоксикаучуковая смола, фурфурол, цеолит, экспериментально статистическая модель**

Мировое ежегодное производство эпоксидных смол к началу века превысило 1 млн тонн. На их основе в различных областях техники создано большое количество полимеррастворов с заданным комплексом свойств. Совмещение эпоксидных смол (особенно актуальное при их дефиците) с другими олигомерами и наполнителями позволяет снижать стоимость и улучшать технологические и эксплуатационные свойства таких материалов [1].

Воздействие жидких агрессивных сред вызывает деструкцию полимеррастворов [2]. Одной из наиболее агрессивных жидкостей является вода, самая распространенная из всех традиционных сред, имеющая наименьший размер молекул. Это обуславливает возможность ее проникания в большое количество дефектов структуры и способность к образованию водородных связей с гидроксильными группами отвержденных эпоксидных полимеров, что приводит к существенному снижению физико-механических свойств материала.

При разработке защитных эпоксидных композиций на модифицированной эпоксидной смоле «Макро» установлена возможность улучшения эксплуатационных свойств за счет введения органического (фурфурол) и минерального (цеолит) модификаторов. В частности оценена роль цеолита в снижении водопоглощения, установлено улучшение прочностных характеристик композиций при оптимальном содержании модификаторов [3]. На основе полученных в ОГАСА результатов (патент Украины № 5408) исследований модифицированных эпоксидных композиций [3–5] выполняется серия экспериментальных исследований для защитных композиций, предназначенных для работы в адсорбционно-активных средах. 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  $S = 300$  м<sup>2</sup>/кг + цеолита)  $X_2 = 0,6 \pm 0,3$ ; доля цеолита в наполнителе (мелкого,  $S = 300$ , и крупного, до 0,3 мм)  $X_3 = 0,15 \pm 0,10$ , доля крупной фракции в цеолите  $X_4 = 0,25 \pm 0,25$ , дозировка фурфурола (м. ч. на 100 м. ч. смолы)  $X_5 = 7 \pm 5$ .

План позволял построить и проанализировать ЭС-модели второго порядка для свойств полимер-раствора в зависимости от пяти факторов состава, нормируемых к  $|x_i| \leq 1$ .

Среди критериев качества определенных для 27 составов в соответствии с планом эксперимента призмная прочность ( $R_p$ , МПа), прочность на растяжение при изгибе ( $R_b$ , МПа), полученные по результатам испытаний образцов призм ( $2 \times 2 \times 8$  см) после твердения в нормальных условиях, а также динамический модуль упругости ( $E$ , ГПа). По данным испытаний (прибор УК 14 ПМ) для 27 составов получена экспериментально-статистическая модель (1), с 13 значимыми коэффициентами (при риске 10 % и ошибке эксперимента 0,27 ГПа).

$$E = 20,36 \left\{ \begin{array}{l} +3,66x_1 \pm 0x_1^2 + 0,35x_1x_2 \\ +0,28x_2 \pm 0x_2^2 \text{ (a)} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \pm 0 x_1x_3 \\ \pm 0 x_1x_4 \\ \pm 0 x_1x_5 \\ -0,16x_2x_3 \\ \pm 0 x_2x_4 \\ \pm 0,12x_2x_5 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} +0,25x_3 \pm 0x_3^2 + 0,32x_3x_4 - 0,1x_3x_5 \\ -0,11x_4 \pm 0x_4^2 - 0,15x_4x_5 \\ -0,29x_5 - 0,35 x_5^2 \text{ (b)} \end{array} \right. \text{ (c)} \quad (1)$$

Модель описывает полное поле [6] динамического модуля упругости в координатах всех варьируемых факторов, с максимумом  $E_{max} = 27,1$  ГПа при  $x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = +1$ ,  $x_5 = -0,62$  (максимальное содержание каркаса с наибольшей долей тонкомолотого наполнителя при максимальном количестве цеолита с максимумом крупной фракции);  $E_{min} = 15,1$  ГПа (на 66 % меньше,  $x_1 = x_2 = x_3 = -1$  и  $x_4 = x_5 = +1$ ) влияние каждого фактора на динамический модуль упругости в зоне максимума и минимума представлено на рис. 1.

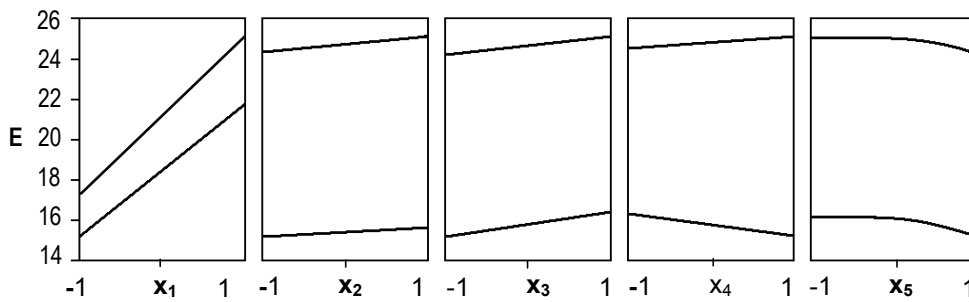


Рисунок 1 – Однофакторные зависимости динамического модуля упругости в зонах минимума и максимума.

