

УДК 691.175:519.2

DOI: 10.15587/1729-4061.2018.150764

Анализ свойств эпоксидных композиций, работающих в контакте с водой и нефтепродуктами

Ан. А. Гара, А. А. Гара, С. В. Суханова

Полимеррозчини на основі епоксидної смоли були модифіковані з метою підвищення стійкості в агресивних середовищах і зниження вартості. Поставлена мета була реалізована за рахунок наповнення багатofракційним мінеральним каркасом і модифікацією цеолітом та фурфуролом. Варіювалися кількість фурфуролу, загальний вміст мінерального каркасу і частка в каркасі окремих компонентів. Досліджувані композиції призначені для роботи в умовах впливу сумішей води з нафтопродуктами і іншими агентами (в елементах споруд, пов'язаних з технічним обслуговуванням транспорту). Властивості композицій визначалися після експозиції окремо в повітряному середовищі, у воді і двох видах нафти.

Для пошуку оптимальних композицій використовувалася ітераційна процедура випадкового сканування полів властивостей матеріалу в п'яти координатах варійованих факторів. Поля властивостей досліджені по експериментально-статистичними моделям, які отримані за результатами натурних експериментів. ЕС-моделі використовуються для реалізації обчислювальних експериментів за допомогою методу Монте-Карло.

Підтверджено можливість визначення оптимальних (по набору критеріїв) багатокомпонентних полімерних композицій для різних умов експлуатації за допомогою ітераційної процедури випадкового сканування полів властивостей.

Отримані композиції для ремонту та захисту конструкцій, що контактують з водою: паста (композиція зниженої в'язкості без піску) і розчин (зі зниженою витратою епоксидної смоли). Суміші, що забезпечують збереження необхідних властивостей захисного розчину після тривалих впливів сумішей води з нафтопродуктами, застосовані при капітальному ремонті залізничного переїзного настилу

Ключові слова: епоксикаучукова смола, цеоліт, фурфурол, експериментально-статистична модель, метод Монте-Карло, компромісна оптимізація

1. Введение

Для защиты бетонных конструкций, работающих в контакте с водой, нефтепродуктами и другими агентами, необходимы материалы повышенной стойкости. Такие материалы нужны и для ремонтно-восстановительных работ, в которых нуждается большинство гидротехнических сооружений, эксплуатируемых многие десятилетия. Комплексом свойств, необходимых при выполнении этих работ, обладают полимеррастворы на основе эпоксидных смол.

Несмотря на относительно высокую первичную стоимость, применение эпоксидных связующих для ремонтно-восстановительных работ оправдано

снижением суммарных затрат жизненного цикла сооружений. Это достигается за счет сокращения расходов на ремонт и замену конструкций, ликвидацию последствий отказов, проведение экологических и других мероприятий. В настоящее время актуальна не столько разработка новых полимеров, сколько модификации известных материалов. Уникальные физико-химические свойства и стойкость синтетических полимерных материалов открывает широкие возможности использования их для направленной модификации. Стоимость защитных полимеррастворов на эпоксидных связующих в настоящее время достаточно высока, поэтому эти материалы выгодно применять только в том случае, когда одновременно используется их высокая прочность и химическая стойкость.

Использование разнообразных модификаторов и наполнителей позволяет регулировать свойства, повышать стойкость и долговечность и снижать стоимость этих материалов. Поэтому разработка оптимальной рецептуры и исследование свойств наполненных модифицированных эпоксидных композиций, предназначенных для определенных условий эксплуатации, является актуальной задачей.

В качестве базового компонента композиций для ремонта и защиты бетонных элементов целесообразно использовать производимую в Украине эпоксикаучуковую смолу «Макро». Улучшению эксплуатационных свойств растворов на этой смоле может способствовать введение определенных дозировок фурфурола и цеолита (патент Украины № 5408).

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Эпоксидные полимеррастворы широко используются в строительной индустрии. В настоящее время эти материалы используются в ремонтных растворах [1, 2], композициях для защиты бетонных поверхностей от агрессивных воздействий [3, 4], защиты стальной арматуры в бетоне [5] и т.д. Основная тенденция в промышленности реактопластов, в настоящее время, заключается не столько в разработке новых полимеров, сколько в модификации известных материалов. Существует много способов направленной модификации эпоксидных растворов. Среди них можно выделить использование наполнителей, варьирование типа и количества отверждающего агента [6], пластификацию, использование сочетаний различных эпоксидных смол и отвердителей [7]. В работе [8] приведены недостатки защитных полимерных растворов, среди которых можно выделить высокую усадку, хрупкость, большую стоимость и особые условия производства. Высокая стоимость является основным недостатком защитно-ремонтных растворов на основе эпоксидных смол, а наполнение – самый простой и эффективный способ минимизировать стоимость. Кроме того использование наполнителей это один из способов направленного регулирования свойств эпоксидных растворов. В наши дни проводятся исследования прочностных характеристик эпоксидных композитов с различными типами наполнителя [9, 10]. В работе [9] было установлено, что замена кварцевого песка на пористые наполнители и резиновую крошку приводит к ухудшению прочностных характеристик эпоксидных композиций, причем наиболее значительное падение прочности наблюдается при замене песка на резиновую крошку. Чтобы

избежать ухудшения механических характеристик и в то же время уменьшить хрупкость полимеррастворов, целесообразно использовать пластификацию эпоксидной смолы низкомолекулярными каучуками [11]. Поэтому в качестве базового компонента в данной работе выбрана пластифицированная эпоксидная смола «Макро» концерна «Макротех» (Украина). Для получения защитных покрытий целесообразно использовать плотные, химически стойкие наполнители [12]. В работах, указанных выше, не упоминается использование сочетаний различных полидисперсных наполнителей, что вероятно связано со сложностью анализа влияния отдельных компонентов такого минерального каркаса на свойства композита.

Улучшения физико-механических и эксплуатационных характеристик полимеррастворов на основе эпоксидной матрицы можно достичь за счет подбора оптимального многофракционного минерального каркаса, включающего цеолит, и модификацией фурфуролом [13, 14].

Такие композиции могут использоваться, в частности, для защиты конструкций станций обслуживания транспорта и других сооружений, подверженных воздействию смесей воды с нефтепродуктами, ПАВ и т.д. Следует отметить, что наполненные эпоксидные композиты показывают хорошие результаты при долговременных испытаниях на химическую стойкость [15], однако в работе [12] указано на значительное ухудшение механических характеристик полимеррастворов под воздействием нефтепродуктов. Практически невозможно провести длительные испытания материалов в неоднородных средах (смесях воды и нефтепродуктов). Учитывая вышеизложенное, предложено определять свойства композиций после экспозиции отдельно в воздушной среде, отдельно в воде и отдельно в двух видах нефти.

