

УДК 536.2:678.686

Д. Л. Старокадомский

КОМПОЗИТЫ ЭПОКСИПОЛИМЕРА С 50 МАС.% ГИПСА, ЦЕМЕНТА И МЕЛА: ОЦЕНКА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ И МИКРОСТРУКТУРЫ

Актуальность исследования высоконаполненных эпоксидных композитов с дешёвыми наполнителями обусловлена удорожанием эпоксидных смол и высоким спросом на подобные композиты со стороны ряда отраслей. В качестве модельных высоконаполненных композитов взяты смеси с 50 мас.% гипсов (3–5 марок), цемента и мела. Установлено образование в сетке композита дополнительных структур наполнителя, которые отнесены к продуктам кристаллизации гипсов и цемента под действием примесной и атмосферной воды.

Исследование прочности наполненных композитов показало существенный рост прочности при изгибе (в 2–2,3 раза, для наполнения мелом – в 1,4 раза), адгезии при отрыве (для гипсов), а в случае с цементом – также и на сжатие (на 10–12 %) и адгезию при сдвиге. Стойкость к истиранию снижается во всех исследованных случаях (на 10–20 %). Наименее выражены усиливающие эффекты при наполнении мелом, что можно объяснить его гигроскопичностью и неспособностью формировать собственные водоотверждаемые структуры в композите.

Стойкость к физически агрессивной среде (на примере ацетона) после наполнения существенно вырастает во всех случаях наполнения.

Ключевые слова: эпоксидный композит, наполнитель, гипс, цемент, мел.

Введение

Полиэпоксидные и полиэфирные компаунды и покрытия с большим содержанием дешёвых неорганических вяжущих (гипс, цемент, глины) и наполнителей (мел, шлаки) довольно широко применяются с момента появления коммерческих образцов эпоксидных смол. Хорошо известны такие сферы их применения, как наливные полы, автошпатлёвки, холодные сварки и производство штампованных/формованных изделий.

К примеру, в строительной практике известны достоинства наливных полимербетонных полов. Согласно источнику [1], введение большого количества наполнителя (до 85 %) позволяет резко снизить коэффициент линейного расширения покрытия, приблизив его к соответствующему показателю бетонного основания. Именно поэтому при изменении температуры в зоне контакта покрытия с основанием практически не возникают напряжения (которые, как правило, и являются причиной трещинообразования и отслоения малонаполненных полимерных покрытий) [1].

Вместе с тем, несколько отстаёт от темпов практического применения уровень научного изучения таких составов, результаты которого, как правило, накапливаются в непубликуемых архивах целого ряда профильных фирм и лабораторий. Как результат, на сегодня имеется не так много соответствующей научной и прикладной литературы [2–7], и в т.ч. в отечественной (как советского, так и постсоветского периодов) периодике: из соответствующих примеров можно упомянуть нашу работу [2], работы А. И. Саматадзе и Д. А.

© Старокадомский Дмитрий Львович, кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины; 03164, Генерала Наумова, 17; т. (044) 422-96-04; ф: (044) 424-35-67; e-mail: info@isc.gov.ua

Дрожжина [3–6], а также монографию А. А. Ищенко [7] (но лишь отчасти, так как она больше посвящена металлонаполненным эпоксидам).

Исходя из сложившейся ситуации, одной из главных целей этой нашей публикации является хотя бы частичное восполнение образовавшегося пробела. Также, представляло интерес выяснить, как могут отличаться свойства полиэпоксида при наличии 50 мас.% вышеупомянутых наполнителей – т.е. при концентрации, близкой к пределу текучести наполненной жидкой композиции. При этом мотивация к решению поставленной задачи усиливалась еще и тем, что в целом сохранение (а тем более усиление) большинства механических и стойких свойств при таких наполнениях было бы очень полезным в целях экономии дорогих компонентов полиэпоксидного связующего в разных отраслях промышленности, а также в сферах проведения различных ремонтных работ и бытового обслуживания населения.

Материалы и методики выполнения работы

Как связующее использовали наполненные/ненаполненные отвержденные образцы на основе состава «ЭД-20» («Ероху 520», производства Чехии) + 12,5 мас.% «ПЭПА», а в качестве наполнителя – разные виды гипса (торговых марок «Гипсовик», «Полимин» и «Столяров»), цемент (марки «Столяров») и мел.

Отверждение композиций проводили путём смешивания компонентов без вакуумирования. Доотверждение пластин проводили через 3–10 дней – при 75+5 °С на протяжении 2 часов.

Испытаниям на сжатие (с учётом ГОСТ 4651-68) подвергали цилиндры образцов диаметром 6,5 мм и высотой 10–12 мм (пресс «L. Shopper»). Испытаниям на адгезионный отрыв (по ГОСТу 14760-69) подвергали склейки металлических «грибков» диаметром 2,2 см на испытуемом связующем (на установке «УММ-10/Армавир»), причем все округления, и в т.ч. при усреднениях, делались в сторону большего, а наименьшие 1–2 значения не учитывались. Испытаниям на изгиб (с учётом соответствующих ГОСТов) подвергали образцы размером 12×60×2 мм на базе 40 мм. Уровень истирания композитов измеряли путем изменения массы образца из-за протирания его цилиндра наждачной бумагой Р180. Термообработку всех образцов с целью проведения прочностных испытаний осуществляли при 75 °С в течение 2 часов.

При испытаниях стойкости в агрессивных средах линзовидные таблетки помещали в ацетон или концентрированную азотную кислоту. Изменение массы фиксировали гравиметрически, при этом время до перехода во вспененное состояние в этой кислоте принимали как «время жизни» образца.

Результаты исследований и их обсуждение

Визуальные (в т.ч. макровизуальные) эффекты. Визуально композиты, кроме серо-чёрного состава с цементом, представляют собой грязно-жёлтые вязко-текучие массы (рис. 1, 2). В целом технологический характер их отверждения не отличается от присущего ненаполненной смоле.

