

**ЧЕРНОВ А. Н., НИЗИНА Т. А., АНДРОНЫЧЕВ Д. О., НИЗИН Д. Р.,
МОРОЗОВ М. А., СВЕТЛИКОВА Н. С., ВАВИЛИН А. Н.
АНАЛИЗ ЭКЗОТЕРМИЧНОСТИ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ
КОМПОЗИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ НАПОЛНЕНИЯ
И ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА МИКРОКАЛЬЦИТА¹**

Аннотация. Приведены результаты исследования влияния различных фракций и степени наполнения микрокальцитом на процесс отверждения эпоксидных композитов. Проанализировано изменение максимальной температуры разогрева и времени ее достижения в зависимости от фракционного состава и массового содержания наполнителя в составе полимерных композитов.

Ключевые слова: эпоксидный композит, экзотермичность, наполнитель, микрокальцит, кинетика твердения.

**CHERNOV A. N., NIZINA T. A., ANDRONYCHEV D. O., NIZIN D. R.,
MOROZOV M. A., SVETLIKOVA N. S., VAVILIN A. N.
HARDENING OF EPOXY COMPOSITES DEPENDING ON THE DEGREE
OF MICROCALCITE FILLING AND FRACTIONAL COMPOSITION:
AN ANALYSIS OF THE PROCESS EXOTHERMICITY**

Abstract. The article provides the test results of the effect of different fractions and the degree of filling with microcalcite on the hardening of epoxy composites. The change in the maximum temperature of heating and the time of its attainment depending on the fractional composition and the mass content of the filler in the composition of polymer composites is analyzed.

Keywords: epoxy composite, exothermicity, filler, microcalcite, hardening kinetics.

Уже несколько десятилетий для защиты строительных конструкций зданий и сооружений применяются полимерные покрытия на основе эпоксидных смол, обладающие высокой стойкостью к воздействию агрессивных факторов [1–4]. Основной стадией технологических процессов получения эпоксидных композитов является их отверждение, осуществляемое с помощью отвердителей – соединений, вызывающих превращение жидких реакционноспособных олигомеров в полимеры. Процесс отверждения эпоксидных смол зависит от типа используемого отвердителя [5; 6]. Аминные отвердители, относящиеся к «холодному типу», не требуют дополнительного разогрева, что упрощает производство работ. Однако происходящая в процессе отверждения реакция взаимодействия смолы с

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-33-01008.

отвердителем, нередко сопровождающаяся выделением значительного количества тепла и нагревом компаунда более 200 °С, может приводить к появлению внутренних дефектов и снижению качества композита [5–7]. Максимальная температур нагрева и время ее достижения зависит от температуры окружающей среды, количества и вида смешиваемых компонентов [8; 9].

Наиболее распространенным способом снижения экзотермии является применение различных наполнителей и наполнителей, в качестве которых используются природные и искусственные волокна, маршалит, слюда, мел, углеродные нанотрубки и т.д. [10–12]. Широкий ассортимент существующих наполнителей позволяет получать различные составы композитов в зависимости от функционального назначения. Одним из наиболее перспективных на сегодняшний день наполнителей для эпоксидных смол является микрокальцит (микромрамор) – минеральный наполнитель, получаемый путем дробления отходов производства белого мрамора. Благодаря высокой степени белизны, постоянству физико-химических характеристик, низкой химической активности и высокой стойкости к ультрафиолетовому излучению микрокальцит широко используется в производстве пластмасс, резин, стекла и строительных материалов.

В рамках проведенного эксперимента в состав эпоксидного двухкомпонентного компаунда марки Этал-27НТ/12НТ производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ» вводился микромрамор 3 различных фракций:

- 1) МКМ1 – крупная фракция (0,5÷1 мм);
- 2) МКМ2 – средняя фракция (0,2÷0,5 мм);
- 3) МКМ3 – мелкая фракция (менее 0,2 мм).

Степень наполнения состава варьировалась от 40 до 80% от уровня предельного наполнения, который менялся в зависимости от используемой фракции наполнителя (табл. 1). В таблице 2 представлен план экспериментального исследования. Были исследованы составы, получаемые как с применением одной, так и двух фракции наполнителя, при обеспечении условия $V_1 + V_2 + V_3 = 1$.