Причины и условия положительного влияния цеолита на структуру модифицированных фурфуролом эпоксидных композиций не достаточно исследованы. Оптимальным уровням прочности и критериев долговечности в разных средах соответствуют разные дозировки модифицирующих и базовых компонентов. Поэтому при проектировании композиций конкретного назначения необходим поиск компромиссных решений [16]. Вычислительные эксперименты по полученным экспериментально-статистическим моделям позволяют проектировать многокомпонентные полимеррастворы с минимальным содержанием дорогостоящего базового компонента, которые обладают гарантированными свойствами. Представляет научный и практический интерес исследование возможности расширения условий модификации для композиций, предназначенных для работы в адсорбционно-активных средах. К таким условиям следует отнести увеличение дозировки фурфурола и цеолита с учетом обеспечения запаса прочности по отношению к стандартным требованиям [17] и изменение дисперсионного состава цеолита, при повышенном содержании которого существенным может оказаться распределение размера зерен.

Таким образом, повышение долговечности и надежности транспортных и гидротехнических сооружений, работающих при постоянном или периодическом воздействии смесей агрессивных сред, возможно за счет использования

защитных покрытий на основе модифицированных эпоксидных полимерных композиций оптимальной рецептуры.

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является поиск оптимального количества и состава минеральной дисперсной фазы и условий модификации композиций фурфуролом, позволяющих обеспечить эксплуатационные свойства эпокси-каучуковых композиций для ремонта и защиты бетонных поверхностей, контактирующих с водо-нефтяными средами.

Для реализации поставленной цели необходимо было решить задачи:

– определить уровни механических свойств затвердевших растворов для многообразия составов, включающих фурфурол и фракции цеолита, в соответствии с планом эксперимента. Построить экспериментально-статистические (ЭС) модели, проанализировать по ним влияние факторов состава на механические свойства композиций;

– определить прочностные характеристики для исследуемых растворов после экспозиции в воде и двух видах нефти, моделирующих контакты со смесью воды и нефтепродуктов. Оценить по ЭС-моделям влияние факторов состава на критерии качества растворов после 180 суток пребывания в воде и двух видах нефти, оценить области индивидуальных оптимумов;

– найти оптимальные и компромиссно оптимальные составы полимеррастворов для ряда конкретных условий эксплуатации (в контакте с водой, со смесью воды и нефтепродуктов).

4. Характеристика использованных материалов и условия базового эксперимента

На основе анализа основных направлений регулирования свойств защитно-ремонтных эпоксидных композиций были выбраны исходные сырьевые компоненты и определены условия экспериментального исследования: варьируемые факторы состава и диапазоны варьирования, план эксперимента, измеряемые характеристики.

В качестве базового компонента использовалась пластифицированная эпоксидная смола «Макро» концерна «Макротех» (Украина), отверждаемой 18 м.ч. моноцианоэтил-диэтилентриамина – (УП-0633М).

В качестве органического модификатора в эпоксидную смолу вводили фурфурол, который служил ускорителем полимеризации и, в известной степени, пластифицировал составы.

В качестве минерального модификатора [14] использовалась цеолитсодержащая порода Сокирницкого месторождения (Закарпатье, Украина) различной степени измельчения (мелкая фракция – с удельной поверхностью $S_{уд}=300 \text{ м}^2/\text{кг}$ и крупная фракция – с размером зерен 0,315–0,14 мм) истинной плотностью $\rho=2.25 \text{ г/см}^3$.

В качестве мелкого заполнителя использован кварцевый песок Авдеевского карьера (Украина) истинной плотностью 2.65 г/см^3 , максимальным

размером зерен не превышающим 0.315 мм и содержанием глинистых и пылевидных частиц по массе – 2.25 %.

Кроме того, в экспериментах использован применяемый для полимеррастворов наполнитель – диабазовая мука с удельной поверхностью $S_{уд}=300 \text{ м}^2/\text{кг}$ и истинной плотностью $\rho=2.9 \text{ г/см}^3$.

В эксперименте варьировались уровни пяти параметров дисперсной системы (табл. 1). Параметры исследованных составов указаны в массовых долях и в массовых частях (м. ч.) на 100 м. ч. смолы. Для исследования влияния на свойства системы компоненты дисперсной фазы представлены среди варьируемых факторов иерархией соотношений – долями компонентов вложенных подсистем.

Таблица 1

Факторы и уровни их варьирования в эксперименте.

Фактор состава	Обозначение	Уровни		
		X_{\min}	X_0	X_{\max}
Содержание минерального каркаса (м.ч. на 100 м. ч. эпоксидной смолы «Макро»).	X_1	180	280	380
Массовая доля наполнителя (диабаз + цеолита) в каркасе.	X_2	0.3	0.6	0.9
Доля цеолита в наполнителе (мелкого + крупного).	X_3	0.05	0.15	0.25
Доля крупной фракции в цеолите.	X_4	0	0.25	0.5
Дозировка фурфурола (м. ч. на 100 м. ч. смолы).	X_5	2	7	12

Выполнение эксперимента по 27-точечному плану позволяет описать исследуемые критерии качества материала в зависимости от параметров состава ЭС-моделями 2-го порядка (в пределах приведенных в табл. 1 диапазонов содержания компонентов).

На первом этапе эксперимента были исследованы прочностные характеристики композитов по результатам испытаний образцов-призм ($2 \times 2 \times 8 \text{ см}$) после твердения в нормальных условиях. На втором этапе был проведен анализ прочности на растяжение при изгибе после выдерживания образцов в агрессивных средах.