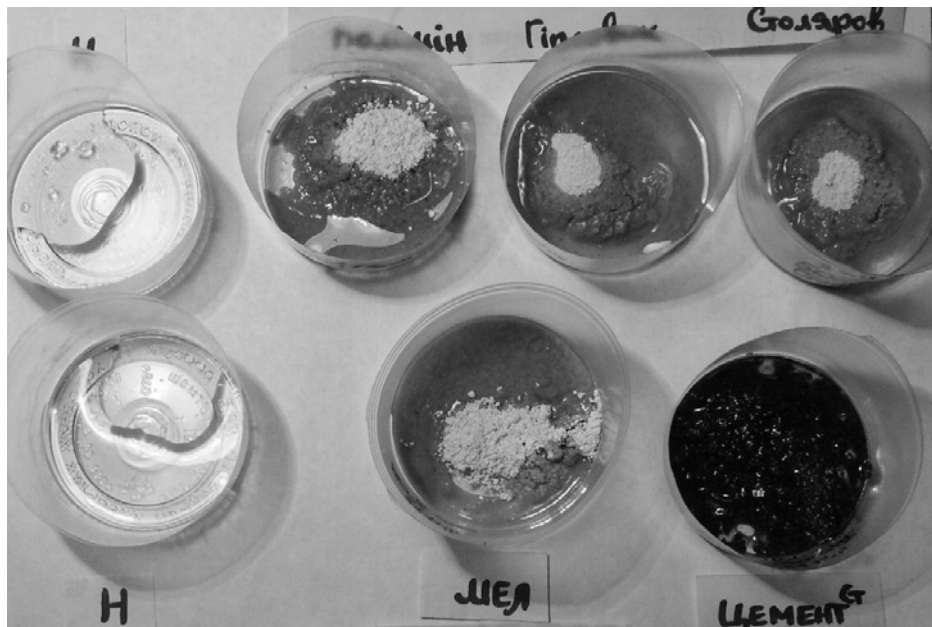


Рис. 1. Вид образцов после 3 дней выдержки без перемешивания: Н – ненаполненная смола, «мел» – смола с мелом, «цемент» – с цементом, остальные образцы – с гипсом различных торговых марок



Рис. 2. Вид перемешанных образцов до введения отвердителя

Микроскопические исследования. Они демонстрируют наличие в ненаполненной смоле различаемых при увеличении в 150–400 раз небольших полупрозрачных неоднородностей с размерами 5–10 мкм (рис. 3). После отверждения возможно их становление как центров структурообразования в полимере сферолитов и т.п.

В целом после наполнения хорошо заметна только структура наполнителя, но у мела упорядоченность частиц не просматривается, а заметны лишь их неоднородности и уплотнения (рис. 3).

У всех испытанных гипсов заметны (при увеличении в 100 раз) шерстеподобная упорядоченность из фрагментов среднего размера от 5 до 20 мкм и включения воздуха.

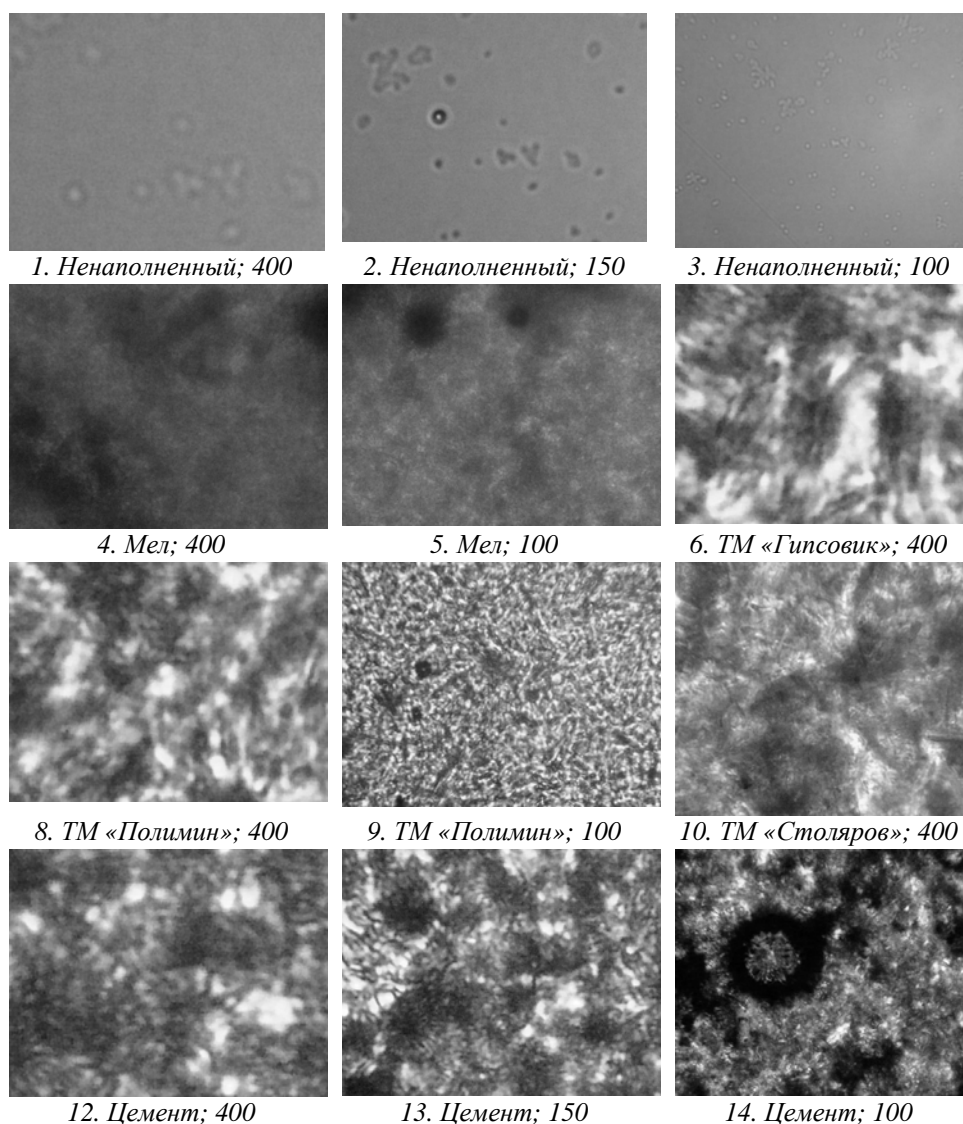


Рис. 3. Микрофото смолы с 50 мас.% наполнителей (число рядом с наполнителем указывает увеличение в: 100 (длина экрана соответствует 70:100 = 0,7 мм); 150 (экран 70:150 \approx 0,47 мм); 400 (40:400 = 0,1 мм) раз)

Прочность при сжатии. Из испытаний видно, что введение гипсов не способствует повышению показателя прочности при сжатии и даже приводит к небольшому его снижению. Ещё хуже эффект от наполнения мелом, что может быть обусловлено гигроскопичностью последнего и отсутствием структу-

рообразования в смоле (как это видно из микроскопии на рис. 2, фото 4 и 5). И напротив, введение цементной пыли позволяет сравнительно заметно повысить прочность при сжатии (табл. 1 и 2). Это согласуется с появлением крупных зон (до 0,1 мм на рис. 2, фото 14) дополнительного структурирования в цементном композите (что видно из микроскопии там же на фото 14).

