

ОПТИМИЗАЦИЯ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Полимер композиттеринин составы майда-кукум толуктагыч заттары менен оптимизацияланган.

Оптимизированы составы полимерных композитов с дисперсными наполнителями.

Contents of the polymeric composites with disperse fillers are optimized.

Развитие экспериментально-теоретических основ создания эффективных композиционных материалов на основе полимерных связующих и наполнителей различной удельной поверхности является одной из приоритетных задач современного материаловедения. Программные документы требуют экономного использования материальных ресурсов и на стадии создания композиционных материалов, и на стадии эксплуатации сооружений. На стадии создания таких конструкционных материалов, как полимерные композиты, актуальной проблемой является снижение расхода связующего, а на стадии эксплуатации - увеличение межремонтного периода и обеспечение надежной работы конструкций. Снижение полимероемкости композитов и управление их технологией с учетом вероятностных оценок качества материала, в частности, минимальной прочности и вероятности получения композитов с качеством ниже нормативного уровня имеет особое значение при производстве конструктивных материалов и композитов для объектов, находящихся в сложных условиях эксплуатации. Одним из направлений технического решения этой актуальной задачи является использование наполнителей с оптимальной гранулометрией,

обеспечивающей получение технологических смесей с заданными структурно-реологическими свойствами, а композитов - с заданными механическими и другими эксплуатационными показателями.

Полимерные композиты, применяемые, в частности, в конструкциях предприятий металлургической и нефтехимической промышленности, а также в дорожных и аэродромных покрытиях, работают в сложных условиях эксплуатации - при одновременном воздействии и агрессивных сред, что в ряде случаев приводит к такому изменению свойств материала, когда сооружение переходит в аварийное состояние, требующее капитального ремонта или полной замены конструкций. Надежная работоспособность материалов и конструкций в таких условиях нередко регламентируется не средней, а минимальной прочностью, так как разрушение самого слабого элемента выводит из строя инженерную систему в целом. Для повышения надежности работы конструкционных материалов оптимизацию их свойств целесообразно вести на основе концепции (В.А.Вознесенский, А.А.Абдыкалыков) управления технологией композиционных материалов по максимизации вероятностных показателей прочностных свойств или минимизации вероятности разрушения материалов. Целенаправленное изменение свойств составляющих компонентов и создание оптимальной структуры целесообразно вести, основываясь на полиструктурной теории (В.И. Соломатов), согласно которой композиционные материалы (КМ) представляют собой сложноорганизованные структуры типа «структура в структуре». На любом уровне выделения «структуры в структуре» под оптимальной понимается структура, которая обеспечивает требуемые показатели физико-технических свойств и эксплуатационной надежности композитов более высокого уровня при минимуме материально-энергетических ресурсов на их создание. Структурообразование полимерных КМ происходит не только в результате физико-химических превращений связующего, но и в результате физико-механических явлений взаимодействия отдельных компонентов и целых структур.

Целенаправленное изменение качественных характеристик наполнителей позволяет влиять на структурно-реологические, механические и другие свойства, а также на надежность композитов. Введение дисперсных наполнителей изменяет процессы структурообразования (Ю.С.Липатов, Н.Н.Круглицкий, Ф.Г.Фабуляк, В.М.Хрулев и др.); улучшает физико-механические свойства (Г.М. Бартенев, Н.С. Ениколопов, В.В. Патуроев и др.); в том числе их стабильность в агрессивных средах (Н.А.Мощенский, В.П.Селяев, Р.З.Рахимов, В.И.Харчевников и др.); наполнители релаксируют возникающие при твердении связующего внутренние напряжения и повышает трещиностойкость (П.Г.Комохов, В.Н.Выровой, И.К.Касимов, В.Г.Микульский и др.); технико-экономическая целесообразность оптимизации минералогического и зернового состава наполнителей определяется экономией материальных и энергетических ресурсов.

В основу исследований положена рабочая гипотеза о том, что при введении в состав полимерного связующего оптимального количества наполнителя оптимальной дисперсности можно, сохраняя постоянной технологическую вязкость смеси, направленно изменять не только структурообразование, но и прочностные свойства полимерных композитов, что позволит снижать их полимероемкость.

