

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI: 10.34031/article_5cfe59014559c5.13817036

¹Сорокин В.В., ^{1,*}Шарапов О.Н., ¹Шунькин Н.М., ¹Кирюшина Н.Ю.¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, д. 46

*E-mail: Y31rus@yandex.ru

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ, НАПОЛНЕННОЙ ТЕХНОГЕННЫМИ ОТХОДАМИ

Аннотация. В работе исследована микроструктура газосиликатных отходов. Установлено, что различия в характере распределения частиц по размерам влияют на реологию, абразивность и устойчивость к истиранию, прочность материала. Исследована кинетика полимеризации эпоксидных связующих в исходном и наполненном образцах: частицы наполнителя препятствуют сшиванию молекул полимера, нарушая объемную структуру полимерной матрицы. В результате исследований показана возможность направленного регулирования физико-механических свойств эпоксидных композитов за счет введения дисперсных наполнителей с приданием связующим комплекса более высоких физико-механических свойств, что расширяет области их применения в большинстве отраслей промышленности. Теоретическое обоснование состоит в том, что теплотехнические параметры наполнителя гораздо ниже параметров основного сырья, и в то же время пористость материала-наполнителя за счет собственных пор и образовавшихся при смешивании разнородных материалов дало эффект поглощения тепловой энергии, что в конечном итоге и приводит к увеличению термического сопротивления образцов, и незначительному уменьшению коэффициента теплопроводности.

Ключевые слова: эпоксидные компаунды, наполнение, газобетон, полимеризация.

Введение. В настоящее время эпоксидные смолы находят все более широкое применение во многих областях строительной индустрии в качестве клеевых составов, связующего вещества, гидроизоляционных и декоративных покрытий, химически и физически стойких покрытий. Этому способствует целый комплекс полезных свойств эпоксидных компаундов: простота отверждения, высокие механические и электроизоляционные свойства, высокая химическая стойкость, универсальность применения [6–8, 10]. Решение задачи разработки эпоксидных клеев и покрытий, сочетающих высокие показатели механической прочности, жесткости, теплопроводности, диэлектрических и других свойств с простотой технологии переработки и низкой стоимостью практически невозможно без применения наполнителей.

В качестве наполнителей, как правило, применяют твердые тонкодисперсные вещества с зернистой или пластинчатой структурой. Привлекательными для использования в качестве наполнителей являются техногенные отходы, преимущество которых заключается в низкой стоимости, низкой плотности, хороших прочностных характеристиках. Так, в работе Ерофеевой А.А. наполнителями служили бой стекла и кирпича [1]. В работе [2] предложен состав эпоксидно-древесной композиции, включающий пенополистирольную крошку и сосновые опилки; данная композиция применяется в качестве конструкционно-теплоизоляционного материала.

Введение в компаунд резиновой крошки и асбофрикционных отходов повышает деформационную работоспособность композита [3]. В работах [4, 5] на основе эпоксидной смолы и крупнотоннажного отхода – гидролизованного лигнина получены негорючие композиционные материалы. Одним из накопленных техногенных отходов в Белгородской области являются отходы газосиликатного бетона, образующиеся при торцевании массива блока. Частично часть их возвращают в производство, но объем образующихся отходов превышает переработку. Перспективным представляется использование данного отхода в качестве дисперсного наполнителя производства эпоксидных композитов.

Объекты и методы исследования. В качестве полимерных матриц были исследованы составы холодного отверждения на основе промышленных эпоксидиановых смол ЭД-20, их смесей с полиэтиленполиамином и частицами аэробела. Эпоксидно-диановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), представляет собой олигомер основе диглицидилового эфира дифенилолпропана. Отверждение проводили с помощью отвердителя полиэтиленполиамины ПЭПА (ТУ 2413-214-00203312-2002). В качестве дисперсного наполнителя использовались дроблённые газобетонные блоки марки D 500 с фракцией 0,2–0,8 мм.

Исследование образца газобетона методом оптической микроскопии показало, что неравно-

мерные частицы аэробела существуют в виде пористых частиц выделявшегося в автоклаве водорода. Поры Микрофотографии демонстрируют замкнутые поры округлой формы и тупиковые открытые поры, а также неровную поверхность

наполнителя. Данные различия в характере распределения частиц влияют на реологию, абразивность, теплоизоляционные свойства, прочность материала (рис. 1).

