

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НАБЕРЕЖНОЧЕЛНИНСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра Материалов, технологий и качества

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по дисциплине
«Технология полимерных и композиционных материалов»
для студентов технических направлений бакалавриата

Набережные Челны
2018

Печатается по решению методической комиссии
Автомобильного отделения Набережночелнинского института
(филиала) Казанского Федерального Университета

Рецензент:

доктор технических наук, профессор **Астащенко В.И.**

Композиционные материалы: методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Технология полимерных и композиционных материалов» для студентов технических направлений бакалавриата / *Бобрышев А.А., Мухаметзянова Г.Ф., Западнава Н.Н., Западнава Е.А.* – Набережные Челны: ИПЦ Набережночелнинского института КФУ, 2018. – 31 с.

Методические указания предназначены для использования в учебном процессе студентами очной и заочной формы обучения

СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа №1. Изготовление композитных материалов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и отходов текстильной промышленности методом ручной укладки (контактным формованием).....	4
Лабораторная работа №2. Механо-клеевой ремонт и восстановление изделий из пластмасс и полимерных композитов.....	16
Лабораторная работа № 3. Влияние порошкового полимера этилгидроксиэтил целлюлозы (ЭГЭЦ) на основе вторичных ресурсов на сроки схватывания неорганического связующего (цемента ПЦ-400 Д-0).....	24
Рекомендуемая литература	31

Лабораторная работа №1

Изготовление композитных материалов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и отходов текстильной промышленности методом ручной укладки (контактным формованием)

Контактное формование заключается в следующем: вначале изготавливают форму из гипса, слоистого пластика, листового металла или другого материала. На форму наносят разделительный слой — водно-спиртовой раствор поливинилового спирта или суспензию воска в бензине. Иногда применяют целлофановые пленки. Разделительный слой предотвращает прилипание связующего к форме. На разделительный слой наносят первый декоративный слой связующего — чаще всего ненасыщенную полиэфирную смолу с добавкой инициатора и ускорителя.

После гелеобразования декоративного слоя на него наносят связующее, а затем раскроенный стеклонаполнитель, который прикатывают гладкими или ребристыми валиками. Аналогично наносят следующие слои связующего и стеклонаполнителя до набора достаточной толщины. После нанесения последнего слоя следует выдержка (для отверждения) при комнатной температуре в течение $10 \div 24$ ч и более в зависимости от используемого связующего. Проводят и горячее отверждение в обогреваемых камерах при $120 \div 130^{\circ} \text{C}$ для ускорения процесса. Готовое изделие снимают с формы и подвергают механической обработке (защипка заусенец, сверление, фрезерование, полирование и др.).

На рис. 1 показано схематически расположение всех элементов стеклопластика при формовании методом ручной укладки.

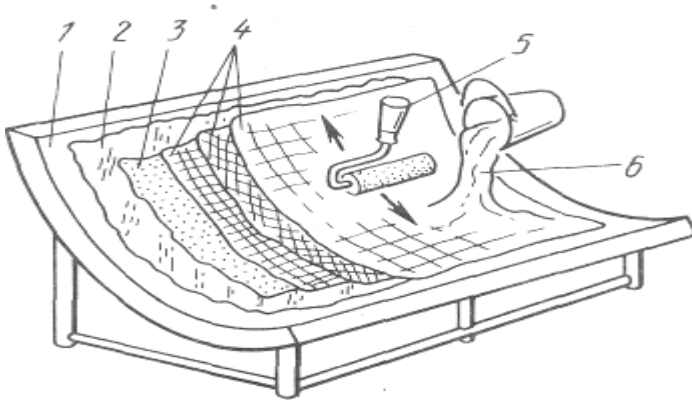


Рис. 1. Элементы конструкции формы и изделия при формировании методом ручной укладкой.
 1— форма; 2 — разделительная пленка; 3 — наружный смоляной слой; 4 — стекловолокно; 5 — ручной валик; 6 — смола в смеси с катализатором.

Достоинством контактного способа является простота технологии и оснастки; крупными недостатками — низкая производительность, невысокие прочностные свойства изделий, трудоемкость, а также вредность производства.

Цель работы: изучить различные методы ручного формирования волокнисто – армированных композитов.

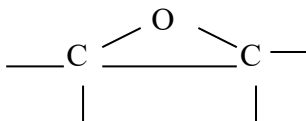
Приборы и материалы

1. Весы аналитические ГОСТ.
2. Термо-шкаф ГОСТ.
3. Стеклоткань с ячейками 3x3 мм.
4. Смола эпоксидная ЭД-20.
5. Отвердитель (ПЭПА – полиэтиленполиамин).
6. Растворитель – ацетон.
7. Цемент марки 400 Д-0.
8. Сажа.
9. Антиадгезионная смазка (парафин).