Как и следовало ожидать, определяющим фактором для динамического модуля упругости является степень наполнения полимерной матрицы. В то же время за счет других факторов уровень  $E$  можно корректировать, при необходимости обеспечить компромиссное качество по разным критериям (в частности по  $R_b$ , уровень которого с увеличением степени наполнения имеет тенденцию к снижению). И при большом и при малом наполнении (рис. 2а) крупный цеолит способствует увеличению  $E$  (на 10 %) при большой доле цеолита в наполнителе, когда много песка, а наполнителя мало. Цеолит, при максимальной доле в нем крупной фракции, может заметно повысить  $E$  (рис. 2б, в); в высоконаполненных композициях этот эффект тем больше, чем меньше песка; в низко наполненных наоборот. Тенденция сохраняется и при повышенном содержании фурфурола (рис. 2г).

Длительная эксплуатация полимерных композиционных материалов при постоянном или периодическом контакте с агрессивной средой-водой, как правило, приводит к изменению их свойств. Адсорбционно-активные среды, проникая в композит за счет диффузии и молекулярного переноса, снижают прочность межмолекулярных связей, что проявляется в снижении энергии необходимой для разрушения материала [2].

По экспериментальным значениям прочности на растяжение при изгибе после экспозиции в агрессивной среде  $Rb_w$  (время экспозиции 210 суток) для 27 композиций получена структурированная экспериментально-статистическая модель (2) с 11 значимыми коэффициентами (при ошибке эксперимента 2 МПа и риске 10 %).

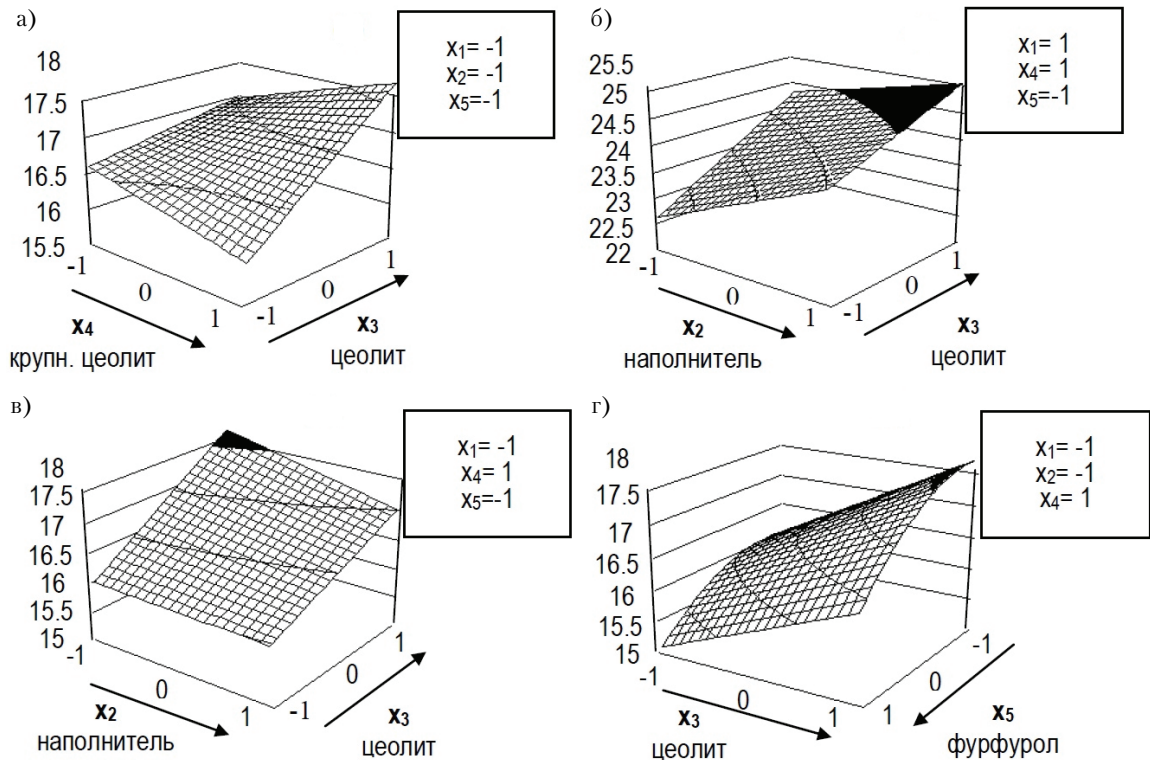


Рисунок 2 – Локальные поля динамического модуля упругости  $E_{д'}$ , ГПа.