Таблица 1

**Значения разрушающей нагрузки испытаний прочности при сжатии
изготовленных при 25 °С и термообработанных образцов**

Шифр	Наполнитель	Значения разрушающей нагрузки, кгс/см ²	Усредненно	Δ+-%	в % к Н
Н	Незаполненный	400хр.-420 ⁴⁴⁰ -450 ⁵⁹⁰ -450 (все бочкуются)	440	6-2	-
Ги	50%-ый «Гипсовик»	370-400хр.-405ч-410ч-435ч-455ч	420	5-8	96
ГС	50%-ый гипс «Столяров»	370пр.-380пр.-390-400-400-410-425	400	5-6	91
Цем.	50%-ый цемент «Столяров»	410пр.-435(разрушение с искривлением)-440пр.-455пр.-500пр.-500-565пр.	480	9-15	110

Примечание: цилиндры имеют D = 6,5 мм, n = 9-15 мм. Курсивом указывается неучитываемое при усреднении значение. Индекс показывает значение предела окончательного разрушения (для Н, в случае текучести нагружаемого образца). Значения разброса Δ+-% рассчитываются в сравнении с минимальным и максимальным из полученных значений. Обозначения после цифр нагрузки: хр. – хрупкое разрушение (с разлетом остатков образца); ч – разлом по диагонали Чернова-Людерса; пр. – продольные разломы образца

Таблица 2

**Значения разрушающей нагрузки испытаний прочности при сжатии
изготовленных при 17 °С и термообработанных образцов**

Шифр	Наполнитель, 50 мас. %	Значения разрушающей нагрузки, кгс/см ²	Усредненно	в % к Н
Н1	Нет	390-430-430	420	100
Н2	Нет	420-420	420	100
Ги	ТМ «Гипсовик»	340-460	420	100
ГС	ТМ «Столяров»	370-400-410	395	94
ГП	ТМ «Полимин»	380-440-460	430	102
Цем.	ТМ «Столяров»	400-500-500	470	112
Мел	-	330-370	350	83

Примечание: цилиндры имеют D = 6,5 мм, n = 9-15 мм; Н1, Н2 – незаполненные образцы

Характер разрушения композитов после заполнения изменяется, отображая переход образцов из пластического (для незаполненных образцов) в упругое состояние. Так, незаполненные образцы сперва сжимаются (бочкуются), а по достижении предела пластичности – разрушаются с образованием множества продольных трещин. Окончательно же разрушенный образец представляет собой сильно погнутый и искаженный цилиндр с множеством трещин и сколов (рис. 4).

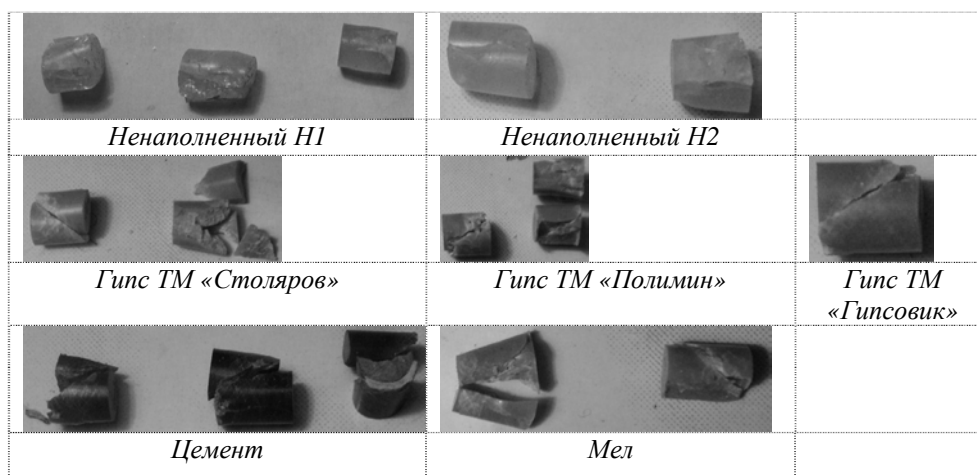


Рис. 4. Вид разрушенных сжатием цилиндров композитов

После наполнения гипсами и мелом разрушение происходит с образованием диагонали Чернова–Людерса (реже – продольного разлома, как на рис. 4). Это показывает качественное преобразование структуры композита в упругую непластичную – что, в свою очередь, приводит к изменению показателя модуля упругости. Таким образом – несмотря на практическую неизменность уровней нагрузки и разрушения при сжатии – 50%-ое наполнение гипсами и цементом приводит полиэпоксид в новое композитное состояние, которое в т.ч. исключает возможность пластической текучести при нагрузке.