5. Анализ результатов исследований

5.1. Анализ влияния многофракционного каркаса на прочность эпоксидных композиций, модифицированных фурфуролом

По экспериментальным значениям призмочной прочности R_p (МПа) для 27 композиций получена ЭС-модель (1), с 18 значимыми коэффициентами (при ошибке эксперимента 2 МПа и риске 10 %):

$$\begin{aligned}
 R_p = & 98.8 + 6,0x_1 - 2.2x_1x_2 + 4.2x_2 - 1.6x_1^2 + \\
 & + 3.8x_3^2 - 1.6x_3x_4 + 2.5x_3x_5 - 2.2x_4 + 1.1x_4x_5 \\
 & - 5.6x_5 - 8.8x_5^2 - 2.2x_1x_3 - 1.9x_1x_4 + 2.4x_1x_5 - \\
 & - 2.4x_2x_3 - 1.4x_2x_4 + 1.7x_2x_5.
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Модель описывает полное поле [18] предела призмной прочности, в координатах всех пяти параметров состава. Обобщающие показатели этого поля: максимум $R_{p.\max}=118$ МПа, при $x_1=x_2=+1$ (максимальный объем каркаса с высоким содержанием тонкомолотого наполнителя), $x_3=x_4=1$ (минимальное содержание в наполнителе цеолита без крупных зерен) и $x_5 \approx 0.3$ (средний уровень модификации фурфуролом); минимум $R_{p.\min}=59$ МПа ($x_1=x_2=x_3=x_4=1$ и $x_5=+1$) вдвое ниже.

Однофакторные кривые $R_p(x_i)$ ($i=1, \dots, 5$), проходящие через экстремальные точки, показаны на рис. 1. Определяющую роль в формировании призмной прочности имеет воспринимающий сжимающие напряжения минеральный каркас, который занимает большую часть объема композита и имеет оптимальный (для этого внешнего воздействия) многофракционный зерновой состав. Роль каркаса особенно проявляется в области пониженной прочности на сжатие, когда уменьшение наполнения с 380 до 180 м.ч. или увеличение доли песка в каркасе с 0.1 до 0.7 приводит к падению прочности на 25–30 МПа.

Предел прочности R_p учитывается при анализе несущей способности относительно массивных конструкций из полимербетонов.

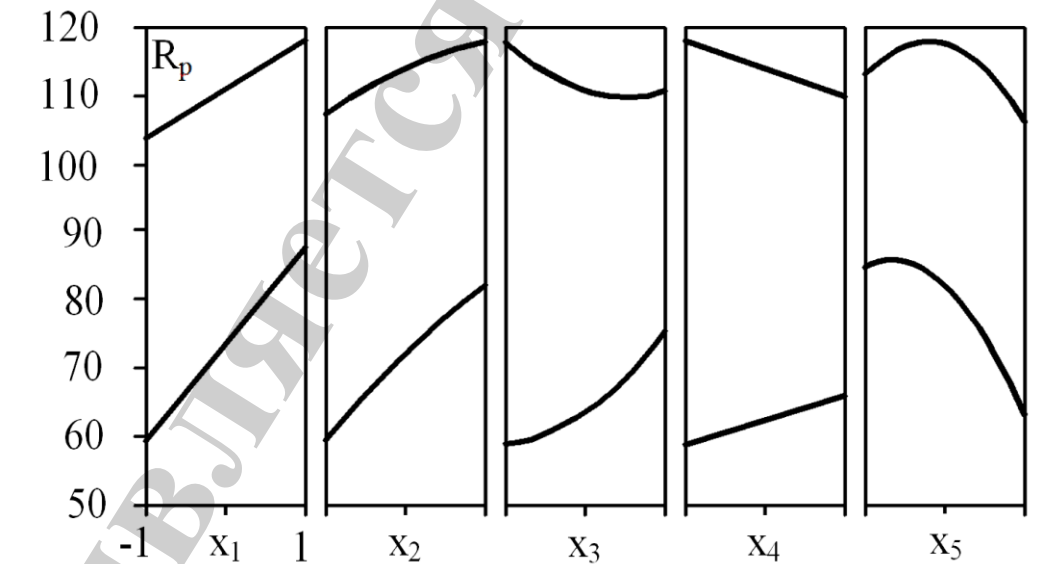


Рис. 1. Зависимости призмной прочности от факторов состава в зонах минимума и максимума

Полимерные композиты на практике чаще используются в защитных, восстановительных, декоративных и других покрытиях и работают в относительно

тонких слоях. Поэтому для таких композиций более приоритетной является характеристика механических свойств – прочность на растяжение.

Эту характеристику мелкозернистых полимерных композитов в данном исследовании, следуя [19], оценивали по прочности на растяжение при изгибе.

Полное поле предела прочности при изгибе R_b (МПа) описывается моделью (2), с 17 значимыми оценками коэффициентов (при ошибке эксперимента 1.2 МПа):

$$\begin{aligned}
 R_b = & 30,5 - 1,2x_1 + 1,8x_1^2 - 1,3x_1x_2 - \\
 & - 2,2x_2^2 - 0,4x_3 - 1,1x_3x_4 + 0,5x_3x_5 - 1,0x_4 \\
 & + 1,3x_4x_5 - 0,9x_5 - 1,4x_5^2 - \\
 & - 1,6x_1x_3 - 1,0x_1x_5 - 1,2x_2x_3.
 \end{aligned} \tag{2}$$

На рис. 2 показаны однофакторные кривые $R_b(x_i)$, проходящие через экстремальные точки поля \square максимума $R_{b,max}=37$ МПа, при $x_1=x_3=\square 1$, $x_2 \approx 0$, $x_4=\square 1$, $x_5=0.44$, и минимума $R_{b,min}=24$ МПа, при $x_1=0.86$, $x_2=x_3=x_4=+1$, $x_5=\square 1$.

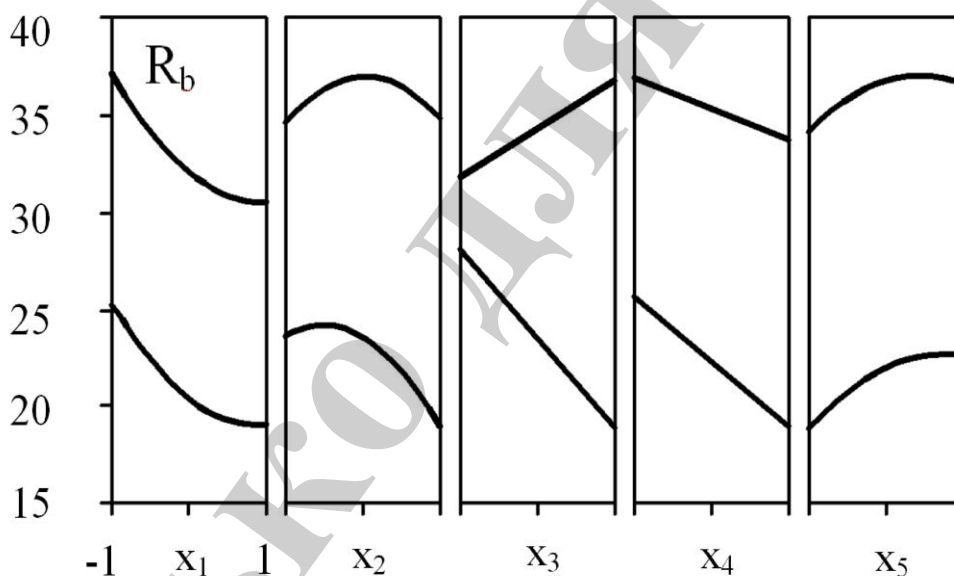


Рис 2. Зависимости прочности при изгибе от факторов состава в зонах минимума и максимума