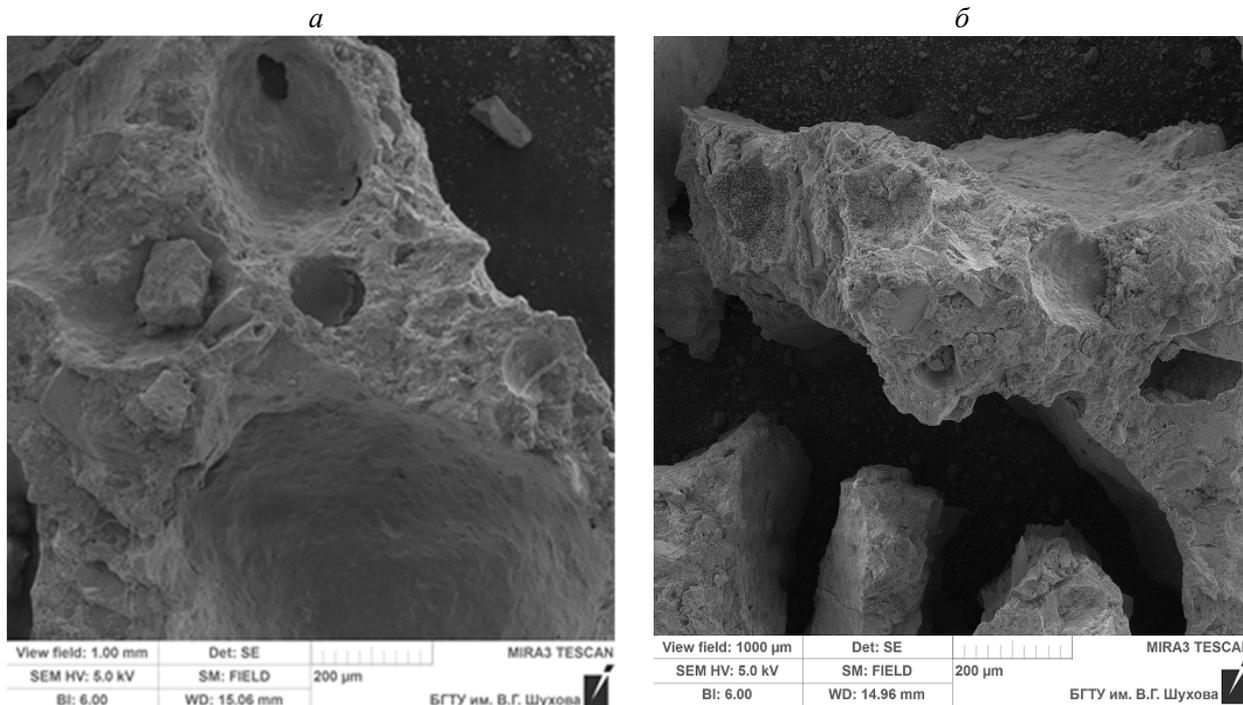


Рис. 1. Микроструктура газобетона с увеличением 1 мм (а), 1000 нм (б)

Образцы эпоксиполимеров, наполненных аэробелом, готовили путем одновременного добавления наполнителя и отвердителя в эпоксидную смолу при перемешивании. Эпоксидные связующие заливались в формы в виде прямоугольного параллелепипеда размером 25×25 см и равномерно распределялись по всей поверхности форм. Заливка происходила при комнатной температуре 22 °С, с последующим наблюдением за протеканием реакции, в ходе которой наблюдалось повышение температуры эпоксидиановой смолы и отвердителя. Показателем завершения реакции полимеризации являлось прекращение нагрева композиционной смеси. Жизнеспособность и степень отверждения композитных смесей представлены на рис. 2. Установлено, что при введении в качестве наполнителя частицы газобетона в количестве 50 масс. ч., процесс гелеобразования материала сопровождается сокращением времени с 80 мин до 65 минут и снижением температуры отверждения с 55 до 36 °С. Таким образом, частицы газобетона препятствуют сшиванию молекул полимера, нарушая объемную структуру матрицы, переводя ее в пленочное состояние.

Экспериментальные исследования композиционно отверждаемых эпоксидных смол проводились по ГОСТ 7076-99 [12].

Пузырьки воздуха, образовавшиеся в результате перемешивания композитных смесей, после их заливки в формы, под действием повышенной температуры, в ходе реакции полимеризации, поднимались к поверхности залитой формы и улетучивались. Тем самым оставляя форму с минимальным количеством воздушных пор и пустот [9,11].