Таблица 1

Уровни варьирования переменных факторов

На 100 мас. ч. эпоксидного связующего					
Массовое содержание наполнителей, % от максимального наполнения			Максимальное содержание наполнителей в смеси, масс.ч.		
-1	0	+1	МКМ1 (V_1)	МКМ2 (V_2)	МКМ3 (V_3)
40 %	60 %	80 %	300	250	200

План эксперимента в кодированных величинах

№ опыта	Значения исследуемых факторов			Степень наполнения (X)
	Доля в смеси наполнителей			
	МКМ1 (V_1)	МКМ2 (V_2)	МКМ3 (V_3)	
1	1	0	0	-1
2	0	1	0	-1
3	0	0	1	-1
4	0,5	0,5	0	-1
5	0,5	0	0,5	-1
6	0	0,5	0,5	-1
7	1	0	0	0
8	0	1	0	0
9	0	0	1	0
10	0,5	0,5	0	0
11	0,5	0	0,5	0
12	0	0,5	0,5	0
13	1	0	0	+1
14	0	1	0	+1
15	0	0	1	+1
16	0,5	0,5	0	+1
17	0,5	0	0,5	+1
18	0	0,5	0,5	+1

На основании полученных данных были построены кинетические кривые изменения температуры эпоксидных составов в процессе отверждения в условиях теплоизолированной системы. На рисунке 1 представлены кинетические кривые для составов, наполненных микрорамором крупной фракции с различной степенью наполнения. Полученные данные свидетельствуют о значительном снижении температуры экзотермической реакции с увеличением доли наполнителя. Максимальное снижение температуры реакции зафиксировано для состава со степенью наполнения 80% и составило 52 °С по сравнению с ненаполненным составом, что соответствует 35% от первоначальной температуры. При этом длительность отверждения увеличилась более, чем в 3 раза. Следует отметить, что скорость нагрева до максимальной температуры также снизилась в 3 раза. Те же параметры для составов с меньшей степенью наполнения изменились в меньшей степени. Таким образом, с увеличением степени наполнения изменения в кинетических характеристиках становятся более интенсивными. Вероятно, частицы наполнителя препятствуют сшиванию молекул полимера, нарушая объемную структуру полимерной матрицы и переводя ее в пленочное состояние.

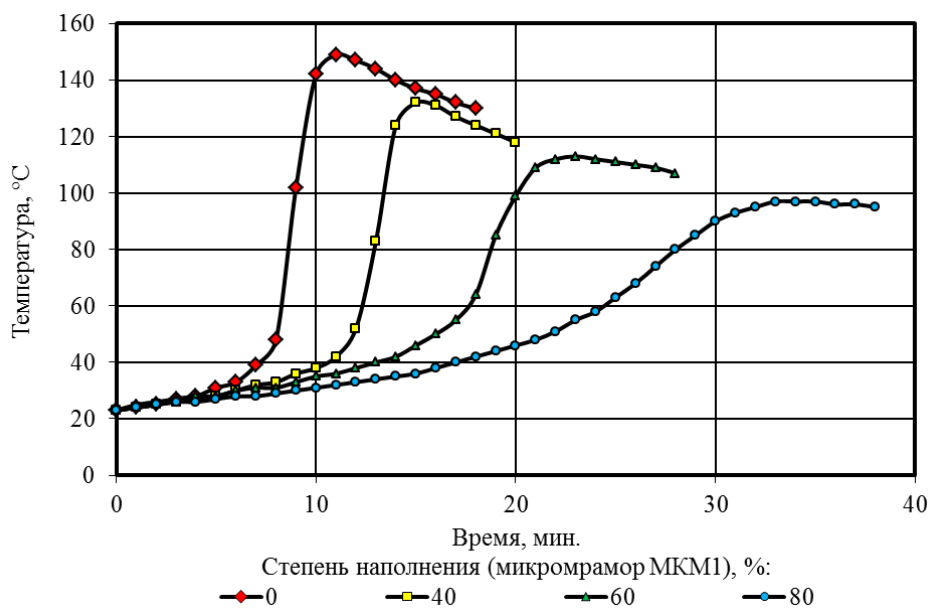


Рис. 1. Кинетика набора температуры эпоксидными композитами в процессе отверждения в зависимости от степени их наполнения микрорамором крупной фракции (МКМ1).