Следует отметить, что эти зависимости существенно отличаются от аналогичных зависимостей для призмной прочности, как составами, соответствующими экстремумам свойства, так и характером влияния соотношений между ингредиентами.

Прежде всего, увеличение доли минерального каркаса в модифицированном эпоксидном композите ведет к уменьшению прочности при изгибе в зонах обоих экстремумов. В области минимума (в отличие от зоны $R_{p,min}$ – рис. 1) с повышением доли наполнителя и содержания в нем зерен цеолита также

наблюдается эффект снижения R_b . Единственный из 5-ти факторов, способствующий увеличению этой механической характеристики – количество фурфуrolа (в исследуемом диапазоне). Этот модификатор удлиняет период желатинизации и твердения эпоксидных композиций, что должно снижать внутренние напряжения и, как следствие, приводить к росту прочности на растяжение.

Возможности дополнительного анализа влияния факторов предоставляет диаграмма «Кубы на квадрате» (рис. 3). Несущий квадрат образуют традиционные факторы, определяющие «Минеральный каркас» полимерного композита.

Это соотношения, во-первых, между всеми минеральными ингредиентами и полимером (степень его наполнения), во-вторых, между песком и тонкомолотым наполнителем.

Построено девять кубов с изоповерхностями, в характерных точках квадрата (при фиксированных факторах каркаса). Изоповерхности отражают изменяющееся от каркаса к каркасу влияние трех других факторов, которые можно объединить в группу «модификаторы матрицы» □ это доли мелких и крупных зерен цеолита и количество фурфуrolа.

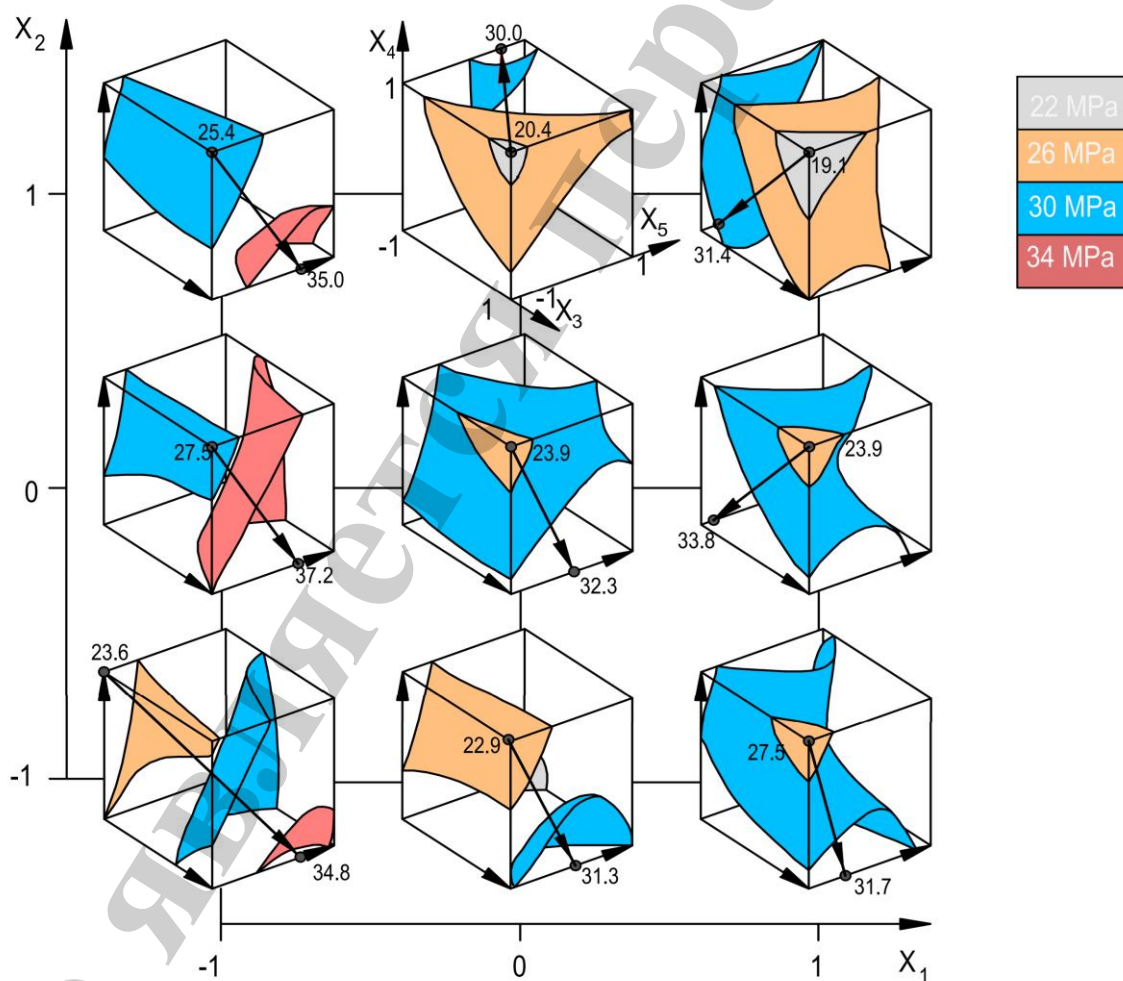


Рис. 3. Локальные поля R_b в зависимости от базовых факторов «минерального каркаса»

Прежде всего, следует констатировать: влияние модификаторов (мелкого и крупного цеолита, фурфурола) на прочность при изгибе существенно зависит от общей доли каркаса и доли в нем наполнителя. Это отражается изменениями формы изоповерхностей, координат экстремумов и направления векторов усредненных градиентов.