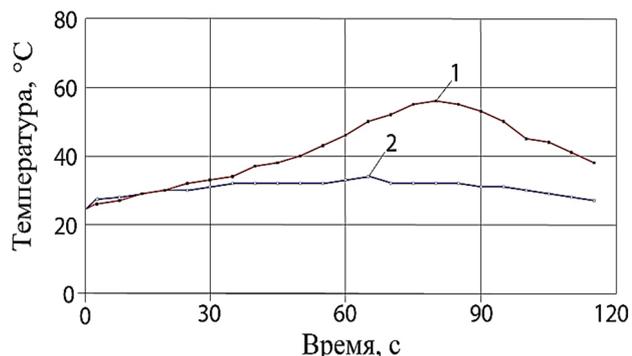


Рис. 2. Кинетика отверждения эпоксидных композиций состава, масс. ч.:
1 – 90 ЭД-20 + 10 ПЭПА;
2 – 90 ЭД-20 + 10 ПЭПА + 50 Аэробел

После полного отверждения композитных смесей с изготовленными образцами проводились испытания на определение теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме, на предварительно

градуированном приборе (согласно порядку и периодичности градуировки приведённых в приложении Б ГОСТ) ИТП-МГ4.

Предварительно грани образцов, контактирующих с рабочими поверхностями плит прибора, были отшлифованы до плоского и ровного состояния. Отклонение лицевых граней образцов от параллельности составляло не более 0,5 мм. Также образцы были высушены до постоянной массы, в ходе высушивания потери по массе в течение 0,5 ч не превышали 0,1 %.

Подлежащие испытанию образцы поочередно помещали в измерительный прибор. Длительность испытания одного образца составляла 5400 с. Температура холодильника и нагревателя составляла $T_x = 10$ °С, $T_n = 25$ °С. Температуры подбирались в соответствии с паспортными данными измерительного прибора в зависимости от толщины образцов.

Благодаря тому, что измерительное устройство обладает микропроцессором – обеспечивалось измерение сигналов датчиков стационарной установкой без прямого участия оператора. В результате чего, после завершения испытания образцов прибор приводил уже готовые вычисления физических значений. Вычисление теплопроводности Λ (эффективной теплопроводности)

и теплового сопротивления R (при стационарном тепловом режиме), производилось вычислительным устройством по формулам:

$$\Lambda = \frac{H \cdot q}{T_n - T_x} \quad (1)$$

$$R = \frac{T_n - T_x}{q} - 2R_k \quad (2)$$

где Λ – эффективная теплопроводность, R – тепловое сопротивление, R_k – тепловое сопротивление между лицевой гранью образца и рабочей поверхностью плиты прибора, H – толщина измерительного образца, q – плотность стационарного теплового потока, проходящего через измеряемый образец, T_n – температура горячей грани измеряемого образца, T_x – температура холодной грани измеряемого образца [12].

Определение показателей теплоёмкости и термического сопротивления исследуемых композиционно отверждаемых эпоксидных смол проводилось в соответствии с требованиями действующей нормативно-технической документации.

Основная часть. Результаты испытаний эпоксидных связующих представлены в табл. 1.

Таблица 1

Таблица сводных данных по результатам испытания

Состав композита, масс. ч.	Тепловое сопротивление, R , м ² К/Вт	Эффективная теплопроводность, Λ , Вт/мК	S , см ²	H , мм	m , кг	T_x , °С	T_n , °С	T_{Δ} , °С
90 ЭД-20 + 10 ПЭПА	0,22	0,034	625	7,5	0,52	10	25	15
90 ЭД-20 + 10 ПЭПА + 50 Аэробел	0,187	0,036	625	6	0,45	10	25	15

На основании результатов испытаний, приведённых в табл. 1, можно сделать вывод о том, что наполненный газобетоном композитный компаунд, обладает на 15 % менее высоким термическим сопротивлением в сравнении с ненаполненным образцом, что составляет $R_{\Delta} = 0,034$ м²·К/Вт. Теплопроводность наполненного полимера на 5,88 % больше теплопроводности исходного образца и составляет $\Lambda = 0,036$ Вт/мК.

Данные результаты связаны с физическими свойствами газобетона. При марке прочности D500 блок из газобетона имеет теплопроводность равную 0,112 Вт/м·К, при влажности 0 %, и 0,147 Вт/м·К при влажности 5 %, что на 0,078 Вт/м·К и 0,113 Вт/м·К соответственно больше коэффициента теплопроводности композита №1 состоящего исключительно из стандартной эпоксидно-диановой не отверждённой смолы ЭД-20 и полиэтиленполиамины в виде отвердителя ПЭПА. Так же немаловажен тот аспект, что

в результате дробления газоблока до фракции 0,8–0,2 мм был уменьшен объём ячеек воздуха, содержащийся в порах и пустотах исходного образца.