Примерные рецептурный состав композиции (матричного материала)

1. Смола эпоксидная ЭД-20 10 м.ч.
2. Отвердитель (ПЭПА – полиэтиленполиамин) 1-2 м.ч.
3. Цемент марки 400 Д-0 10 м.ч.
4. Растворитель – ацетон 3-5 м.ч.
5. Прочие компоненты

Эпоксидными смолами называются олигомеры или мономеры, содержащие в молекуле не менее двух α - окисных (эпоксидных) групп



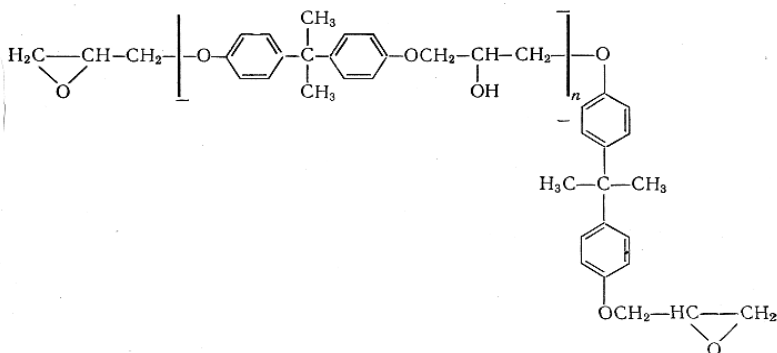
и способные превращаться в полимеры пространственного строения.

Эпоксидное кольцо представляет собой напряженную структуру, что обуславливает высокую реакционную способность эпоксидных соединений.

Основной вид эпоксидных смол, выпускаемых промышленностью, - эпоксидиановые, получаемые из **эпихлоргидрина и дифенилолпропана**.

Эпоксидные смолы представляют собой смесь молекул различной длины (с различным значением n), в том числе они содержат и диглицидиловый эфир дифенилолпропанола ($n=0$). Последний в особенно больших количествах присутствует в низкомолекулярных (жидких) эпоксидных смолах. Поэтому для них среднее значение n меньше 1.

В общем виде строение эпоксидных смол можно представить следующей формулой.



Следует отметить, что эти эпоксидные смолы представляют собой смесь молекул различной длины (с разным значением n), в том числе они содержат и диглицидиловый эфир дифенилолпропанола ($n = 0$). Последний в особенно больших количествах присутствует в низкомолекулярных (жидких) эпоксидных смолах. Поэтому для них среднее значение n меньше 1.

Молекулярная масса эпоксидных смол определяется мольным соотношением **эпихлоргидрина / дифенилолпропана**, чем выше это соотношение, тем меньше средняя молекулярная масса смолы.

Так, для получения широко применяемых смол ЭД-16 и ЭД-20 **эпихлоргидрин и дифенилолпропан** берутся в мольном соотношении 2,3:1 и (5-7):1 соответственно. В зависимости от молекулярной массы эпоксидные смолы представляют собой жидкости различной вязкости или твердые хрупкие вещества, плотностью 1150-1210 кг/м³. Некоторые свойства ряда эпоксидиановых смол представлены ниже:

Таблица 1

Вид смолы	ЭД-22	ЭД-20	ЭД-16	ЭД-14	ЭД-10	Д-8
Содержание эпоксидных групп, %	22,1-23,1	19,9 - 22,0	16,0 - 18,0	13,9 - 15,9	10,0 - 13,0	8,0-10
Молекулярная масса	360-390	390-430	480-540	540-620	660-860	860-1100
Средняя степень поликонденсации n	0,09-0,18	0,18 - 0,31	0,49 - 0,68	0,68 - 0,96	1,13 -1,8	1,80-2,51
Вязкость при 25 ⁰ С Па с	7-12	12-25	-	-	-	-

Отверждение эпоксидных смол

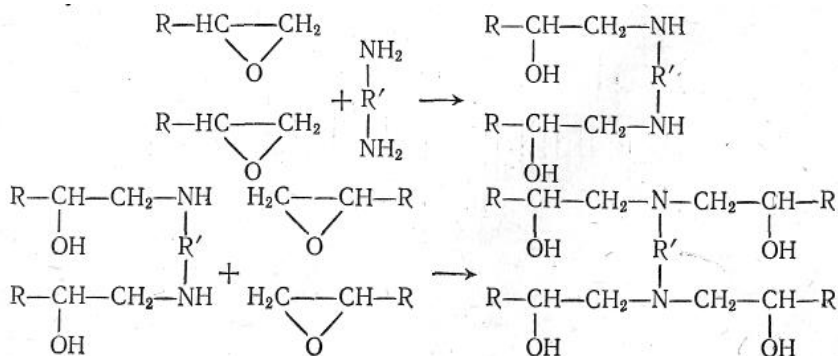
Эпоксидные смолы, содержащие реакционноспособные эпоксидные группы, отверждаются многими низкомолекулярными соединениями, олигомерами и полимерами. В числе часто используемых с этой целью веществ – превичные алифатические и ароматические ди- и полиамины (полиэтиленполиамин, гексаметилендиамин, диэтилентриамин, *m*-фенилдиамин и т. д.), дициандиамида, ангидриды ди- и тетракарбоновых кислот, третичные амины, их комплексы и др.