Максимальный уровень $R_b=37.2$ МПа наблюдается (рис. 3) при невысоком наполнении эпоксидной смолы (180:100 м. ч.) каркасом со средним содержанием наполнителя (60 %). Это обеспечивается модификацией только тонкодисперсным цеолитом (верхний уровень, 25 %) в сочетании с введением около 10 м.ч. фурфурола. Такая модификация не только дает превышение на 35 % над минимальным R_b (при фиксированном каркасе $x_1=1, x_2=0$), но и прирост на 18 % относительно композита с низкими уровнями модификации ($x_3=x_4=x_5=1$).

По мере увеличения степени наполнения и доли наполнителя эффективность модификации снижается. В области этих факторов (несущий квадрат на рис. 3) существуют зоны, в которых вектор прироста R_b поворачивается в сторону меньшей модификации.

5. 2. Анализ прочностных характеристик исследуемых полимеррастворов после экспозиции в воде и двух видах нефти, моделирующих контакты со смесями воды и нефтепродуктов.

Для каждой из 27 композиций, заданных планом эксперимента, помимо общетехнических свойств, определены особые характеристики ремонтных растворов и защитных покрытий, в частности, водо- и нефтепоглощение. Прочность при изгибе (МПа) определялась после выдерживания образцов в нормальных условиях (R) и в течение 6 месяцев отдельно в трех средах: воде (R_W), «легкой» нефти (R_{PL}) и «тяжелой» нефти (R_{PH}).

Прочности R_{PL} , и R_{PH} коррелируют с R_W (риск менее 1 %). Слабее статистическая линейная связь (с риском более 1 %) между R_{PL} , и R_{PH} , а гипотезу о корреляции с R можно принять только для R_{PH} . Это указывает на то, что составы, обеспечивающие лучшие уровни одних критериев прочности, могут не удовлетворять требованиям по другим. Может оказаться необходимым поиск компромисса.

Осуществить поиск приемлемых, оптимальных и компромиссных композиций позволяют ЭС-модели, построенные по экспериментальным данным для 27 составов. Модели описывают поля $Y(x)$ критериев качества полимерраствора в области Ω_x пяти нормализованных координат состава $X_i=(X_i-X_{i.o.})/\Delta X_i, |x_i|\leq 1$. В частности, модели (3)–(5) со значимыми коэффициентами при риске 5, 10 и 10 % соответственно, представляют рецептурные поля прочности материала при изгибе после экспозиции в воде, легкой нефти, тяжелой нефти.

Следует отметить, что оцененные по (3)–(5) лучшие и худшие уровни прочности после воздействия разных сред соответствуют разным уровням наполнения и дозировкам модификаторов:

$$R_{W_{\max}} = 33.1 \text{ МПа } (x_1 = x_2 = x_3 = +1, x_4 = -1, x_5 = -0.3),$$

$$R_{PLmax} = 25.3 \text{ МПа } (x_1 = -1, x_2 = x_4 = +1, x_3 = -0.7, x_5 = 0.9),$$

$$R_{PHmax} = 22.9 \text{ МПа } (x_1 = x_4 = -1, x_2 = 0.4, x_3 = x_5 = +1),$$

$$R_{Wmin} = 17.3(x_1 = -0.1, x_2 = x_3 = x_5 = -1, x_4 = +1),$$

$$R_{PLmin} = 14.7(x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = -1),$$

$$R_{PHmin} = 10.9(x_1 = -0.2, x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = -1),$$

$$\begin{aligned} R_W = & 23.8 + 0.7x_1 + 2.0x_2 + 0.7x_3 - \\ & -0.7x_4 + 5.1x_1^2 - 2.3x_5^2 - 0.6x_1x_5 - \\ & -0.7x_2x_3 - 1.1x_3x_4 + 0.6x_4x_5, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} R_{PL} = & 20.4 + 1.2x_2 + 0.6x_3 + 0.5x_4 - \\ & -0.7x_1x_2 - 0.6x_1x_3 - 0.5x_1x_4 - 0.7x_1x_5 + \\ & +1.0x_2x_4 - 0.8x_3x_4 - 1.1x_3x_5 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} R_{PH} = & 15.8 + 1.5x_2 + 0.4x_3 - 0.9x_4 + \\ & +0.3x_5 + 2.7x_1^2 - 1.7x_2^2 + 1.1x_3^2 - \\ & -0.6x_1x_3 - 0.3x_1x_5 - 1.2x_2x_3 - 0.6x_2x_4 + \\ & +0.6x_2x_5 - 1.1x_3x_4 - 0.6x_3x_5, \end{aligned} \quad (5)$$

Анализ моделей (3 – 5) и описанных ими однофакторных локальных полей в зонах экстремумов показал что:

- роль фурфурола различна для разных сред; максимальная дозировка полезна для работы с нефтью, но может снизить прочность в воде;
- количество наполнителя с разной интенсивностью влияет на прочность при изгибе в воде, легкой и тяжелой нефти;
- подтверждая необходимость компромисса, положительное в целом влияние цеолита оказывается неоднозначным в составах повышенной прочности, а в зоне максимума может быть оправдано добавление крупных зерен.

5. 3. Поиск оптимальных и компромиссно оптимальных составов полимеррастворов для ряда конкретных условий эксплуатации.

Итерационная процедура [20, 21] случайного сканирования полей свойств (критериев качества, ресурсосбережения и др.) позволила с помощью метода Монте-Карло решить ряд оптимизационных задач, в которых, с учетом типовых характеристик ремонтных полимеррастворов, были заданы следующие требования: $R_b(x) \geq 25$ МПа; $R_W(x)$, $R_{PL}(x)$, $R_{PH}(x) \geq 20$ МПа.

Технологическое ограничение по эффективной вязкости ($150 \leq \eta(x) \leq 500$ Па·с при скорости сдвига 1 с^{-1}) существенно обусловлено расходом эпоксидной смолы (г/кг), определяемым «критерием ресурсосбережения» $E(x_1, x_5)$ – степенью наполнения и количеством фурфурола.

На рис. 4, 5 отображен поиск решения задачи, в которой следовало компромиссно максимизировать R_{PL} и R_{PH} стремясь обеспечить одинаковую стойкость композиций в разных средах.