Выводы. В ходе проведения исследований выявлен характер влияния композитной добавки в виде дроблёного газобетона на свойство теплопроводности и термического сопротивления композиционно-отверждаемых эпоксидных смол [10, 12, 13].

Испытания показали, что применение данного наполнителя в соотношении 1/2 от массы образца, приводит к незначительным изменениям теплотехнических характеристик образца. Установлено, что композитная добавка приводит к увеличению значения теплопроводности от $\Lambda = 0,034$ Вт/м·К. (без наполнителя), до $\Lambda = 0,036$ Вт/м·К. (с наполнителем). А также к уменьшению термического сопротивления от $R = 0,220$ м²·К/Вт (без наполнителя), до

$R = 0,187 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$. (с наполнителем). Теоретическое обоснование данного результата состоит в том, что теплотехнические параметры наполнителя гораздо ниже параметров основного сырья, и в то же время пористость материала-наполнителя за счет собственных пор и образовавшихся при смешивании разнородных материалов дало эффект поглощения тепловой энергии, что в конечном итоге и привело к результатам эксперимента. На основании чего можем сделать вывод, что применение дроблёного газобетона в композициях эпоксидных смол приводит к увеличению термического сопротивления образцов, и незначительному уменьшению коэффициента теплопроводности.

Таким образом, приведенные в статье результаты исследования дают возможность установить различия в характере распределения частиц по размерам влияют на теплотехнические свойства материала. Результат исследований показал возможность направленного регулирования физико-механических и теплотехнических параметров эпоксидных композитов за счет введения дисперсных наполнителей с приданием связующим комплекса более высоких физико-механических и теплотехнических свойств, что расширяет области их применения в большинстве отраслей промышленности [8, 9, 14].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ерофеева А.А. Эпоксидные композиты с применением местных заполнителей, модифицированные карбамидными смолами и амидополиаминами: автореф. дис... канд. техн. наук / А.А. Ерофеева. Пенза. 2006. 20 с.
2. Пат. 2326912 Российская Федерация, МПК С09D163/02, В27N3/02, С04В111/27. Эпоксидно-древесная композиция с отходами производства пенополистирола / Ярцев В.П., Киселева О.А., Лотц Н.С.; патентообладатель ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет». № 2007101043/04; заявл. 09.01.2007; опубл. 20.06.2008. Электрон. версия печ. публ. Режим доступа: <http://www.fips.ru/>
3. Хорохордин А.М., Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б. Эпоксидные композиции в строительстве // Вестник воронежского государственного архитектурно-строительного университета. 2017. №1. С. 7–18.
4. Абрамова А.Г., Иванова Т.Г., Иванов С.В. Новые негорючие композиционные материалы на основе эпоксидной смолы и лигнина // Известия вузов. Северо-кавказский регион. Технические науки. 2014. № 5. С. 73–76.
5. Алалыкин А.А., Веснин Р.Л., Козулин Д.А. Получение модифицированного гидролизованного лигнина и его использование для наполнения и снижения горючести эпоксидных композиций // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. № 9. С. 1567–1574.
6. Agrawal A., Satapathy A. Mathematical model for evaluating effective thermal conductivity of polymer composites with hybrid fillers // Intern. J. of Thermal Sciences. 2015. №89. Pp. 203–209.
7. Gao B.Z., Xua J.Z., Pengc J.J., Kanga F.Y., Dua H.D., Lia J., Chianga S.W., Xua C.J., Hua N., Ninga X.S. Experimental and theoretical studies of effective thermal conductivity of composites made of silicone rubber and Al_2O_3 particles // Thermochimica Acta. 2015. № 20. Pp. 1–8.
8. Kasen M.B., Schramm R.E. Current status of standardized nonmetallic cryogenic laminates // Advances in Cryogenic Engineering. 1981. №28. Pp. 171–177.
9. Xua J., Gaoa B., Dua H., Kanga F. A statistical model for effective thermal conductivity of composite materials // Intern. J. of Thermal Sciences. 2016. № 104. Pp. 348–356.
10. Билалов Я.М., Вольных Д.Н., Байрамов В.В., Алиева С.Ф., Мамедов И.С. Модификация эпоксидной смолы ЭД-16 глицидил-уретановым олигомером // Пластические массы. 2011. №7. С. 5-8.
11. Богатеев Д.Г., Богатеев Г.Г., Михайлов А.С., Абдуллин И.А., Михайлов В.А., Моисеева Н.А. Исследование характеристик теплозащитных покрытий // Вестник казанского технологического университета. 2010. №7. С. 350–356.
12. ГОСТ 7076-99 «Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме». МНТКС. Москва 2000. 23 с.
13. Старокадомский Д. Длинный век эпоксидки // Наука и жизнь. 2018. № 1. С. 66–69.
14. Кудряков А.И., Турнаева Е.А., Хафизова Э.Н. Декоративные покрытия на основе эпоксидных смол для производства фасадных плит // Вестник томского государственного архитектурно-строительного университета. 2010. №1. С. 136–142.
15. Рябов Д.Д., Наумкин Н.С., Шестаков А.Б., Иваненко А.А., Шестаков Н.П. Исследование эпоксидного полимера, полученного в результате полимеризации на границе раздела эпоксидная смола – отвердитель // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2012. №8. С. 133–134.