Эксперименты по определению реологических характеристик гаммы эпоксидных (ЭИС-1, ЭД-20, ЭД-16, Э-41) и полиэфирных (ПН-1, ПН-15) связующих выполнены по симплекс-плану 3-го порядка при варьировании гранулометрии трехфракционной смеси кварцевых и волластонитовых зерен: мелких – W_1 ($S_1=350 \text{ м}^2/\text{кг}$), средних - W_2 ($S_2=150 \text{ м}^2/\text{кг}$) и крупных - W_3 ($S_3=50 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Эффективная вязкость (Па·с) наполненных полимерных композитов определена на вискозиметре «Реотест-2» (Германия) при пяти фиксированных скоростях деформации смеси $\dot{\epsilon}$ —1/3; 1,0; 3, 9, 27 с^{-1} . По результатам экспериментов построено 30 моделей для всех дисперсионных

сред типа (1) (полимерная смола ЭИС-1; соотношение наполнитель: полимер-2,5; $\ddot{\epsilon}=1$) и диаграммы «гранулометрия - эффективная вязкость».

$$\ln=6,08 \omega_1+5,58 \omega_2 +4,60 \omega_3 -0,79 \omega_1 \omega_2 -4,59 \omega_1 \omega_3-1,41 \omega_1 \omega_3 (\omega_1- \omega_3)-3,33 \omega_2 \omega_3. (1)$$

Для всех исследуемых сред выявлена зона пониженной эффективной вязкости; независимо от вида полимерных связующих минимальная эффективная вязкость η_{\min} обеспечивается в бинарной смеси мелкого и крупного и близких к ней тройных смесях. Оптимальная гранулометрия дисперсного наполнителя приводит к изменению внутреннего трения в жидких наполненных композициях, о чем свидетельствует снижение эффективной вязкости при переходе от монодисперсного наполнителя к полимодальным распределениям зерен наполнителя. Из модели (1) следует, что реологические характеристики эпоксидных и полиэфирных композиций зависят не только от количества наполнителя (Н:П), но и от характера распределения его зерен по размерам. При этом минимальная вязкость полимерных композиций не соответствует минимальной удельной поверхности η_{\min} , хотя средняя толщина полимерной пленки на крупных зернах втрое больше, чем в зоне, соответствующей минимальной эффективной вязкости η_{\min} . При переходе от мелких зерен к оптимальной смеси фракций эффективная вязкость снижается в 6...20 раз для всех дисперсионных сред. Экспериментальный характер этой закономерности, по нашему мнению, объясняется проявлением в деформируемой смеси синергизма - стремлением системы к самоорганизации за счет образования новых структурных агрегатов с повышенной устойчивостью - ассоциатов (кластеров) мелких и крупных частиц; часть смолы выделяется как гидродинамическая смазка в экзоассоциативный слой, по которому происходит деформирование смеси; уменьшение в этом слое величины межагрегатных взаимодействий также способствует снижению вязкости композиций.

Увеличение степени наполнения Н:П нелинейно влияет на структурно-реологические характеристики наполненных композиций. С ростом степени наполнения (Н:П) от 0 до 1 при различных скоростях деформирования смеси эффективная вязкость увеличивается в 5...7 раз, что связано с модификацией полимера на границах его раздела с наполнителем, зарождением коагуляционно-тиксотропной структуры и переходом ньютоновского течения в псевдопластическое. Дальнейшее наполнение полимера от Н:П=1 до 2,5 не вызывает заметного увеличения эффективной вязкости. Такая неаддитивная зависимость между Н:П и вязкостью полимерной композиции связана с появлением пространственной полимерной структуры и переходом псевдопластического течения в пластическое. При повышенных концентрациях наполнителя (Н:П=3...4) образуется пространственный каркас, в котором распределены полимеры в виде тонких пленок, что вызывает дальнейший рост эффективной вязкости более чем в 3 раза. Выше предельного наполнения композит теряет сплошность из-за недостатка матричного материала.