Алифатичные диамины способны отверждать эпоксидные смолы на холоде, а отверждение ароматическими диаминами проводят при 80⁰ С и выше. Наиболее часто для отверждения эпоксидных смол на холоде используют

полиэтиленполиамины общей формулы $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$, где $n=1-4$.

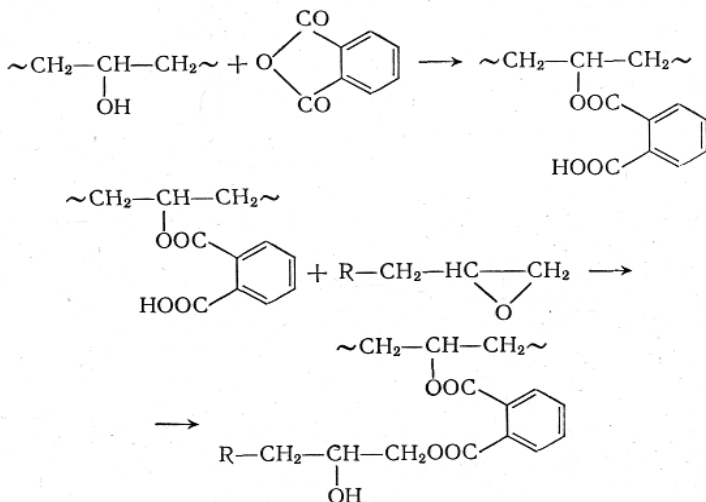
Отвердителями эпоксидных смол могут служить также полимеры и олигомеры содержащие реакционноспособные по отношению к эпоксидным функциональные группы – гидроксильные (фенолформальдегидные смолы), карбоксильные (полиэфиры), аминные (полиамиды) и др.

При использовании полиаминов с эпоксидными группами смолы взаимодействуют все подвижные атомы водорода амина. В случае применения первичных диаминов отверждение проходит по следующей схеме:



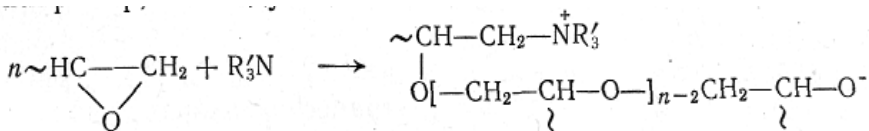
где R — остаток смолы; R' — алифатический или ароматический радикал.

При отверждении ангидридами дикарбоновых кислот, например фталевым, вначале с ангидридом реагируют гидроксильные группы смолы, а затем образовавшиеся карбоксильные группы взаимодействуют с эпоксидными:



где R — остаток смолы.

Третичные амины, как и их комплексы, отверждают эпоксидные смолы путем ионной полимеризации по эпоксидным группам. В присутствии третичных аминов отверждение протекает, например, по следующей схеме:



Отвердителями эпоксидных смол могут служить также полимеры и олигомеры, содержащие реакционноспособные по отношению к эпоксидным функциональные группы — гидроксильные (фенолоформальдегидные смолы), карбоксильные (полиэфиры), аминные (полиамиды) и др.

Поперечные связи в отвержденных эпоксидиановых смолах расположены сравнительно редко. Поэтому они менее хрупки, чем, например, фенолоформальдегидные или аминоформальдегидные.

Свойства и применение эпоксидных смол

Достоинством эпоксидных смол являются их механическая прочность, химическая стойкость, высокие диэлектрические свойства после отверждения, малая усадка, прекрасная адгезия к металлам, стеклу, дереву и ряду других материалов, а также то что при их отверждении не происходит отщепления летучих веществ.

Эпоксидные смолы легко совмещаются со многими полимерами и олигомерами, что используется для повышения некоторых их свойств. Из модифицированных таким образом эпоксидных смол большой интерес представляют эпоксидно-полиуретановые (повышенная адгезионная способность и физико-механические свойства), эпоксидно-фенольные (повышенная термостойкость сравнительно с эпоксидными смолами), эпоксидно-полиэфирные (повышенная стойкость к ударным нагрузкам), эпоксидно-фурановые, эпоксидно-полиамидные и др.

В зависимости от свойств ЭС (эпоксидные смолы) применяются для получения клеев, литых изделий и слоистых пластиков, стеклопластиков, покрытий и др.