Информация об авторах

Сорокин Владимир Васильевич, студент кафедры строительства и городского хозяйства. E-mail: Y31rus@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Шарапов Олег Николаевич, старший преподаватель кафедры строительства и городского хозяйства. E-mail: Y31rus@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Шуныкин Никита Максимович, студент кафедры строительства и городского хозяйства. E-mail: Y31rus@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Кирюшина Наталья Юрьевна, кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии. E-mail: nataeso@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в марте 2019 г.

© Сорокин В.В., Шарапов О.Н., Шуныкин Н.М., Кирюшина Н.Ю., 2019

¹*Sorokin V.V., ^{1,*}Sharapov O.N., ¹Shunkin N.M., ¹Kiryushina N.Yu.*

¹*Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46*

**E-mail: Y31rus@yandex.ru*

NEW POLYMERIC COMPOSITES BASED ON EPOXY RESIN WITH TECHNOGENIC WASTES

Abstract. *The microstructure of gas silicate wastes is investigated. It is established, differences in particle size distribution affect rheology, abrasivity, abrasion resistance and material strength. The kinetics of polymerization of epoxy binders in the initial and filled samples is investigated: filler particles prevent the crosslinking of polymer molecules, breaking the bulk structure of the polymer matrix. As a result of research, the possibility of directional regulation of the physicomechanical properties of epoxy composites due to the introduction of dispersed fillers is shown, giving the binder complexes higher physicomechanical properties, which expands the areas of their application in most industries. The theoretical justification is that the thermal parameters of the filler are much lower than the parameters of the main raw material. At the same time, the porosity of the filler material due to its own pores and heterogeneous materials formed during mixing gives the effect of thermal energy absorption, which ultimately leads to an increase in the thermal resistance of the samples and a slight decrease in the thermal conductivity coefficient.*

Keywords: *epoxide compounds, filling, aerated concrete, polymerization.*

REFERENCES

1. Erofeeva A.A. Epoxy composites with the use of local fillers, modified with carbamide resins and amid-polyamines: synopsis of thesis of a candidate of technology [*Epoksidnye kompozity s primeneniem mestnyh zapolnitelej, modificirovannye karbamidnymi smolami i amidopoliaminami*]. Penza. 2006. 20 p. (rus)

2. Yartsev V.P., Kiseleva O.A., Lotz N.S. Patent 2326912 Russian Federation, IPC C09D163/02, B27N3/02, C04B111/27. Epoxy-wooden composite with polystyrene production waste [*Epoksidno-drevesnaya kompoziciya s othodami proizvodstva penopolistirola*]; № 2007101043/04; publ. 20.06.2008. On-line version of printed publication. Access mode: <http://www.fips.ru/> (rus)

3. Khorokhordin A.M., Khorokhordina E.A., Rudakov O.B. Epoxy compositions in construction

[*Epoksidnye kompozicii v stroitel'stve*]. Bulletin in Voronezh State Architecture and Construction University. 2017. No. 1. Pp. 7–18. (rus)

4. Abramova A.G., Ivanova T.G., Ivanov S.V. New incombustible composite materials based on epoxy resin and lignin. News of Higher Educational Institutions. North Caucasian region. Technical sciences. 2014. No. 5. Pp. 73–76.