На начальном этапе («1□0») 1-ой итерации генерированы 10000 равномерно распределенных в Ω_x случайных векторов x (по 5 нормализованных координат состава в интервале от -1 до $+1$, рис. 4, б), к которым добавлены $2^5=32$ вершины этого 5-мерного куба. В каждой из $N=10032$ точек по соответствующим моделям оценены уровни полей критериев R_b , R_w , R_{PL} , R_{PH} , η и рассчитан уровень E .

На этапе «1□1» после сортировки точек (вариантов составов по значениям критериев) исключаются те из них, у которых оказываются неприемлемыми уровни $R_b < 25$, R_w , R_{PL} , $R_{PH} < 20$ МПа (рис. 4) и η вне заданного интервала. Оставшиеся точки попадают в область допустимых решений Ω_{1-1} (рис. 5)

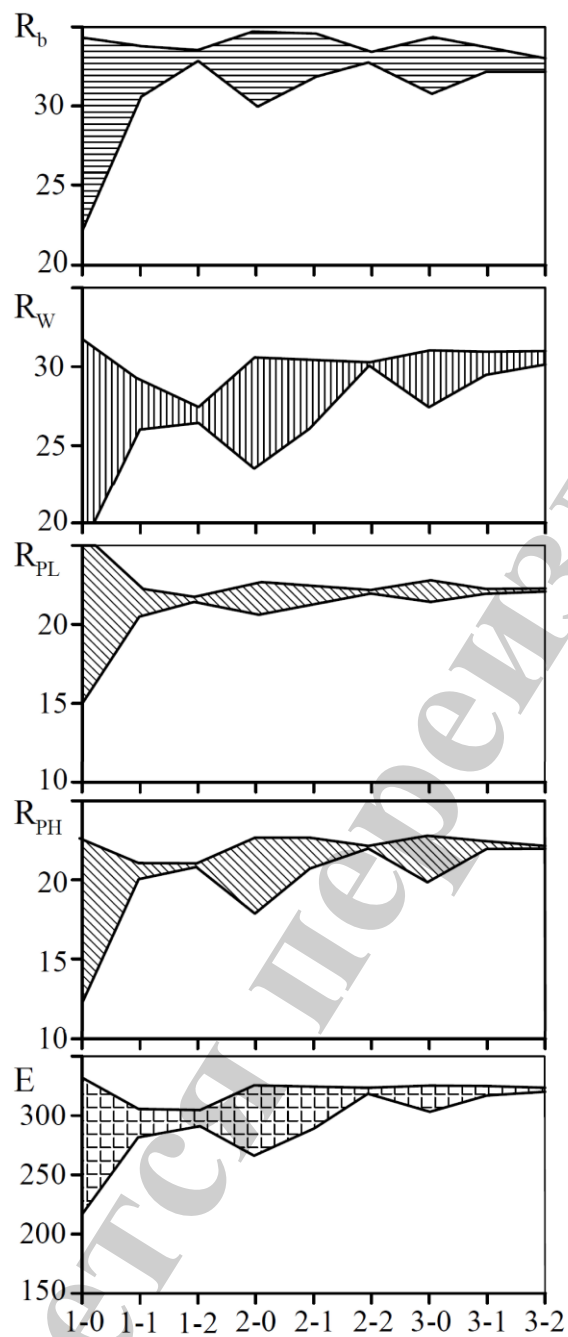


Рис. 4. Изменения диапазонов критериев качества на этапах поиска компромисса

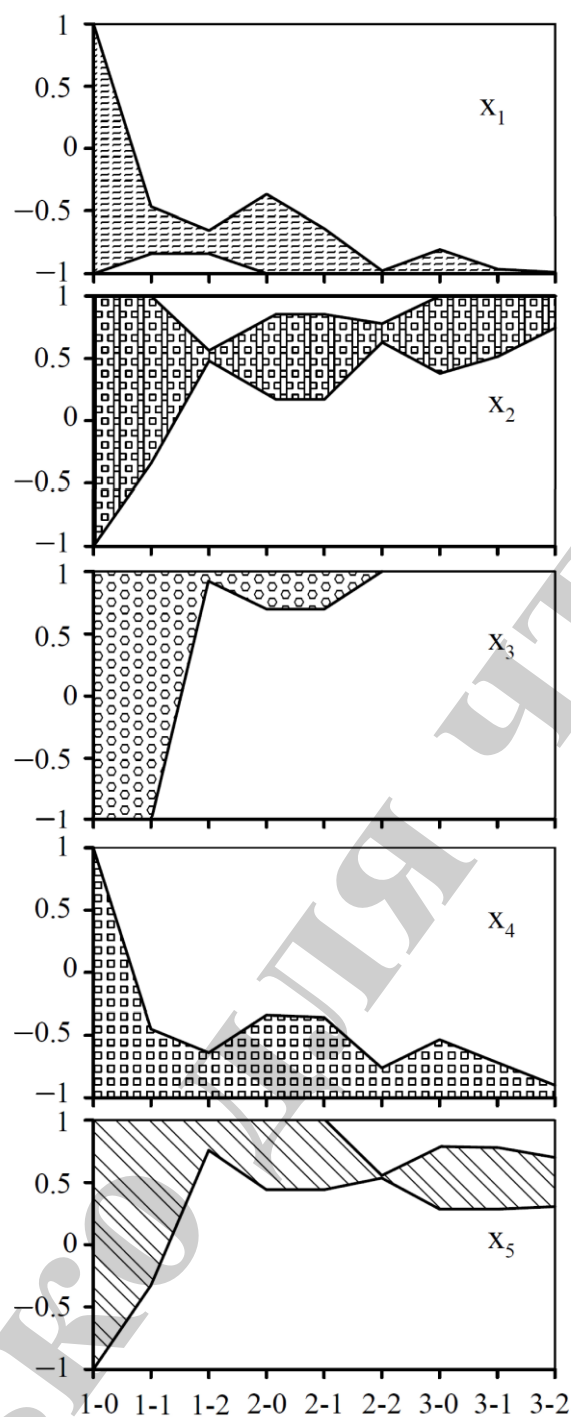


Рис. 5. Изменения диапазонов границ факторов на этапах поиска компромисса

На последнем этапе итерации («1□2») нижние уровни критериев оптимальности R_{PL} и R_{PH} повышаются (рис. 4), исключаются варианты, не удовлетворяющие новым требованиям (рис. 5), допустимая область таким образом сокращается (до $\Omega_{1-2} < \Omega_{1-1}$).