Клеи на основе ЭС могут быть жидкими, в виде порошка и прутков, например клей эпоксид-П (порошок) или эпоксид-Пр (пруток). При использовании последних склеиваемые поверхности нагревают до 120°C и посыпают порошком или натирают прутком. При этом клей плавится и растекается по поверхности. Склеивание проводят при $160\text{-}200^{\circ}\text{C}$ и выдержке 0,5-4ч. Прочность склеивания углеродистой стали составляет 30-35 МПа. Склеивание Э кле-

ями при использовании соответствующего отвердителя может осуществляться и без нагревания. Прочность склеивания стали на холоде составляет 10-15 МПа.

Очень эффективно применение эпоксидных смол в качестве связующего при формировании крупногабаритных изделий разными способами с применением стекловолоконистых наполнителей.

На основе эпоксидных смол изготавливают электроизоляционные компаунды горячего и холодного отверждения, которые представляют собой композиции эпоксидной смолы, отвердителя, наполнителя и пластификатора. Эти компаунды влагостойки и выдерживают длительное нагревание до 120—130⁰ С. Их применяют для заливки контурных катушек, трансформаторов, дросселей, цементации витков катушек в электрических машинах, склеивания высоковольтных фарфоровых изоляторов, электроизоляции мест соединения проводов и т. д. Наполнителями при получении компаундов служат волокнистые и порошкообразные материалы: стеклянные волокна, двуокись кремния и др.

Процесс изготовления заливочных компаундов заключается в том, что эпоксидную смолу ЭД-20 или ЭД-16 прогревают до 70—80⁰ С и затем заливают в вакуум-смеситель, нагретый до 80—100⁰ С. При работающей мешалке к смоле добавляют пластификатор, например дибутилфталат, перемешивают 5—10 мин и постепенно загружают предварительно подогретый наполнитель. Композицию перемешивают 20—30 мин при 80—100⁰ С, после чего в смесителе на 20—25 мин создают вакуум 80—86 кПа для удаления пузырьков воздуха из компаунда.

В зависимости от допустимой температуры отверждения компаунда применяют различные отвердители. Например, для отверждения при повышенной температуре можно использовать малеиновый ангидрид, который расплавляют и прибавляют к композиции смолы, пластифика-

тора и наполнителя. Смешение продолжается 15—20 мин при 80—100⁰ С, после чего снова на 3—5 мин создают вакуум и заливают компаунд в формы. Формы помещают в термошкаф и нагревают 2 ч при 70⁰ С. Затем в течение 6 ч поднимают температуру до 120⁰ С и выдерживают формы еще 6 ч при этой температуре. После этого температуру повышают до 140—150⁰ С выдерживают компаунд в течение 24 ч.

Для отверждения компаундов при комнатной температуре обычно применяют первичные ди- и полиамины.

Эпоксидные смолы широко применяются для получения лакокрасочных покрытий. В этих случаях смола отверждается уже в виде нанесенной пленки.

Кроме эпоксидиановых выпускаются эпоксидные смолы, получаемые взаимодействием эпихлоргидрина с резорцином, ароматическими моно- и диаминами (анилином, 4,4'-диаминодифенилметаном), а также с гликолями — так называемые алифатические эпоксидные смолы. Последние отличаются пониженной вязкостью, повышенной эластичностью в отвержденном состоянии и применяются преимущественно как разбавители эпоксидиановых смол.

Наиболее эффективно применение ЭС в качестве связующего при формировании крупногабаритных изделий разными способами с применением стекловолоконистых наполнителей. ЭС широко применяют для получения лакокрасочных покрытий. В этих случаях смола отверждается уже в виде пленки.

Таблица 2

**Физико-механические и диэлектрические свойства
эпоксидиановых смол, отвержденных диэтилентриамином
(1) и малеиновым ангидридом (2)**

Эксплуатационные показатели	Отвержденные диэтилентриамином (1)	Отвержденные малеиновым ангидридом (2)
Плотность, кг/м ³	1200-1250	1200-1250
Разрушающее напряжение, МПа при растяжении: при сжатии: при изгибе	43-65 150-230 80-110	45-75 100-150 100-150
Ударная вязкость, кДж/м ²	5-8	15-18
Твердость по Бри-неллю, МПа	110-120	120-150
Теплостойкость по Мартенсу, °С	60	100-120
Водопоглощение, %	0,05	0,03
Электрическая прочность, МВ/м	15-16	15-16
Тангенс угла ди-электрических по-терь при 10 ⁶ Гц	0,05-0,1	0,01-0,02
Удельное электри-ческое сопротивление: поверхностное, Ом объемное, Ом • м	2•10 ¹⁴ 2•10 ¹⁴	10 ¹¹ -10 ¹² 10 ¹³

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой композиционный материал?
2. Какие материалы являются матричными в композиционных материалах?
3. В зависимости от вида армирующего элемента, композиты разделены на какие группы?
4. Что представляют собой дисперсно-упрочненные композиты? Приведите примеры.
5. В чем заключается особенность волокнистой композиционной структуры?
6. Какими основными параметрами определяются механические свойства композита?
7. Какие виды эпоксидных смол производят на территории России?
8. Чем отверждают эпоксидные смолы?
9. Какие отходы текстильной промышленности используют в качестве армирующего элемента в композитах?
10. Свойства и применение эпоксидных смол.