Таблица 3

Прочность при изгибе для образцов с 50 мас.% наполнения

Шифр	Наполнитель	Разрушающая нагрузка σ , кгс/мм ²	в % к σ_H	Модуль $E \cdot 10^3$, кгс/см ²	Рост, в % к E_H
Н1	Незаполненный, № 1	-	-	31	-
Н2	Незаполненный, № 2	2,8	-	41	-
$H_{\text{уср}}$	Усредненное по Н	2,8	100	36	100
Г	Гипс ТМ «Гипсовик»	5,6	200 (в 2 раза)	81	225 (в 2,25 раза)
П	Гипс ТМ «Полимин»	6,0	214 (в 2,14 раза)	83	231 (в 2,31 раза)
С	Гипс ТМ «Столярів»	-	-	78	217 (в 2,17 раза)
И	Стомат. гипс (Италия)	4,8	171 (в 1,74 раза)	71	197 (в 1,97 раза)
S	«СатенГипс» (Турция)	7,0	250 (в 2,5 раза)	76	211 (в 2,11 раза)
М	Мел	4,8	171 (в 1,74 раза)	51	142 (в 1,42 раза)
Цем.	Цемент «Столярів»	7,8	279 (в 2,79 раза)	81	225 (в 2,25 раза)

Прочность при изгибе. Испытания показали, что прочность при изгибе существенно возрастает после наполнения (в наименьшей мере это выражено, как видно из табл. 3, для мела, который не образует каких-либо заметных структур в смоле, т.е. действует как типичный инертный наполнитель): так, при наполнении гипсами имеет место не менее чем двукратное повышение показателей. Это, очевидно, обусловлено образованием собственных каркасных структур из кристаллитов (возможно, вследствие отверждения, происходящего по причине взаимодействия с примесной и атмосферной водой). И ещё в большей мере возрастает прочность при изгибе в процессе наполнения цементом: согласно данным микроскопии (рис. 3), последний образует наиболее мощные собственные структуры в смоле.

Таким образом, введение в смолу в больших количествах водоотверждаемых наполнителей позволяет существенно повысить один из базовых показателей прочности (степень упрочнения композита зависит от марки гипса).

Адгезия к стеклопластику при сдвиге. Из полученных данных следует (табл. 4), что 50 мас.%-ое наполнение не приводит к существенному изменению показателя адгезии, а его незначительное улучшение имеет место лишь в случае цемента. Кроме того, наполнение приводит к снижению разброса данных, которое свидетельствует о выравнивании наполнителем напряжений в композите.

Таблица 4

Значения разрушающей нагрузки с доверительными интервалами на клеевой срез (сдвиг при разрыве) стеклопластиковой склейки

Шифр	Наполнитель	Значения разрушающей нагрузки, кгс/см ²	Усредненно	Δ+-%	в % к Н
Н	Ненаполненный	230–245–260–290–320	280	15–15	100
Ги	50%-ый гипс ТМ «Гипсовик»	250–250–260–275–310	270	7–15	96,5
ГС	50%-ый гипс ТМ «Столяров»	250–260–270–300	280	7–7	100
Цем.	50%-ый цемент ТМ «Столяров»	250–265–265–290–320–325	295	10–10	105

Примечание: площадь нахлеста 2×1,5 см. Результаты приведены в порядке увеличения

Истирание композитов. Во всех случаях наполнение приводит к заметному ухудшению у композитов стойкости к истиранию, что видно из роста последнего (табл. 5) по сравнению с аналогичным показателем у ненаполненных образцов. Этому есть вполне очевидные объяснения: все используемые наполнители не являются абразивами, напротив – материалы с применением сами нуждаются в абразивном усилении (например, песком). Так, гипс и мел, как известно, занимают одну из самых низших ступеней твёрдости (2-го порядка) по шкале Мооса, уступая лишь тальку, пирофиллиту, графиту и другим слоистым минералам. Кроме того, вязко-пластичное состояние ненаполненного полиэпоксида позволяет эффективно сопротивляться истиранию, тогда как этого лишены хрупкие и упругие 50%-но наполненные композиты. Следовательно, следует отметить, наоборот, слишком умеренное снижение их стойкости к истиранию после наполнения.

Таблица 5

Истирание композитов после 40 проходов по 10 см наждачной бумаги P180

Шифр	Наполнитель	Значения истирания, мг	Усредненно	в % к Н	Эффект
Н2	Ненаполненный, № 2	78–79–85	81		-
Н3	Ненаполненный, № 3	80–84	82		-
Н _{уср}	Усредненно по двум Н	-	82	100	Стандарт сравнения
Ги	50%-ый гипс ТМ «Гипсовик»	92–103	97	118	Хуже на 18%
ГС	50%-ый гипс ТМ «Столяров»	90	90	110	Хуже на 10%
П	50%-ый гипс ТМ «Полимин»	80–100	90	110	Хуже на 10%
Ц	50%-ый цемент ТМ «Столяров»	95–100	98	120	Хуже на 20%
М	Мел	75–100	90	110	Хуже на 10%

Адгезия (к стали) при отрыве. Из табл. 6 следует, что наполнение гипсами способно (хоть и не всегда) существенно повысить адгезию композита к стальной поверхности при испытании на отрыв. И напротив, наполнение мелом дает ослабляющий эффект.

Таблица 6

Приблизительная прочность (нагрузка при разрушении, погрешность измерения $\pm 20\%$) адгезии к стали при испытании образца на отрыв

	Ненап.	«Гипсовик»	«Столяров»	Мел
Нагрузка усредненно, кгс	460	700	480	420
в % к Н (Н=100%)	100	+52 %	+4 %	-9 %

Примечание: речь идет о нагрузке при разрушении; погрешность измерения составляет $\pm 20\%$

Химическая и термическая стойкость композитов. Проблема набухания в ацетоне. Как известно, ацетон – одна из самых агрессивных сред для эпоксиполимеров [8]. Изделие из такого ненаполненного полимера на базе «ЭД-20» в нашем случае физически разлагается в ацетоне (т.е. растрескивается, не претерпевая химических превращений) фактически за 0,5–1 дня. По нашим данным, эпоксикаучуки на базе смол польского производства, в свою очередь, хоть и существенно более стойки, но также растрескиваются в течение 7–15 дней выдержки. Следовательно, поскольку ацетон и подобные ему растворители продолжают активно использоваться (например, 50 мас.% ацетона содержит жидкость для снятия ногтевого лака), усиление стойкости в нем эпоксиполимера более чем актуально.

Из рис. 5 видно, что наполнение гипсом даёт хороший задел химической стойкости в ацетоне, и особенно при больших наполнениях: максимальная степень набухания после наполнения может снижаться в 3,5–3 раза (до 8–10 % для 50–60 мас.%-го введения наполнителей с 22 % для ненаполненного образца, рис. 5). При этом с ростом наполнения кривая набухания в ацетоне изменяет вид. Так, для ненаполненного и средненаполненных образцов характерен

обширный участок вымывания (или его доминирования по сравнению с набуханием), тогда как при 50 мас.%-ом наполнении этот участок малозаметен, а при 60 мас.%-ом – отсутствует. Это может также свидетельствовать и о том, что плотная структура высоконаполненного композита препятствует вымыванию недоотвержденных продуктов (количество которых, кроме того, уменьшается как минимум вдвое за счёт двойного снижения процента жидкой фазы).