Гранулометрический состав наполнителя влияет и на степень разрушения структуры технологической смеси: за счет увеличения скорости ее деформации от $E=1/3$ до 27 с^{-1} максимальная вязкость полимерных композиций падает в 3...5 раз, а минимальная η_{\min} только в 1,2...1,7 раза. Это свидетельствует о повышенной устойчивости структуры наполненных полимерных композиций с оптимальной дисперсностью наполнителя к гидродинамическому разрушению. В вычислительном эксперименте был осуществлен изопараметрический анализ эффективной вязкости при постоянной удельной поверхности наполнителя $S^\circ = \text{const}$. В частности, для $S^\circ = (\text{ЭИС-1})-142 \text{ м}^2/\text{кг}$, соответствующей при $\dot{E}=1 \text{ с}^{-1}$, $\eta_{\min} = 52,5 \text{ Па}\cdot\text{с}$, за счет оптимизации распределения зерен по размерам эффективная вязкость уменьшается с 241 до 52,5 Па·с (в 4,6 раза). Снижение эффективной вязкости в этих условиях обуславливается образованием структурных ассоциатов в зоне бинарной смеси мелкого и крупного наполнителя. Характер изменения

изолиний эффективной вязкости при $\dot{\epsilon}=1\text{с}^{-1}$ для этой группы исследованных полимерных смол сохраняется, хотя количественные оценки минимальной вязкости и соответствующей ей удельной поверхности наполнителя зависят от вида полимерных связующих: $S^\circ(\text{ЭИС-1}) = 142$, $S^\circ(\text{ЭД-20})=148$, $S^\circ(\text{ЭД-16}) = 131$, $S^\circ(\text{Э-41})= 129$, $S^\circ(\text{ПН-1})= 140$, $S^\circ(\text{ПН-15})=144 \text{ м}^2/\text{кг}$. Сравнительный анализ изменения эффективной вязкости в изопараметрических условиях проведен по безразмерному коэффициенту $\acute{\epsilon}$ - отношение логарифмов эффективной вязкости при постоянной удельной поверхности наполнителя $S=\text{const}$ и $\ln \eta_{\min}$. Отклонения от среднего значения $\acute{\epsilon}$ можно считать допустимыми для вывода о качественной инвариантности основных закономерностей влияния многофракционных наполнителей на структурообразование и реологические свойства композитов как неньютоновских жидкостей.

Анализ полученных моделей по эффективности позволил подтвердить один из главных технико-экономических эффектов от оптимизации наполнителей - возможность снижения полимероемкости при постоянной вязкости полимерной композиции. Так, для вязкости композиций $\eta=30 \text{ Па}\cdot\text{с}$ переход от Н:П=1,5 к 2,0 обеспечивает экономию более чем на 70 кг на 1 тонну используемой полимерной смолы; переход от Н:П=1,5 к 2,5 снижает расход полимера на 100-120 кг/т.

При моделировании влияния состава композитов на вероятностные показатели их прочности на изгиб и удельной ударной вязкости использованы два критерия оптимальности $Y_{\alpha i}$: $Y(\alpha_{\text{норм}})$ - минимально допустимые с риском $\alpha=0,05$ значения прочности на изгиб $R_{\text{и}}$ и ударной вязкости a , которые необходимо максимизировать; $\alpha(Y_{\text{норм}})$ - вероятности получения композита с качеством ниже нормативного уровня, которую необходимо минимизировать; такими показателями являлись (исходя из конкретных условий работы КМ) уровни прочности на изгиб $R_{\text{и}}=40 \text{ МПа}$ и $a = 2,0 \text{ кДж/м}^2$. Нижний предел наполнения композита Н:П=1,0 был регламентирован проектным заданием, а верхний Н:П=2,5 обуславливался

тем, что такое наполнение без ухудшения реологических характеристик было достигнуто при исследовании технологических свойств композитов с наполнителями оптимальной дисперсности.