5. Alalykin A.A., Vesnin R.L., Kozulin D.A. Obtaining modified hydrolized lignin and its application for filling epoxy composites and reducing their flammability [*Poluchenie modificirovannogo gidroliznogo lignina i ego ispol'zovanie dlya napolneniya i snizheniya goryuchesti epoksidnyh kompozicij*]. Journal of Applied Chemistry. 2011. V. 84. No. 9. Pp. 1567–1574. (rus)

6. Agrawal A., Satapathy A. Mathematical model for evaluating effective thermal conductivity

of polymer composites with hybrid fillers. Intern. J. of Thermal Sciences. 2015. No. 89. Pp. 203–209.

7. Gao B.Z., Xua J.Z., Peng J.J., Kanga F.Y., Dua H.D., Lia J., Chianga S.W., Xua C.J., Hua N., Ninga X.S. Experimental and theoretical studies of effective thermal conductivity of composites made of silicone rubber and Al₂O₃ particles. Thermochimica Acta. 2015. No. 20. Pp. 1–8.

8. Kasen M.B., Schramm R.E. Current status of standardized nonmetallic cryogenic laminates. Advances in Cryogenic Engineering. 1981. №28. Pp. 171–177.

9. Xua J., Gao B., Dua H., Kanga F. A statistical model for effective thermal conductivity of composite materials. Intern. J. Of Thermal Sciences. 2016. No. 104. Pp. 348–356.

10. Bilalov Ya.M., Volnykh D.N., Bayramov V.V., Alieva S.F., Mamedov I.S. Modification of epoxy resin ED-16 glycidyl-urethane oligomer [Modifikatsiya epoksidnoj smoly ED-16 glicidil-uretanovym oligomerom]. Plastic masses. 2011. №7. Pp. 5–8. (rus)

11. Bogateev D.G., Bogateev G.G., Mikhailov A.S., Abdullin I.A., Mikhailov V.A., Moiseeva N.A. Research of the properties of heat-insulating coatings [Issledovanie harakteristik teplozashchitnykh pokrytij]. Bulletin of Kazan Technological University. 2010. No. 7. Pp. 350–356. (rus)

12. GOST 7076-99 «Building materials and products. Method of determining heat conductivity and heat transfer resistance at steady temperature conditions» [Materialy i izdeliya stroitel'nye. Metod opredeleniya teploprovodnosti i termicheskogo soprotivleniya pri stacionarnom teplovom rezhime]. MNTKS. Moscow 2000. 23 p. (rus)

13. Starokadomsky D. Long life of epoxy resin [Dlinnyj vek epoksidki]. Science and life. 2018. No. 1. Pp. 66–69. (rus)

14. Kudyakov A.I., Turnaeva E.A., Khafizova E.N. Decorative coatings on the basis of epoxy resins for facade boards production [Dekorativnye pokrytiya na osnove epoksidnykh smol dlya proizvodstva fasadnykh plit]. Bulletin of Tomsk State Architecture and Construction University. 2010. No. 1. Pp. 136–142. (rus)

15. Ryabov D.D., Naumkin N.S., Shestakov A.B., Ivanenko A.A., Shestakov N.P. Research of an epoxy polymer, obtained as a result of polymerization at the interface epoxy resin – hardener [Issledovanie epoksidnogo polimera, poluchennogo v rezul'tate polimerizatsii na granice razdela epoksidnaya smola – otverditel]. Topical issues of air transport and space technology. 2012. No. 8. Pp. 133–134. (rus)

Information about the authors

Sorokin, Vladimir V. Student. E-mail: Y31rus@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, St. Kostyukova, 46.

Sharapov, Oleg N. Senior. E-mail: Y31rus@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, St. Kostyukova, 46.

Shunkin, Nikita M. Student. E-mail: Y31rus@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, Kostyukova str., 46.

Kiryushina, Natalia Yr. PhD, Associate Professor. E-mail: nataeco@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, St. Kostyukova, 46.

Received in March 2019

Для цитирования:

Сорокин В.В., Шараров О.Н., Шунькин Н.М., Кирюшина Н.Ю. Новые полимерные композиты на основе эпоксидной смолы, наполненной техногенными отходами // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. № 6. С. 8–13. DOI: 10.34031/article_5cfe59014559c5.13817036

For citation:

Sorokin V.V., Sharapov O.N., Shunkin N.M., Kiryushina N.Yu. New polymeric composites based on epoxy resin with techogenic wastes. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2019. No. 6. Pp. 8–13. DOI: 10.34031/article_5cfe59014559c5.13817036