Кинетические кривые набора температуры эпоксидными композитами в процессе отверждения для других фракций наполнителя представлены на рис. 2 – 3; сводные кривые, описывающие изменение максимальной температуры разогрева и времени ее достижения, на рис. 4 – 5.

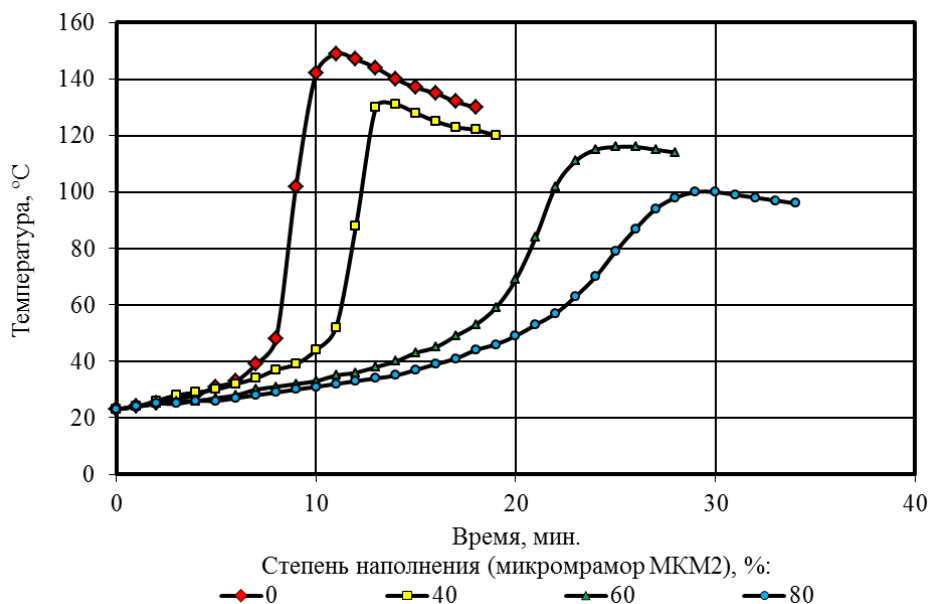


Рис. 2. Кинетика набора температуры эпоксидными композитами в процессе отверждения в зависимости от степени их наполнения микрорамором средней фракции (МКМ2).

Из анализа измерения максимальной температуры разогрева эпоксидных композитов видно (рис. 4), что для всех составов, за исключением составов с мелким микрорамором

(МКМ3), наблюдается практически линейная зависимость снижения температуры разогрева от степени наполнения. Наибольшую максимальную температуру разогрева имеет состав с мелким и средним (МКМ2 + МКМ3) наполнителями при 40% степени наполнения, а наименьшую при той же степени наполнения – состав, наполненный мелкой фракцией микрорамора.