Первому псевдокомпоненту m_1 соответствует состав полимерной композиции на тонкомолотом мелком наполнителе при Н:П=2,5. Второму псевдокомпоненту m_2 отвечает состав при Н:П=2,5 с содержанием 40 % мелкого и 60 % крупного наполнителя; третьему компоненту m_3 соответствует состав при Н:П=1 на тонкомолотом наполнителе. Для описания влияния состава на вероятностные показатели механических свойств КМ принята неполная кубическая модель. Реологические испытания на «Реотест-2» показали, что в точках № 2, 7 и 8 вязкость при $\dot{\epsilon}=1 \text{ с}^{-1}$ постоянна ($\eta=60 \text{ Па}\cdot\text{с}$).

Образцы балочки размером 20x20x80 мм изготавливались в многоместных формах в одинаковых условиях (температура $t=21\pm 1^\circ\text{C}$, формовка без уплотнения); образцы выдерживали в течение 30 суток в нормальных условиях ($W=65\pm 5\%$ и $t=21\pm 1^\circ\text{C}$), после чего определялись фактические размеры образцов и показатели прочности.

Для каждой из 8 точек плана испытывались по 50 образцов, затем определялись минимальные значения прочности $R_{и}$ (d) и α (d) композитов при заданном риске $\alpha=0,05$ и вероятность разрушения α_r при заданной нормативной нагрузке ($R_{и}=40 \text{ МПа}$ и $\alpha=2 \text{ кДж/м}^2$). Анализ проводился по порядковым статистикам. Так, для состава № 1 получена статистика из 50 элементов.

$$R_{и}-(32, 3; 33,4; 33,7; \dots; 47,4; 47,7; 48,3), \text{ МПа.}$$

(2)

По данным эксперимента были построены неполные модели третьей степени для средней прочности $R_{и}$ и минимальной прочности R_{05} ; переход от модели для псевдокомпонентов к прямоугольному треугольнику в натуральных переменных осуществляется методом сетки.

Установлено, что зоны минимума и максимума прочности, оцененные на модели среднего, не всегда совпадают с этими же зонами, оцениваемыми по вероятностным показателям прочностных свойств. Если при переходе от среднего показателя прочности к вероятностному R_{05} зона составов, соответствующих максимальным значениям прочности, сохраняется, то по минимальному происходит перемещение зоны минимума в сторону мелкого наполнителя.

При моделировании влияния рецептурно-технологических и эксплуатационных факторов на вероятность разрушения композита использовано преобразование (6), которое обеспечивает попадание расчетной величины в интервал $0 < \alpha_r < 1$ при любом значении. Аналогично по характеру закономерности получены для изменения вероятностных показателей призмной прочности, а также при исследовании влияния на $R_{и}$ и $R_{пр}$ трехфракционной смеси кварцевого наполнителя (при постоянной Н:П-2,5 для композиции ЭИС=1 по симплекс-плану 3-го порядка).

Реологические испытания показали, что эффективная вязкость, определенная на «Реотест-2», имеет примерно постоянное значение в экспериментальных условиях. Исследованием установлено, что при постоянной технологической вязкости смеси существуют составы эпоксидных композиций, обеспечивающие (Н:П=2...2,3 с содержанием крупного наполнителя до 25 %) повышенную надежность по вероятностным показателям прочностных свойств.

Анализ и оптимизация по вероятностным показателям прочностных свойств эпоксидных композитов на основе ЭИС-1 для конкретных производственных условий показали, что переход от базового состава Н:П=1:1 на мелком наполнителе к Н:П=2...2,3 с содержанием 20...25 % крупного наполнителя, при сохранении заданной технологической вязкости смеси, не только обеспечивает значительную экономию ресурсов (до 170...190 кг на 1 тонну используемой смолы), но и повышает надежность работы конструкций в сложных условиях эксплуатации. В производственных

опытах были определены распределения R_n и $R_{пр}$, а также ударной вязкости α (кДж/м²). Анализ моделей для ударной вязкости показал, что введение в рекомендуемые составы эпоксидных композиций Н:П=2...2,3 оптимального количества 20-25 % крупного наполнителя ($S=65\pm 15$ м²/кг) повышает не только обеспеченность работы материала при статистических нагрузках, но и в условиях ударных воздействий.