Лабораторная работа №2

Механо-клеевой ремонт и восстановление изделий из пластмасс и полимерных композитов

Существует несколько методов соединения и ремонта композиционных материалов на основе пластических масс (термопластов, реактопластов): механическое соединение материалов; клеевое соединение материалов; сварное соединение материалов.

Механические соединения композитных деталей различаются по видам используемых металлических креплений: клепаные, резьбовые и штифтовые. На рис.2 представлены типы соединений изделий из композитов на основе пластических масс [1].

Применение того или иного вида соединения зависит от типа нагрузок (статические или усталостные), легкости в производстве, стоимости и от специальных условий (необходимости получения съемных, подвижных или других видов соединений) [1].

Могут осуществляться и механические соединения слоистых композитов с металлами (для этого они совмещаются, засверливаются и соединяются заклепками, болтами, винтами или штифтами) [1]. Следует отметить, что механически соединяются изделия на основе пластических масс как вновь изготавливаемые, так ремонтируемые.

Сварка и склеивание применяется для неразъемных соединений пластмассовых деталей или полуфабрикатов — пленок, листов, труб. При сварке свариваемые участки поверхностей нагреваются до расплавления и соединяют при сравнительно небольшом давлении ($0,5 \div 1,0$ МПа). При этом происходит взаимная диффузия свариваемого материала в зоне контакта [2].

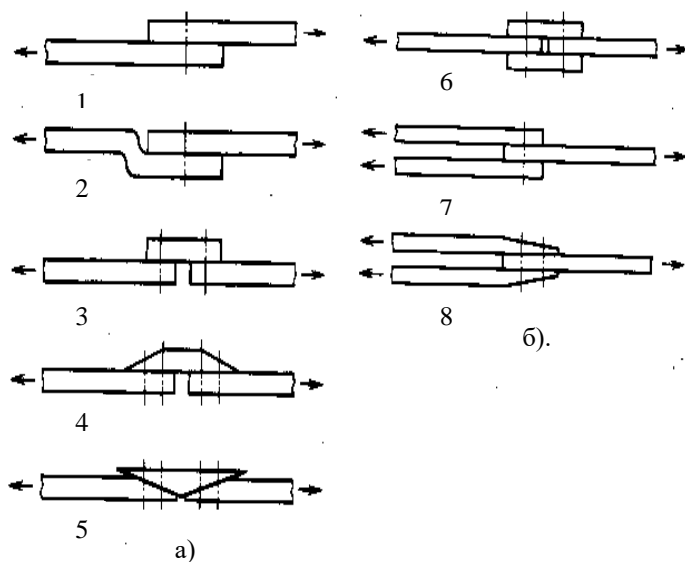


Рис. 2. Типы механических соединений деталей из композитов.

а) — простые соединения:

1 — обычное нахлесточное; 2 — нахлесточное с изгибом; 3 — стыковое с простой накладкой; 4 — стыковое со скошенной накладкой; 5 — соединения в ус с накладкой.

б) — двойные соединения:

6 — стыковое с двумя накладками; 7 — двустороннее нахлесточное; 8 — скошенное двустороннее нахлесточное.

Физико-химический процесс склеивания сложен и недостаточно изучен. Разрушение клеевого соединения происходит либо на границе клеевого слоя с подложкой, либо по самому клеевому шву, в зависимости от соотношения сил адгезии и когезии. Адгезия клея прежде всего определяется диффузией клея в подложку, его адсорбционным взаимодействием со склеиваемыми поверхностями,

электрическим взаимодействием поверхности подложек и клея, а также образованием химических связей между ними [2].

В качестве основы клеев используют следующие промышленные адгезивы:

1) термопластичные (акриловые, целлюлозные, сульфоновые, виниловые, резиноподобные, неорганические, натуральные);

2) терморезактивные (эпоксидные, фенолоформальдегидные, полиэфирные, полиимидные, карбомидные).

Классическими для соединений адгезионного типа являются следующие: соединения в ус, нахлесточное со скосом, простое нахлесточное и модифицированное нахлесточное. На рис. 3. схематично изображены эти виды соединений. Каждый из типов соединений имеет свои преимущества в зависимости от характера и направления приложения нагрузок.