$$Rb_w = 23,8 \begin{matrix} + 0,7x_1 + 5,1x_1^2 \pm 0x_1x_2 \\ + 2,0x_2 \pm 0x_2^2 \text{ (a)} \\ \\ + 0,7x_3 \pm 0x_3^2 - 0,6x_3x_4 \pm 0x_3x_5 \\ - 1,7x_4 \pm 0x_4^2 + 0,6x_4x_5 \\ \pm 0x_5 - 2,3x_5^2 \text{ (b)} \end{matrix} \begin{matrix} \pm 0x_1x_3 \\ \pm 0x_1x_4 \\ - 0,6x_1x_5 \\ - 0,7x_2x_3 \\ \pm 0x_2x_4 \\ \pm 0x_2x_5 \text{ (c)} \end{matrix} \quad (2)$$

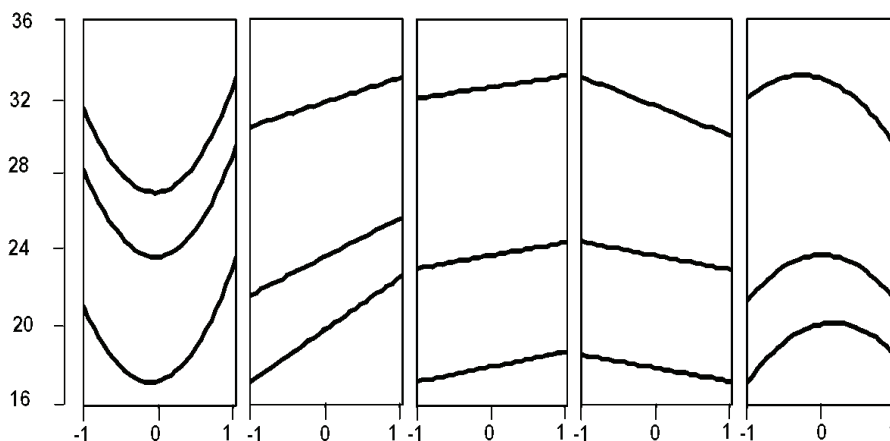
Модель описывает полное поле [6] предела прочности на растяжение при изгибе после экспозиции в агрессивной среде-воде в координатах всех пяти параметров состава. Обобщающие показатели этого поля: максимум  $Rb_{w,max} = 33,1$  МПа, при  $x_1 = x_2 = x_3 = 1$  (максимальный объем каркаса с высоким содержанием тонкомолотого наполнителя и максимумом цеолита),  $x_4 = -1$  (минимальное содержание крупной фракции цеолита); минимум  $Rb_{w,min} = 17,3$  МПа ( $x_1 = -0,1$ ;  $x_2 = x_3 = x_5 = -1$  и  $x_4 = 1$ ).

Влияние каждого фактора на прочность на растяжение при изгибе в водонасыщенном состоянии можно проанализировать по однофакторным кривым, проходящим через экстремальные точки (рис. 3).

Увеличение массовой доли наполнителя (диабазы и цеолита) в минеральном каркасе ведет к росту прочности полимеррастворов. По мере увеличения крупной фракции цеолита, как и следовало ожидать, прочность уменьшается, тем не менее цеолит мелкой фракции оказывает положительный эффект. Оптимальное содержание минерального каркаса с точки зрения прочности водонасыщенных полимерных композиций находится на границах наполнения. Наиболее значительный прирост прочности дает средняя модификация фурафуролом. Этот модификатор удлиняет период желатинизации и твердения, что ведет к увеличению прочности на растяжение в целом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные о динамическом модуле упругости и прочности эпоксидных композитов при изгибе после экспозиции в воде, полученные в результате реализации плана пятифакторного эксперимента,



**Рисунок 3** – Зависимости прочности на растяжение при изгибе водонасыщенного полимерного композита после 210 суток экспозиции в воде.