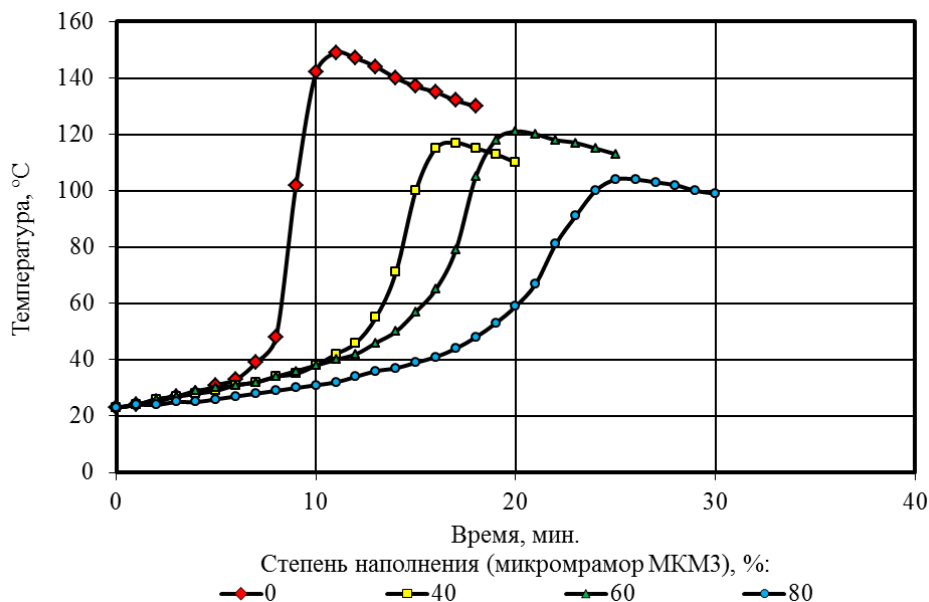


Рис. 3. Кинетика набора температуры эпоксидными композитами в процессе отверждения в зависимости от степени их наполнения микрорамором мелкой фракции (МКМ3).

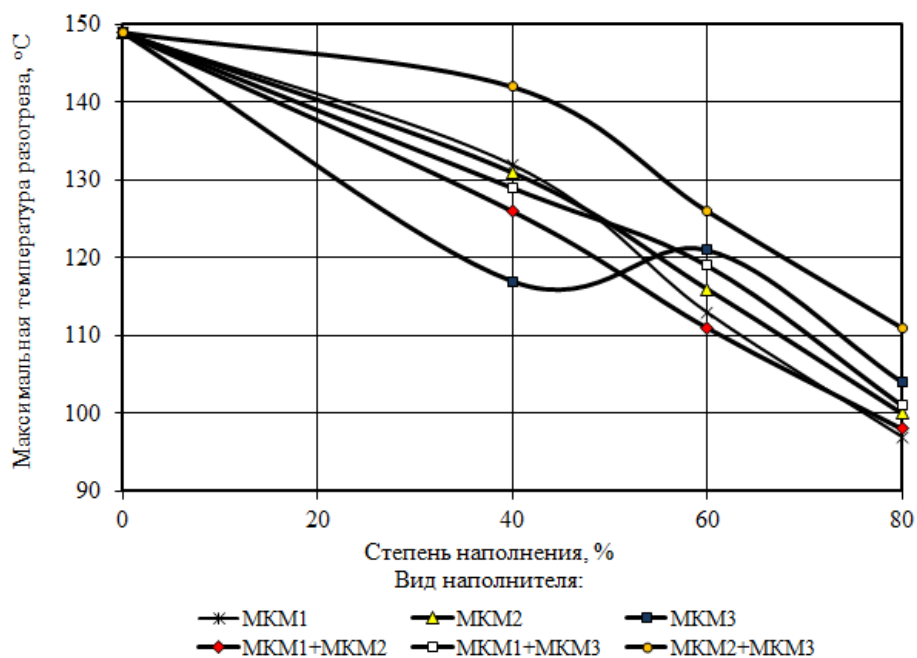


Рис. 4. Зависимость максимальной температуры разогрева эпоксидных составов с различными фракциями наполнителя в процессе отверждения от степени наполнения.