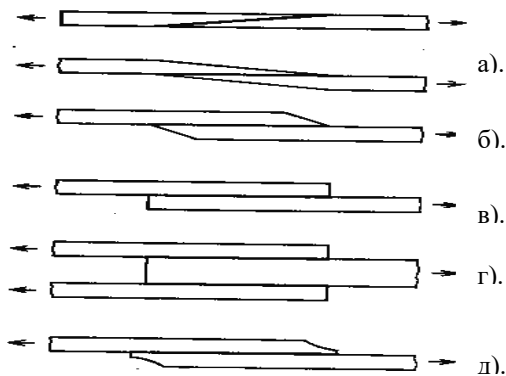


Рис. 3. Виды соединений:

а — в ус; б — нахлесточное со скосом; в — простое нахлесточное; г — двойное нахлесточное; д — модифицированное нахлесточное.

Каждый из выше перечисленных методов имеет свои недостатки. Изделия соединенные механически ослаблены элементами отверстий, пазов, не эстетичны, не имеют гладкую внешнюю поверхность, места соединений не герметичны, не однородны и т. д.

К недостаткам адгезионных соединений можно отнести:

1. после отверждения связующего соединение становится неразъемным;
2. сопротивление ползучести при повышении температуры невелико для большинства типов адгезивов;
3. эффективность полученных связей зависит от точности взаимного расположения деталей [1].

Свариванию подвергаются изделия только на основе термопластичных пластмасс, места сваривания имеют меньшие прочностные показатели.

Технология метода. Проведенные экспериментальные исследования показали, что наиболее высокие физико-механические и эксплуатационные показатели имеют механо-клеевые соединения, получаемые совмещенным методом.

Для этих целей наиболее эффективными являются не вспененные эпоксиполиуретановые клеи с малым временем отверждения (0,3÷15,0 мин.), и высокой адгезионной способностью к различным подложкам (термопластичным материалам, металлам, стеклу, керамики, дереву и др.).

С целью получения жестких малопористых уретанов разработан метод опережающей полимеризации, заключающийся в том, что в эпоксиполиэфирную смесь вводится кремнеорганический модификатор-ускоритель класса полисилозанов. При совмещении модифицированной эпоксиполиэфирной смеси с полиизоцианатом, полисилозан связывает структурную влагу и ускоряет реакцию взаимодействия полиэфира и отвердителя. При этом взаимо-

действие изоцианата и воды сводится к минимуму и протекает медленнее основной реакции полимеризации. В целом, увеличивается скорость полимеризации эпоксиполиуретана и снижается реактивность изоцианата по отношению к воде, что нивелирует эффект вспенивания.

Совмещенный метод позволяет эффективно соединять элементы изделия встык при толщине от 1,0 до 10,0 мм (см. рис 4.). При этом возможно соединять изделия, имеющие рваный характер разрушенных поверхностей рис.4, Б.

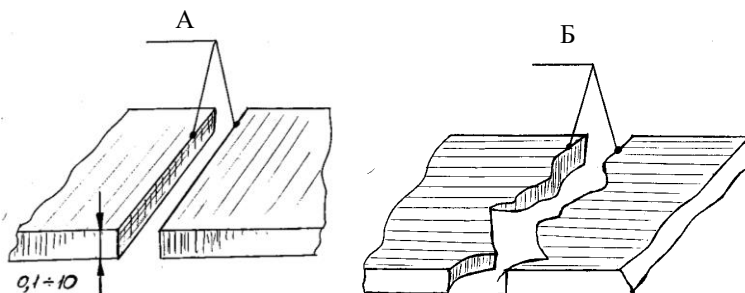


Рис. 4. А – схема разрушения изделия по плоскости;
Б - схема изделия с рваным характером поверхностей.

Операционная технология соединения разрушенных изделий на основе пластических масс аналогична технологии ремонта изделий из волокнисто-армированных композитов.

Технологический процесс соединения ремонтируемых изделий состоит из следующих операций:

- 1) подготовка основных и вспомогательных материалов;
- 2) подготовка разрушенных элементов изделия;
- 3) очистка соединяемых поверхностей от загрязнений;
- 4) подгонка соединяемых поверхностей;

5) придание шероховатости основным и прилегающим поверхностям;

6) сверление отверстий по границе разрушения поверхностей (рекомендуемый диаметр отверстий должен соответствовать сумме $0,3 \div 0,4$ мм + Ø проволоки; расстояние от края разрушенной поверхности должно соответствовать $3,0 \div 10,0$ мм, расстояние между отверстиями – до 5 Ø в зависимости от толщины изделия);

7) стягивание разрушенных краев металлическими скобами встык, проволокой диаметром $0,5 \div 2,0$ мм., см. рис.2 (стягивание скоб осуществляется при помощи специального приспособления, принцип работы которого заключается в винтовом скручивании свободных концов провода до момента соединения встык и полного охвата металлической арматуры поверхностей соединяемых элементов);

8) окончательная очистка соединяемых поверхностей от загрязнений;

9) смешение компонентов клея в тех случаях, когда готовый клей быстро отверждается и его нельзя долго хранить в готовом виде;

10) нанесение жидкого адгезива (с высокой проникающей способностью) на подложку кистью, распылением или другими способами;

11) укладка тканного армирующего материала предварительно пропитанного адгезивом на внутреннюю область изделия согласно условиям нагружения (армирование является обязательным условие предлагаемого метода, в качестве армирующего материала рекомендуется использовать стеклоткань с ячейками $0,1 \times 0,1 \div 0,5 \times 0,5$ мм);

12) соединение склеиваемых деталей под давлением ($0,05 \div 1,0$ МПа) и выдержка;

13) испытание клеевого соединения (простукиванием, ультразвуковым методом, рентгеноскопией и т. д.);

14) окончательный отделочный ремонт;

- 15) косметический ремонт;
- 16) окрашивание;
- 17) контроль качества.