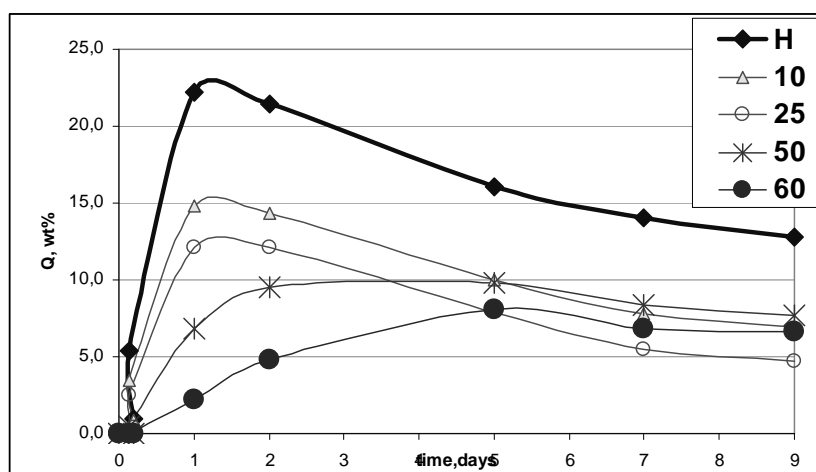


Рис. 5. Кривые набухания в ацетоне композитов без наполнения (Н) и с 10–60 мас.% гипса (ТМ «Гипсовик»)

Таблица 7

Изменение массы образцов с 50 мас.% наполнителей в ацетоне

	Н1	Н2	Н3	Г	С	П	It	S	Цем.	Мел
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,02	4,1	7,8	6,6	2,4	2,9	1,8	2,2	1,4	3,4	2,4
0,06	8,9	10,0	10,8	5,0	6,3	4,2	5,6	3,8	6,3	-
0,17	13,4	14,9	18,7	9,3	10,6	6,1	8,9	6,7	10,9	8,5
1	5,1	2,3	5,4	8,1	6,7	11,6	6,9	7,6	5,7	3,6
2	6,0	4,0	7,2	7,3	6,7	10,8	6,9	7,1	6,3	3,4
4	2,3	0,6	3,6	4,5	4,3	8,3	4,4	4,8	2,9	0,8
9	-0,9	-2,3	0,6	2,4	1,9	6,9	1,7	2,7	0,6	-1,6
Сушка (2 дня)	-6,9	-9,2	-5,4	-2,4	-2,9	2,2	-2,2	-1,9	-4,0	-6,5
Сушка (10 дней)	-11,5	-10,3	-7,8	-3,6	-3,4	0,7	-3,9	-2,7	-5,1	-7,3

Примечание: обозначения: Н1, Н2 и Н3 – ненаполненные образцы различной массы; Г, С, П, It, S – гипсы, соответственно, торговых марок «Гипсовик», «Столяров», «Полимин», «ItalmodelGips» (Италия) и «SatenGips» (Турция); Цем. – цемент

В целом результаты наших исследований дают возможность сделать вывод, что наполнение 50 мас.%-ми гипсов и цементом способствует заметному укреплению стойкости композита к деструктивному действию ацетона (рис. 6; табл. 7). Наполнение позволяет в 1,5–2,5 раза снизить максимальную степень набухания и в 2–3 раза уменьшить процент вымываемого полимера (табл. 7), а в отдельных случаях вообще не допустить вымывания (образец П на табл. 7).