На начальном этапе каждой следующей итерации границы области поиска по каждой координате расширяются на $0.1 \square 0.2$ относительно достигнутых границ (рис. 4), что может привести к выходу критериев за уровень ограничений. Так на этапе («2□0») нижний уровень R_{PH} (рис 4) оказывается менее 18 МПа

(ниже требуемых 20). К генерированным в новой области точкам (10000) добавляются варианты, оставшиеся после предыдущей итерации (в частности, 3 с этапа «1□2»).

На промежуточных этапах итераций границы допустимой области определяют не исходные требования к критериям, а их улучшенные на предыдущей итерации худшие уровни. В частности, на этапе «3□1» нижнее значение $R_{PL}=21.5$ (Рис 4) а не 20 (на «1□1»).

На заключительных этапах выполняется пошаговое приближение к индивидуальным максимумам за счет передвижения вверх нижних границ критериев оптимальности и исключения составов, не попадающих в новые границы.

Так, на этапе «2□2» удалось поднять и R_{PL} , и R_{PH} до 22 МПа (рис. 4). Усреднение координат лучших точек последней итерации (в данной задаче 3-й) дало компромиссные оптимальные значения:

$$x_1=0.99, x_2=0.88, x_3=1.00, x_4=0.93, x_5=0.51.$$

После возврата к натуральным значениям входных переменных и округления до технически реализуемых значений получены следующие результаты: содержание минерального каркаса □ 180 м.ч. ($x_1=1$); доля наполнителя в каркасе 0.85 ($x_2=0.8$); доля цеолита в наполнителе 0.25 ($x_3=+1$), без крупных зерен ($x_4=1$), 10 м.ч. фурфурола на 100 м. ч. смолы «Макро» ($x_5=0.6$). Этой композиции (с вязкостью около 220 Па·с) соответствуют $R_b=34.3$, $R_w=30.6$, $R_{PL}=22.0$, $R_{PH}=22.5$ МПа, при достаточно большом расходе смолы, $E=324.7$ г на кг раствора.

Более экономичные составы, с $E=303$ г/кг, дает поиск компромисса между максимумами прочности в легкой и тяжелой нефти и минимумом смолы, т. е. при трех критериях оптимальности: R_w , R_{PH} и E . Если оказывается достаточным выполнить требование $R_{PL}, R_{PH}>20$ МПа, то решение задачи минимизации расхода смолы приводит к композициям с $E=270$ г/кг.

6. Обсуждение результатов исследования свойств эпоксидных композиций после экспозиции в различных средах

Одним из основных критериев при выборе базовых, модифицирующих компонентов и наполнителей являлась их доступность. Украина располагает значительными запасами цеолитов, а фурфурол, получаемый путем переработки сельскохозяйственных отходов, является одним из самых дешевых органических растворителей. Приведенная работа направлена на разработку экономичных составов путем максимального снижения содержания эпоксидной смолы при условии обеспечения требуемого уровня эксплуатационных свойств защитных композиций.

Положительное влияние органического модификатора □ фурфурола на прочностные характеристики полимеррастворов до и после экспозиции в агрессивных средах проявляется с различной интенсивностью. Этот модификатор активизирует предгелевую стадию структурообразования и замедляет процесс

на более поздних стадиях. В наполненных эпоксидных системах это способствует релаксации возникающих напряжений и формированию плотного граничного слоя, что, устраняя условия образования трещин и пор, приводит к улучшению механических свойств материала. Влияние фурфурола на свойства полимеррастворов можно объяснить его пластифицирующим эффектом, что приводит к улучшению адгезии полимерной матрицы к наполнителю и создает плотную и непроницаемую структуру. Позитивное влияние цеолита на прочность после экспозиции в агрессивных средах можно объяснить известным эффектом «молекулярного сита» [22], однако анализ данных полученных по экспериментально-статистическим моделям указывает на неоднозначное влияние этого модификатора. Анализ полей свойств материала [18] выявил области, в которых может быть оправдана замена части мелкодисперсного цеолита на более крупную фракцию, однако область составов весьма ограничена, а прирост прочности незначителен. Для всех описываемых критериев качества материала существуют различные оптимальные дозировки модификаторов и наполнителей. Выбранные среды содержат большой спектр агрессивных составляющих. Поэтому определение компонента среды, оказывающего негативное воздействие на исследуемые составы, представляет весьма сложную задачу. Однако в реальных условиях эксплуатации материал подвержен воздействию сред, которые невозможно смоделировать в лаборатории. Экспериментально-статистическое моделирование позволяет определить оптимальные соотношения компонентов для отдельных критериев качества материала. С помощью компромиссной оптимизации удалось определить композиты с заданным комплексом свойств с учетом требований, предъявляемым к ремонтным материалам.

При необходимости процедуру метода Монте-Карло можно повторить с учетом новых требований к ремонтным растворам. Например, если необходимо ввести новый критерий качества материала или ужесточить описываемые выше критерии. При этом, если речь идет о поиске компромисса между ранее исследованными характеристиками, не возникает необходимости в новых натуральных экспериментах. Кроме того, полученные математические модели, при необходимости, можно экстраполировать для других вычислительных экспериментов (построенных по другим планам для анализа новых свойств исследуемых композиций). Все вышеперечисленное позволяет исследователю при минимальных затратах получать максимальные сведения о поведении материала в различных условиях и проверять научные гипотезы с высокой степенью достоверности.

В настоящее время наблюдается тенденция к использованию техногенных отходов в качестве наполнителей для полимеррастворов на основе эпоксидных смол [9,10]. Применение таких наполнителей обеспечивает снижение стоимости материала, а использование итерационных численных методов позволяет получить компромиссно-оптимальные составы с гарантированными свойствами. Лабораторные испытания полимеррастворов с указанными модификаторами следует продолжить, а спектр наполнителей и исследуемых критериев качества расширить, так как в настоящее время комплекс свойств описанных выше композиций изучен весьма ограниченно.

7. Выводы

1. Для затвердевших эпоксидных растворов 27 составов (по 5-факторному плану эксперимента) определены значения механических свойств – пределов призмной прочности при сжатии (в диапазоне от 67 до 114 МПа) и прочности растяжения при изгибе (23.4–33.6 МПа).

2. Полученные нелинейные экспериментально-статистические модели позволили оценить влияние количества и состава минерального каркаса и дозировки фурфурола на механические свойства композитов, определить оптимальные соотношения компонентов, отличные для разных критериев качества материала. Так для R_b , увеличению которой способствует введение фурфурола, максимальный уровень 37 МПа обеспечивается при невысоком наполнении и средней доле наполнителя в каркасе (60 %), модификацией максимальным количеством тонкодисперсного цеолита и 10 м. ч. фурфурола. Превышение над минимальной прочностью 35 %, а относительно минимально модифицированного композита 18 %.