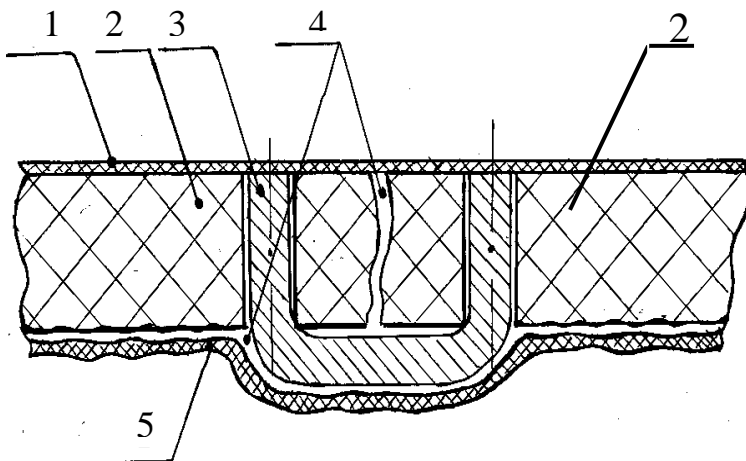


Рис. 5. Схема одного из вариантов соединения изделий механо-клеевым методом:

1 – отделочный слой; 2 – соединяемые элементы; 3 – металлическая скоба; 4 – заливочный адгезив; 5 – слой стеклоткани пропитанный адгезивом.

Приборы и материалы

1. Весы аналитические ГОСТ.
2. Термо-шкаф ГОСТ.
3. Стеклоткань с ячейками 3х3 мм.
4. Смола эпоксидная ЭД-20.
5. Отвердитель (ПЭПА – полиэтиленполиамин).
6. Растворитель – ацетон.
7. Цемент марки 400 Д-0.
8. Сажа.
9. Электродрель (набор сверел, насадка).

Рецептурный состав смеси (матричного материала)

- | | |
|--|----------|
| 1. Смола эпоксидная ЭД-20 | 10 м.ч. |
| 2. Отвердитель (ПЭПА – полиэтиленполиамин) | 1-2 м.ч. |
| 3. Цемент марки 400 Д-0 | 10 м.ч. |
| 4. Растворитель – ацетон | 3-5 м.ч. |

Предлагаемый метод ремонта и восстановления рекомендуется использовать, прежде всего, для малонагруженных и ненагруженных пластмассовых и композитных деталей: бампера автомобилей, панели, фары, защитные кожухи, трубы и т. п.

Механо-клеевой ремонт можно эффективно применять в различных отраслях: автомобилестроения, судостроения, машиностроения, строительства и т. д., ввиду его высокой производительности, надежности и долговечности. При помощи этого метода удастся быстро ремонтировать и восстанавливать изделия встык из волокнисто- и дисперсно-армированных полимерных композитов.

Лабораторная работа № 3

Влияние порошкового полимера этилгидроксиэтил целлюлозы (ЭГЭЦ) на основе вторичных ресурсов на сроки схватывания неорганического связующего (цемента ПЦ-400 Д-0)

Цель работы: исследовать влияния порошковых полимеров на основе эфиров целлюлозы (продукт вторичного сырья) на сроки схватывания неорганического связующего.

Сроки схватывания как критерий, определяющий жизнеспособность материала, являются важным технологическим показателем. Из литературных источников известно, что порошковые полимерные модификаторы (в том числе на основе вторичных ресурсов) в минеральных смесях способны изменять сроки схватывания неорганических минеральных вяжущих.

В таблице 3 представлены результаты исследований сроков схватывания модифицированного цемента. Как следует из приведенных данных добавки ПВС, ПОЭ, На-КМЦ-в, РЛП № 22 и РЛП № 23 незначительно изменяют сроки схватывания, вероятно ввиду их меньшей адсорбируемости и способности блокировать активные гидратационные центры цемента.

Редиспергируемые порошки на основе стирол-бутадиеновых сополимеров, гомополимеров полиакриловых эфиров, стиролакриловых сополимеров, винилацетат этиленовых сополимеров, винилацетат акриловых сополимеров и многих других, (фирм производителей Elotex, Wacker, DOW, BASF, Rhodia) снижают гидратационную активность, что хорошо идентифицируется с помощью ДТА.