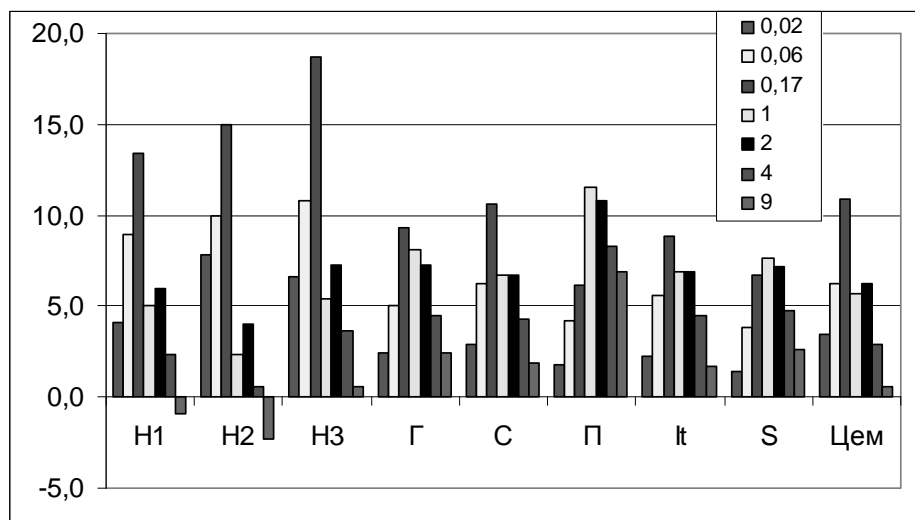


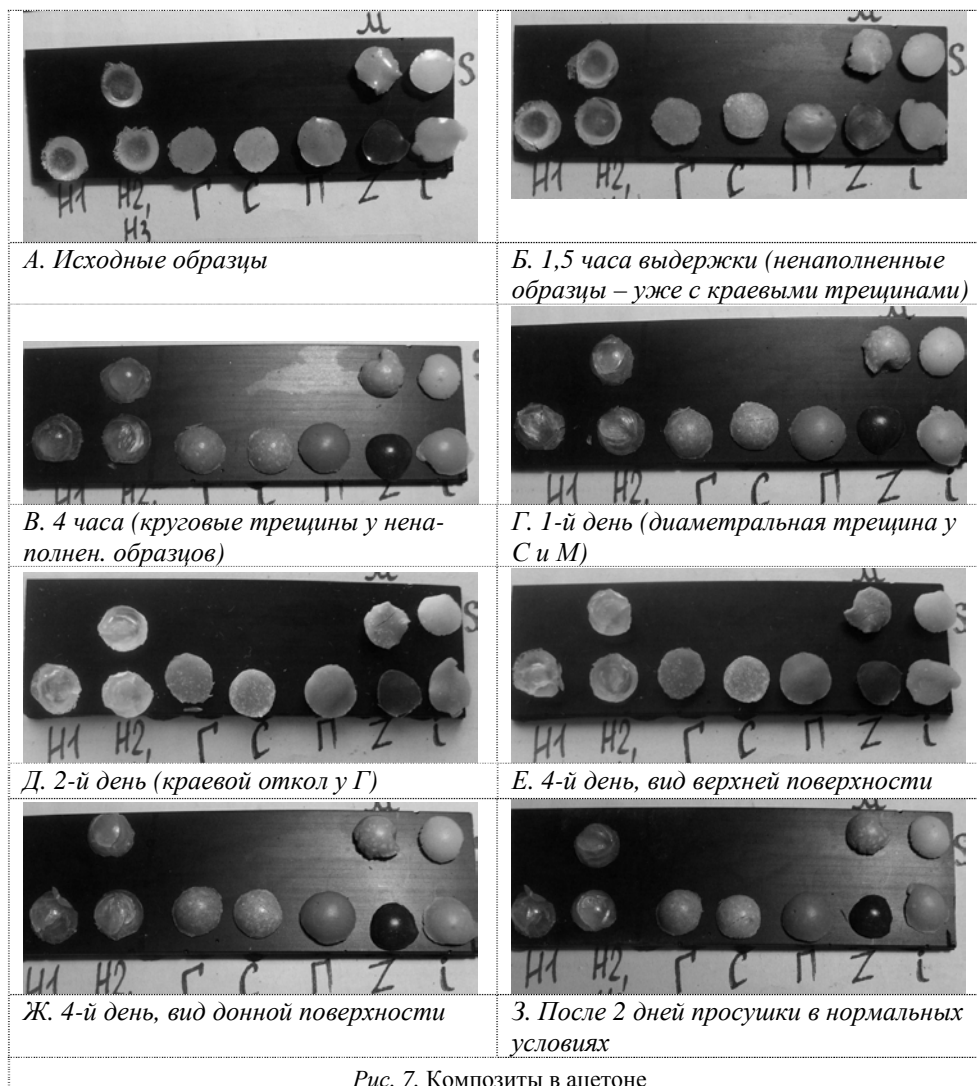
Рис. 6. Гистограмма изменений масс образцов в ацетоне в течение 0,02–9 суток выдержки

Особенно важным нам видится факт неограниченного повышения жизнеспособности наполненных композитов в ацетоне. Так, согласно рис. 7, почти все 50 мас.%-ые композиты (с гипсами разных марок, цементом и мелом) не претерпевали растрескивания и сохраняли не только исходную форму, но и внешний вид. Вместе с тем, справедливости ради следует отметить, что после 1-го дня исследования появляются первые «потери» и у наполненных композитов: например, диаметральные трещины у образцов С (гипс ТМ «Столяр», рис. 7, Г) и М (мел, рис. 7, Д); также в 3-х из 4-х взятых наполненных образцов, очевидно, из-за нарушения спайки агрегатов наполнителя с полимерной фазой заметны белые точки (рис. 7, Г). Для сравнения: на 4 день исследования заметно явное порыжение одного из ненаполненных образцов, а все они имеют множественные круговые и хордовые трещины. Фактически эти образцы представляют из себя набор скреплённых отдельных кусков и о какой-то их функциональной пригодности говорить уже некорректно. В свою очередь, наполненные композиты никаких существенных изменений не претерпевают, а четыре из них – Z с цементом, П с гипсом П, i с модельным гипсом и S с сатен-гипсом S – визуально вообще не изменились (рис. 7).

Таким образом, после 50 мас.%-го наполнения гипсами, цементом и мелом, мы видим существенное укрепление структуры композита и его стойкости к набуханию в таком агрессивном полярном растворителе, как ацетон.

Стойкость композитов к окисляющей и кислой среде. Набухание в сильнокислом окислителе моделировалось на примере концентрированной азотной кислоты (КА), известной как наиболее агрессивный окислитель для полиэпоксидов [5]: по нашим данным, для полимеров на основе «ЭД-20» время жизни в КА (при нормальных условиях) составляет 10–20 дней, а для эпоксикаучука – менее семи.

Как видно из табл. 8, влияние наполнения на «время жизни» композита (т.е. время перехода из цельного состояния в вязкое или вспененное), как правило, отрицательное. Ненаполненный аналог выдерживает в КА до 20 суток, тогда как большинство наполненных композитов разлагается уже на 15-й день. Следовательно, наполнение не позволяет повысить «время жизни» в КА: у наполненного полимера оно чуть меньше, чем у ненаполненного.



Таким образом, структуризация композита наполнителем делает его менее стойким к жидкофазному окислению, причем изменяется характер разложения: ненаполненные образцы деструктируют без вспенивания, «расплываюсь» на 16–17-й день, тогда как наполненные вспениваются на 15–16-е сутки.

Таблица 8

«Время жизни» образцов в концентрированной азотной кислоте

Образец	H1	H2	H3	Г	Z	П	It	S	С
Дней	17	17	17	16	16	16	15	15	15
Характер разложения	размазан	размазан	размазан	вспенен	вспенен	вспенен	вспенен	вспенен	вспенен

Примечание: обозначения: H1, H2 и H3 – ненаполненные образцы различающейся массы; Г, С, П, It, S – гипсы, соответственно, торговых марок «Гипсовик», «Столяров», «Полимин», «ItalmodelGips» (Италия) и «SatenGips» (Турция); Цем. – цемент