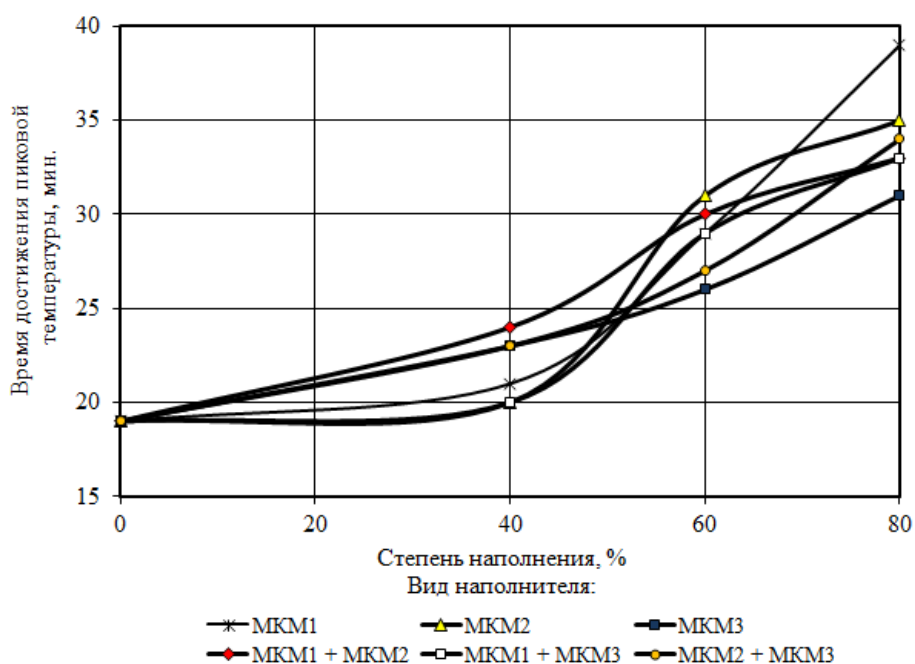


Рис. 5. Зависимость времени достижения максимальной температуры разогрева эпоксидных составов с различными фракциями наполнителя в процессе отверждения от степени наполнения.

Анализ времени достижения максимальной температуры разогрева эпоксидных составов показал (рис. 5), что наибольший прирост данного показателя наблюдается в интервале от 40 до 80%. Наиболее медленно процесс отверждения при степени наполнения 40% протекает для составов, наполненных МКМ3, а также смесью микрорамора фракций МКМ1+МКМ2 или МКМ2+МКМ3. При повышении степени наполнения до 80% наблюдается существенное замедление процесса отверждения для композитов, наполненных МКМ1 (рис. 5), сопровождаемого самой низкой температурой разогрева смеси (рис. 4). Наиболее быстро процесс отверждения в данном случае идет для состава, наполненного самой мелкой фракцией микрокальцита, размер частиц которого не превышает 0,2 мм.

В результате проведенных исследований, установлено, что введение в состав связующего микрокальцита позволяет снизить температуру экзотермической реакции и время ее достижения. Практически для всех составов положительный эффект от введения микрорамора повышается со степенью наполнения. При этом фракционный состав применяемого наполнителя оказывает существенное влияние как на температуру экзотермической реакции, так и на время ее достижения. Учитывая значительное снижение стоимости эпоксидных композитов при введении микрорамора, введение его в состав связующего оправдано для всех исследуемых составов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: Дом печати, 2004. – 446 с.
2. Селяев В. П., Низина Т. А., Уткина В. Н. Химическое сопротивление и долговечность строительных материалов, изделий, конструкций: учеб. пособие. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2003. – 48 с.
3. Низина Т. А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – 260 с.
4. Селяев В. П., Иващенко Ю. Г., Низина Т. А. Полимербетоны: монография. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2016. – 284 с.
5. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. – Тель-Авив: Аркадия пресс, 1995. – 370 с.
6. Калинина Л. С., Моторина М. А., Никитина Н. И., Хачапуридзе Н. А. Анализ конденсационных полимеров. – М.: Химия, 1984. – 296 с.
7. Низина Т. А., Морозов М. А., Низин Д. Р., Чернов А. Н. Экзотермичность наполненных эпоксидных композитов // Региональная архитектура и строительство. – 2016. – № 3(28). – С. 68–76.
8. Говарикер В. Р., Висванатхан Н. В., Шридхар Дж. Полимеры: научное издание. – М.: Наука, 1990. – 396 с.
9. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии / под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2009. – 560 с.
10. Селяев В. П., Низина Т. А., Лазарев А. Л., Ланкина Ю. А., Цыганов В. В. Функционально-градиентные покрытия на основе полимерных связующих // Известия ВУЗов. Строительство. – 2007. – № 7. – С. 36–40.
11. Хозин В. Г. Влияние наполнителей на свойства эпоксидных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2006. – № 11. – С. 12–22.
12. Низина Т. А., Чернов А. Н., Морозов М. А., Низин Д. Р., Попова А. И. Влияние гранулометрического состава микрорамора на физико-механические характеристики наполненных эпоксидных композитов // Вестник МГСУ. – 2016. – № 9. – С. 98–107.