На заключительном этапе исследований из множества рецептов, обеспечивающих повышенную надежность прочностных свойств эпоксидных композитов при одновременном снижении расхода полимерных связующих на 30-40 %, были выбраны и рекомендованы составы с оптимальной дисперсностью наполнителя для композиций основного конструктивного слоя бесшовных наливных полов на объектах. Композиция имела следующий состав на 100 массовых частей (м.ч.) эпоксидной смолы ЭИС-1: растворителя Р-4 - 26,6 м.ч., пластификатора ДБФ - 5 м.ч., отвердителя ПЭПА - 12 м.ч., кислотоупорного порошка - 150...180 м.ч. и кварцевого наполнителя $S=50$ м²/кг - 50...80 м.ч., что дало экономический эффект в размере 600 тыс. сом. за счет снижения расхода смолы.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально-теоретическими исследованиями подтверждено, что эффективная вязкость наполненных эпоксидных композиций зависит не только от содержания наполнителя и его удельной поверхности, но и от характера распределения его зерен по размерам. Показано, что при постоянном наполнении Н:П=2,5 и при постоянной удельной поверхности S^0 (ЭИС-1) = 142 м²/кг в эпоксидных композициях на основе ЭИС-1 эффективная вязкость снижается от 241 Па·с до 52 Па·с, или в 4,6 раза только за счет оптимизации распределения частиц наполнителя по размерам.

2. Показано, что минимальная эффективная вязкость при фиксированном наполнении обеспечивается в бинарных смесях мелкого и крупного наполнителя и близких к ней тройных смесях. Применение

наполнителей оптимальной дисперсности при постоянной вязкости позволяет не только снизить расход эпоксидной смолы на 30-35 %, но и повысить устойчивость структуры к гидродинамическому разрушению смеси.

3. Установлены основные закономерности влияния рецептурно-технологических факторов не только на средние прочностные показатели на изгиб и призмную прочность, но и на вероятностные показатели прочностных свойств эпоксидных композитов на основе ЭИС-1. Установлено, что при постоянной технологической вязкости смеси существуют составы, обеспечивающие повышенную надежность эпоксидных композитов по вероятностным показателям прочности при степени наполнения Н:П=2...2,3 с содержанием крупного наполнителя 20-25 % от массы полимерного связующего.

4. Установлена возможность снижения расхода эпоксидной смолы за счет применения наполнителей оптимальной дисперсности при сохранении заданной технологической вязкости смеси и при обеспечении надежности эпоксидных композитов по вероятностным показателям.

Список литературы

1. Абдыкалыков А.А., Альмасри Жихад, Курбанбаев А.Б. Влияние регулятора типа на основные свойства безобжигового материалов //Известия вузов. – 2003. - № 3-4. - С.44-47.
2. Абдыкалыков А.А., Абдраимов Ж., Альмасри Жихад, Курбанбаев А.Б. Оптимизация физико-механических свойств безобжигового пресс-материала //Вестник КазГАСА. - № 1 (11). - Алматы, 2004. - С. 38-45.
3. Молдалиев К., Абдыраимов Ж., Курбанбаев А.Б. Оптимизация физико-механических свойств асфальтобетона //Проблемы строительной отрасли и пути их решения: Сборник научных трудов. - Б.: Технология, 2001. - С. 225-228.

4. Абдыкалыков А.А., Курбанбаев А.Б. Моделирование и оптимизация физико-механических свойств наполненных композиционных материалов //Изв. вузов. – 2003. - № 1, 2. - С. 46-50.
5. Абдыкалыков А.А., Соловьев В.И., Курбанбаев А.Б. Модифицированный бетон для дорожного строительства //Математическое компьютерное моделирование при проектировании и строительства горных дорог: Сборник научных трудов КГУСТА - Б.: Технология, 2001. - С. 30-35.