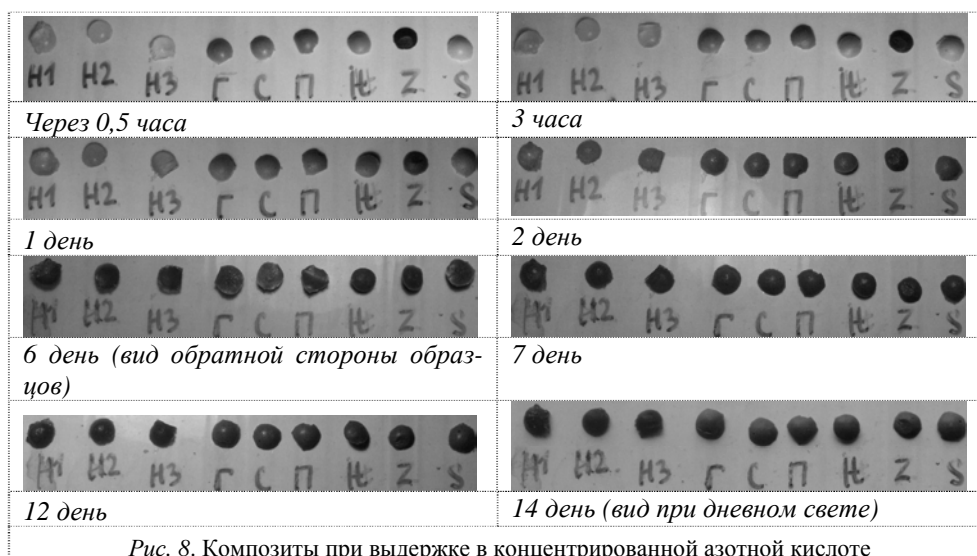


Рис. 8. Композиты при выдержке в концентрированной азотной кислоте

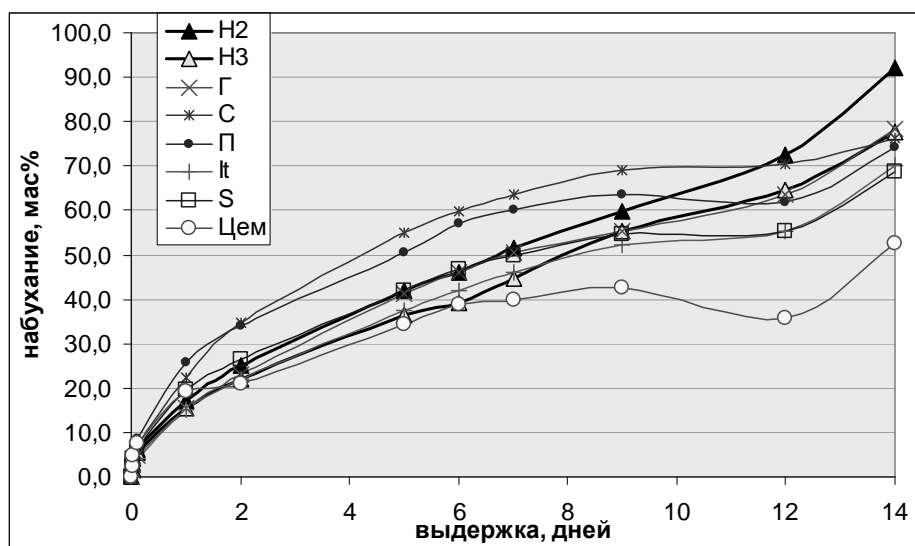


Рис. 9. Набухание композитов в концентрированной азотной кислоте: H2 и H3 – идентичные ненаполненные образцы (массой 62 и 69 мг); Г, С, П, И, S – гипсы, соответственно, торговых марок «Гипсовик», «Столяров», «Полимин», «ItalmodelGips» (Италия) и «SatenGips» (Турция); Цем. – цемент

Как видно из рис. 9, наполнение гипсами несколько меняет характер кривой набухания. Так, ненаполненные композиты после резкого роста набухания в первый день в дальнейшем показывают его почти линейный рост, тогда как композиты с гипсами и цементом после 9 дня выдержки показывают плато квазинасыщения, после которого на 12-й день набухание возобновляется (рис. 8). Существенного же снижения набухания после наполнения не наблюдается, а в ряде случаев (композиты Г и С на рис. 8) степень набухания возрастает, причем заметное усиление стойкости к нему после 6 суток выдержки демонстрирует только композит с цементом – хотя и он имеет меньшее «время жизни», чем ненаполненные аналоги (табл. 8).

Стойкость композитов к воспламенению. Как видно из табл. 9, наполнение существенно (в 2–2,5 раза) повышает стойкость композита к открытому огню. При этом видится важным, что, в отличие от разгорающегося через 2 секунды (т.е. сразу и быстро) ненаполненного полимера, при наполнении большинством гипсов и цементом даже через 5 с композиция не способна самостоятельно разгореться, так как требуется большее (до 7 секунд) время выдержки у огня. В свою очередь, мел, в отличие от водоотверждаемых наполнителей, не даёт столь существенного эффекта: увеличивается только лишь время самостоятельного разгорания образца (табл. 9).

Таблица 9

Стойкость к воспламенению от открытого огня

Образец	Н1	Н2	Г	Цем.	П	It	S	С	Мел
Время, секунд	2	2	5,5	3,5	5	5	3,5	5	4
Характер разложения	разгор.	разгор.	затух.	затух.	затух.	разгор.	затух.	затух.	разгор.
Время, секунд	-	-	6–7	5–6	6–7	-	5	6–7	-
Характер разложения	-	-	разгор.	разгор.	разгор.	-	разгор.	разгор.	-

Примечание: Н1, Н2 и Н3 – ненаполненные образцы различающейся массы; Г, С, П, It, S – гипсы, соответственно, торговых марок «Гипсовик», «Столярков», «Полимин», «ItalmodelGips» (Италия) и «SatenGips» (Турция); Цем. – цемент; разгор. – самостоятельно разгорается после удаления огня; затух. – затухает после его удаления

Выводы

Установлено, что наполнение эпоксидной смолы гипсами различных марок, цементом и мелом приводит к формированию вязкотекучих композитов: как правило, серо-зелёного, а в отдельных случаях – белого или жёлтого у образцов с декоративными гипсами и чёрного (с цементом) цветов. Технология же их отверждения (время, количество необходимого отвердителя и пр.) идентична используемой для ненаполненной смолы.

В свою очередь, проведенные микроскопические исследования дали возможность обнаружить существование уже перед отверждением в композитах с гипсом и цементом упорядоченных дендритоподобных структур, которое, очевидно, обусловлено способностью к отверждению этих наполнителей под действием следов воды (тогда как в композите с мелом такие структуры с использованием микроскопии не обнаружены). Их присутствие может быть дополнительным фактором упрочнения композита – с учетом также и необходимости удаления имеющейся в объёме его смолы (и в т.ч. в воздушных включениях) воды.