позволили описать поля свойств этих характеристик в координатах соотношения компонентов экспериментально-статистическими моделями и проанализировать их индивидуальное и совместное влияние на важные свойства защитных покрытий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lyashenko T., Voznesensky V., Dovgan A., Podagelis I. Correlation between bending resistance of epoxy composite specimens maintained in water and in petroleum [Текст] / Т. Lyashenko, V. Voznesensky, A. Dovgan, I. Podagelis. – Brittle Matrix Composites 8 : Proc. 8th Int. Symp. BMC8. – Warsaw: Woodhead Publ. Ltd., ZTUREK, 2006. – P. 459–466.
2. Emmons P. H., Vaysburd A. M., Mcdonald J. E., Czarnecki L. Durability of repair materials: current practice and challenges [Текст] / P. H. Emmons, A. M. Vaysburd, J. E. Mcdonald, L. Czarnecki. – Proct. Int Symp. «Brittle Matrix Composites 6» Warsaw, 2000. – P. 263–274.
3. Ляшенко Т. В., Довгань А. Д., Гара Ан. А., Шаршунов А. Б., Подагелис И. Моделирование и анализ влияния минеральных компонентов эпоксидного композита на его водопоглощение [Текст] / Т. В. Ляшенко, А. Д. Довгань, Ан. А. Гара, А. Б. Шаршунов, И. Подагелис. – Мат-лы 44-го межд. сем. По моделированию и оптимизации композитов МОК'44. – Одесса, Астропринт, 2005. – С. 5–8.
4. Lyashenko T. V., Voznesensky V. A., Novak V. I. Multi-criterion analysis of the influence of composition on the quality of modified epoxy resin polymer concrete [Текст] / Т. V. Lyashenko, V. A. Voznesensky, V. I. Novak. – Polymers in concrete : Proc. 3 Southern African Conf. – Iohanesburg, 1997. – P. 157–166.
5. Вознесенский В. А., Ляшенко Т. В., Довгань А. Д., Гара Ан. А. Анализ полей свойств для доказательства специфической роли тонкомолотого цеолита в эпоксидных композициях [Текст] / В. А. Вознесенский, Т. В. Ляшенко, А. Д. Довгань, Ан. А. Гара. – Вісник ОДАБА. Одеса, 2004. – Вип. 15. – С. 54–61.
6. Вознесенский В. А., Ляшенко Т. В. ЭС-модели в компьютерном строительном материаловедении [Текст] / В. А. Вознесенский, Т. В. Ляшенко. – Одесса, Астропринт, 2006. – 116 с.

Получено 13.11.2012

А. О. ГАРА

#### ВПЛИВ БАГАТОФРАКЦІЙНОГО КАРКАСА НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Одеська державна академія будівництва і архітектури

За допомогою експериментально-статистичного моделювання аналізуються результати дослідження захисних композицій призначених для роботи в адсорбційно-активних середовищах. За результатами багатofакторного експерименту отримані математичні моделі, що описують властивості у всій зоні досліджуваних складів. Зроблено аналіз впливу органічного і мінерального модифікаторів у різних локальних рецептурних зонах на динамічний модуль пружності наповнених епоксидних полімеррозчинів. У результаті аналізу виявлено неоднозначний вплив компонентів дисперсної системи на динамічний модуль пружності. Описано вплив п'яти факторів на міцність модифікованих

полімеррозчинів після експозиції в агресивному середовищі-воді. Установлено вплив ступеня наповнення полімерної матриці на характеристики міцності матеріалу. Визначено оптимальні межі наповнення і підтверджено позитивний вплив фурфуролу на міцність епоксидних композицій.  
**епоксикаучукова смола, фурфурол, цеоліт, експериментально-статистична модель**

ANATOLIY GARA  
THE INFLUENCE OF MULTI-FRACTIONAL FRAME ON MECHANICAL  
PROPERTIES OF MODIFIED EPOXY RUBBER RESINS IN CONTACT WITH  
ADSORPTION-ACTIVE MEDIA

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

The results of the study of protective composition that designed for adsorption – active environments are analyzed using the experimental statistical modeling. According to the results of multivariate experiment we determined mathematical models that describe properties of all variation of composition. Also we analyzed the influence of organic (furfural) and mineral (zeolite) modifier on dynamic modulus of elasticity of filled with epoxy polymer solutions in different local prescription zones. According to the results of research we identified the ambiguous influence of the dispersed system on dynamic modulus of elasticity. The description of influence of five elements of composition on strength of filled with polymer solutions after long term exposition in aggressive environment – water is given. The influence of the degree of filling of polymer matrix on some properties of material was defined. The optimal founds have been determined and the positive influence of furfural on strength of epoxy compositions has been proved.

**epoxy-rubber resin, furfural, zeolite, experimental statistical modeling**

**Гара Анатолій Олександрович** – кандидат технічних наук, доцент кафедри виробництва будівельних виробів і конструкцій Одеської державної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: модифіковані полімеррозчини для захисту та ремонту бетонних конструкцій. Експериментально-статистичне моделювання. Багатокритеріальна оптимізація.

**Гара Анатолій Александрович** – кандидат технических наук, доцент кафедры производства строительных изделий и конструкций Одесской государственной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: модифицированные полимеррастворы для защиты и ремонта бетонных конструкций. Экспериментально-статистическое моделирование. Многокритериальная оптимизация.

**Anatoliy Gara** – PhD (Eng.), associate professor, Production of Building Components and Structures Department, Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: modified polymer composition for protection and repair of concrete structures. Experimental statistical modeling. Multi-criteria optimization.