3. Анализ описанных ЭС-моделями полей R_b , R_w , R_{PL} и R_{PH} в координатах состава показал, что лучшие и худшие уровни прочности после воздействия разных сред соответствуют разным уровням наполнения, разным составам каркаса и дозировкам фурфурола. Влияние соотношения компонентов на эти эксплуатационные свойства противоречиво. В частности: влияние содержания каркаса на прочность в 4-х средах соответствует разным участкам обобщенной кривой «степень наполнения – прочность».

4. С помощью итерационного случайного сканирования полей свойств в пяти координатах состава получены рациональные (оптимальные и компромиссно оптимальные) соотношения компонентов для ряда защитно-ремонтных композиций с учетом разных требований к материалу.

Литература

1. Evaluation of the Compatibility of Repair Materials for Concrete Structures / Venkateela G., Klein M., Najm H., Balaguru P. N. // International Journal of Concrete Structures and Materials. 2017. Vol. 11, Issue 3. P. 435–445. doi: <https://doi.org/10.1007/s40069-017-0208-5>

2. Study of the performance of four repairing material systems for hydraulic structures of concrete dams / Kormann A. C. M., Portella K. F., Pereira P. N., Santos R. P. // Cerâmica. 2003. Vol. 49, Issue 309. P. 48–54. doi: <https://doi.org/10.1590/s0366-69132003000100011>

3. Application of Epoxy Mortar in Anti-erosive Protection of the Spillway on the Xin'anjiang Hydropower Station Plant / Huang H., Hao J., Zhao B., Zhao X., Li M., Liu J., Shao W. // Energy Procedia. 2017. Vol. 105. P. 1199–1204. doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.412>

4. Stehlik M., Novak J. Verification of the effect of concrete surface protection on the permeability of acid gases using accelerated carbonation depth test in an atmosphere of 98 % CO₂ // Ceramics – Silikáty. 2011. Vol. 55, Issue 1. P. 79–84. doi: <https://doi.org/10.1155/2018/8386426>

5. Nguyen T. H., Nguyen T. A. Protection of Steel Rebar in Salt-Contaminated Cement Mortar Using Epoxy Nanocomposite Coatings // *International Journal of Electrochemistry*. 2018. Vol. 2018. P. 1–10. doi: <https://doi.org/10.1155/2018/8386426>
6. Pereira A. A. C., d' Almeida J. R. M. Effect of the hardener to epoxy monomer ratio on the water absorption behavior of the DGEBA/TETA epoxy system // *Polímeros*. 2016. Vol. 26, Issue 1. P. 30–37. doi: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2106>
7. Ozeren Ozgul E., Ozkul M. H. Effects of epoxy, hardener, and diluent types on the workability of epoxy mixtures // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 158. P. 369–377. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.008>
8. Debska B., Lichołai L. Resin Composites with High Chemical Resistance for Application in Civil Engineering // *Periodica Polytechnica Civil Engineering*. 2016. Vol. 60, Issue 2. P. 281–287. doi: <https://doi.org/10.3311/ppci.7744>
9. Dębska B., Wójcik K. Evaluation of the influence of aggregate type on selected properties of epoxy mortars // *E3S Web of Conferences*. 2018. Vol. 49. P. 00018. doi: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20184900018>
10. Mechanical Properties of Epoxy Resin Mortar with Sand Washing Waste as Filler / Yemam D., Kim B.-J., Moon J.-Y., Yi C. // *Materials*. 2017. Vol. 10, Issue 3. P. 246. doi: <https://doi.org/10.3390/ma10030246>
11. Концепция экологически безопасной защиты от морского обрастания и ее разработка с использованием каучук-эпоксидных покрытий / Раилкин А. И., Отвалко Ж. А., Коротков С. И., Фомин С. Е., Кулева Н. В. // *Морской биологический журнал*. 2017. Т. 2, № 3. С. 40–52. doi: <https://doi.org/10.21072/mbj.2017.02.3.04>
12. Valášek P. Long-Term Degradation of Composites Exposed to Liquid Environments in Agriculture // *Scientia Agriculturae Bohemica*. 2014. Vol. 45, Issue 3. P. 187–192. doi: <https://doi.org/10.2478/sab-2014-0107>
13. Гара Ан. А. Анализ влияния многофракционного каркаса на механические свойства полимерных композиций // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2014. № 55. С. 54–61.
14. Гара Ан. А. Эксплуатационные свойства эпоксидных композиций при воздействии адсорбционно-активных сред // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2016. № 62. С. 28–32.
15. Debska B., Lichołai L. Long-Term Chemical Resistance of Ecological Epoxy Polymer Composites // *Journal of Ecological Engineering*. 2018. Vol. 19, Issue 2. P. 204–212. doi: <https://doi.org/10.12911/22998993/82802>
16. Вознесенский В. А., Ляшенко Т. В., Довгань А. Д. Компромиссная минимизация полимероемкости и максимизация водо- и нефтестойкости защитного композита // *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди*. 2004. Вип. 11. С. 11–16.
17. Czarnecki L. Repair systems; searching towards compatibility measure // *Bonded Concrete Overlays. Proc. Int. RILEM Workshop*. 2004. P. 14–20.

18. Вознесенский В. А., Ляшенко Т. В. Методология рецептурно-технологических полей в компьютерном строительном материаловедении. Одесса, 2017. 168 с.

19. Патуроев В. В. Полимербетоны. Москва, 1987. 286 с.

20. Lyashenko T. V., Voznesensky V. A., Gavriliuk V. P. Multicriterial optimisation of autoclaved aerated concrete properties and expenditure of energy resources // Brittle Matrix Composites 9. 2009. P. 219–226. doi: <https://doi.org/10.1533/9781845697754.219>

21. Вознесенский В. А., Ляшенко Т. В., Довгань А. Д. Компромиссная многофакторная оптимизация гарантированного качества шлакощелочных вяжущих (максимизация прочности и морозостойкости, минимизация расхода ресурса) // Современное промышленное и гражданское строительство. 2007. Т. 3, № 1. С. 5–15.

22. Минералогическая энциклопедия / под ред. К. Фрея. Ленинград, 1985. С. 317–322.

Не является перепечаткой