Кроме того установлено, что наполнение способно привести к упрочнению композитов, и в особенности это наблюдается для прочности при изгибе, когда ее рост составляет 50 % для мела и 100–130 % для гипсов и цемента. Имеется и значительный потенциал для повышения адгезионной прочности к: стали – для гипсов; стеклопластику – для цемента, а также прочности при сжатии (для цемента). Стойкость же к истиранию после наполнения всеми исследованными дисперсиями закономерно снижается на 10–20%.

Також встановлено, що стійкість к химически и физически агрессивным жидким средам после наполнения изменяется неоднозначно. В частности, стійкість к такому физически агрессивному растворителю, как ацетон, кардинально улучшается (нет разрушения композита и падает уровень набухания). При этом существенное снижение объема вымывания ацетоном жидкой (недоотвержденной) фазы композита свидетельствует о росте общей степени конверсии полимера после наполнения. И, кроме того, встановлено, что стійкість в сильноокисляющей среде (которую в наших исследованиях моделировало «время жизни» в концентрированной азотной кислоте) несколько падает после наполнения, а именно с 17 до 15–16 суток, причём соответствующее разложение композита с тем или иным наполнителем происходит путём вспенивания, тогда как ненаполненного – расплыванием.

Результатом наших исследований также стало формулирование положения о том, что именно наполнение композитов гипсами и цементом приводит к существенному повышению огнестойкости. Время самовозгорания упомянутых композитов возрастает в 2–2,5 раза – примерно с 2 до 5 секунд, а для введения в состояние разгорания требуется до 7 секунд, тогда как мел как наполнитель даёт менее выраженный эффект.

Таким образом, наполнение гипсами и цементом в количестве 50 мас.% позволяет получить композиты с приемлемо заданными или же существенно улучшенными прочностными параметрами и заметно усилить как их огнестойкость, так и стійкість к физическому набуханию.

Актуальність дослідження високонаповнених епоксидних композитів із дешевими наповнювачами зумовлена подорожчанням епоксидних смол і високим попитом на такі композити з боку низки галузей. Як модельні високонаповнені композити взято суміші з 50 мас.% гіпсів (3–5 марок), цементу і цегли. Встановлено утворення у сітці композиту додаткових структур наповнювача, які віднесено до продуктів кристалізації гіпсів і цементу під дією домішкової та атмосферної води.

Дослідження міцності наповнених композитів показало суттєве зростання міцності на згин (у 2–2,3 рази, для наповнення крейдою – в 1,4 рази), адгезії при відриві (для гіпсів), а у випадку з цементом – також і на стиск (на 10–12 %) та адгезію при зсуві. Стійкість до стирання знижується в усіх досліджених випадках (на 10–20 %). Найменш вираженими є посилюючі ефекти при наповненні крейдою, що можна пояснити його гігроскопічністю та нездатністю формувати власні водоотверджені структури у композиті.

Стійкість до фізично агресивного середовища (на прикладі ацетону) після наповнення істотно зростає в усіх випадках наповнення.

Ключові слова: епоксидний композит, наповнювач, гіпс, цемент, крейда.

An actuality of investigations for epoxide composites with inexpensive fillers is a result in rise in the cost of epoxy resin and merchantability to such composites from the side of different industry. As a model high-compounded composites were taken the mixes with 50 mass.% gypsum (3–5 grades), cement and chalk. Formation of additional structures of filler in composite net which can be considered as products of crystallization of gypsum and cement under influence of water admixtures have been established.

Investigations of durability for filled composites were shown essential increase of durability under bend (2–2.3 times for gypsum and 1.4 times for chalk), adhesion under tearing (for gypsum) as well as under pressing (10–12 %) for cement and adhesion under shear. Durability into attrition decreases under all the investigated cases (10–20 %). Effects are minimal under filling by chalk through its hygroscopicity and inability to form own hardening structures in composite.

Stability in aggressive media (on the example of acetone) after filling increase in all the cases of filling.

Keywords: epoxide composite, filler, gypsum, cement, chalk.

1. *Наливные* полимербетонные полы [Электронный регистр. Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=3950].
2. *Старокадомский Д. Л.* Эпоксиполимерные композиции с 10–75 мас.% гипса: влияние наполнителя на прочность, термо-, химстойкость и оценка перспектив применения / Д. Л. Старокадомский, А. А. Ткаченко, И. И. Гаращенко, В. М. Вер // *Хім. промисловість України*. – № 6. – С. 17–24.
3. *Саматадзе А. И.* Формирование структуры и комплекса свойств полимерных композиционных материалов, получаемых из эмульсий на основе терморективных олигомеров: диссертация ... канд. хим. наук; специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов. – М.: ИНХС РАН, 2011. – 145 с.
4. *Дрожжин Д. А.* Структура и физико-механические свойства гибридных композиций на основе ненасыщенного полиэфирного олигомера и портландцемента / Д. А. Дрожжин, Л. Б. Кандырин, В. Н. Кулезнев и др. // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. – 2006. – Т. 49, вып. 3. – С. 16–39.
5. *Саматадзе А. И.* Получение нового композиционного материала путем выращивания наполнителя в матрице олигомера и анализ его механических свойств / А. И. Саматадзе, Д. А. Гурочкин, П. В. Суриков, Л. Б. Кандырин // *Тез. докл. III Молодежной научно-технической конференции «Научоёмкие химические технологии – 2009»* (Москва, ноябрь 2009 г.). – С. 75–79.
6. *Саматадзе А. И.* Получение полимер-минерального композиционного материала на основе эпоксидного олигомера / А. И. Саматадзе, П. В. Суриков, Л. Б. Кандырин // *Тез. докл. XIII Международной научно-технической конференции «Научоёмкие химические технологии – 2010»* (Суздаль, июль 2010 г.). – С. 120–124.
7. *Ищенко А. А.* Технологические основы восстановления промышленного оборудования современными полимерными материалами. – Мариуполь, 2007. – 250 с.
8. *Термохимстойкие полимеры: курс лекций*. – Ленинград, 1976. – 30 с.