Таблица 3

**Сроки схватывания цементных составов,
модифицированных порошковыми полимерными
добавками**

Вид добавки	Содержание добавки, % от массы цемента	Водо-цементное отношение	Сроки схватывания, ч-мин	
			начало	конец
Без добавки	-	В/Ц=0,3	4-50	5-50
ПВС	0,1	В/Ц=0,3	4-50	5-55
	0,3	В/Ц=0,3	4-55	6-00
На-КМЦ-в	0,1	В/Ц=0,3	5-00	6-00
	0,3	В/Ц=0,3	5-00	6-10
ПОЭ	0,1	В/Ц=0,3	5-10	6-15
	0,3	В/Ц=0,3	5-55	6-30
МГЭЦ	0,1	В/Ц=0,3	7-40	8-55
	0,3	В/Ц=0,3	11-10	12-00
МЦ	0,1	В/Ц=0,3	5-30	6-50
	0,3	В/Ц=0,3	7-40	9-00
МЦ-с	0,1	В/Ц=0,3	5-45	6-30
	0,3	В/Ц=0,3	7-50	10-00
ЭГЭЦ	0,1	В/Ц=0,3	6-50	8-00
	0,3	В/Ц=0,3	10-20	11-00
РЛП №22	0,1	В/Ц=0,3	5-00	6-10
	0,3	В/Ц=0,3	5-10	6-15
РЛП №23	0,1	В/Ц=0,3	4-55	6-00
	0,3	В/Ц=0,3	5-20	6-15

Добавки На-КМЦ-в и ПОЭ оказывают незначительное замедляющее действие на сроки схватывания цемента (табл. 3). Сильными замедлителями в цементном растворе являются полимерные добавки МЦ, МЦ-с, ЭГЭЦ и МГЭЦ. Это связано с тем, что большие и разветвленные макромолекулы этих полимеров в цементном растворе активно

адсорбируются на частицах цемента, и замедляет их гидратацию. Добавки ЭГЭЦ и МГЭЦ замедляют гидратацию цемента более выражено даже по сравнению с добавками МЦ и МЦ-с, несмотря на хорошую растворимость МЦ и более высокую водоудерживающую способность добавок в цементно-песчаных растворах. Это можно объяснить тем, что полимерные добавки ЭГЭЦ и МГЭЦ имеют более разветвленные макромолекулы с этильными, метильными гидроксипропиловыми группами эфиров. Они способствуют образованию плотных экранирующих полимерных гидратных оболочек вокруг частиц цемента. Эти оболочки замедляют диффузию воды к поверхности частиц цемента и препятствуют росту цементных новообразований.

1. Оборудование

Прибор Вика с иглой и пестиком.

Кольцо к прибору.

Мешалка для приготовления цементного теста.

Прибор Вика представлен на рисунке 6. Прибор имеет цилиндрический металлический стержень 1, свободно перемещающийся в обойме станины 2. Для закрепления стержня на требуемой высоте служит стопорное устройство 3. Стержень снабжен указателем 4 для отсчета перемещения его относительно шкалы 5, прикрепленной к станине. Шкала имеет цену деления 1 мм. При определении сроков схватывания пестик заменяют иглой 7. Игла должна быть изготовлена из стальной жесткой нержавеющей проволоки с полированной поверхностью и не должна иметь искривлений. Массу перемещающейся части прибора сохраняют взаимной перестановкой пестика и иглы. Отдельные детали перемещающейся части прибора подбирают таким образом, чтобы их общая масса находилась в пределах 300 ± 2 г.

Кольцо к прибору Вика и пластина, на которую устанавливают кольцо, должны быть изготовлены из нержавеющей стали, пластмассы или другого не впитывающего воду материала.

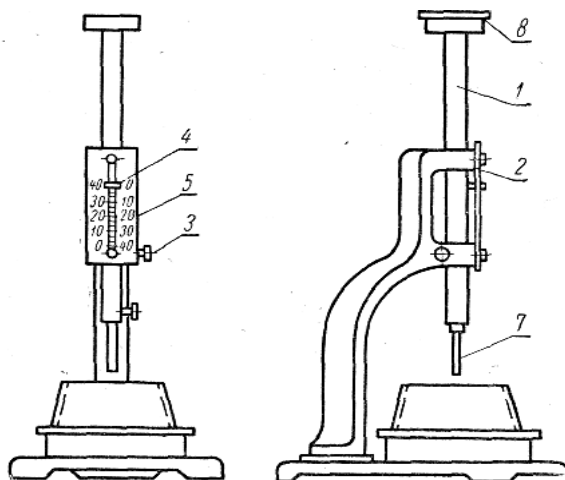


Рис. 6. Прибор Вика:

1-цилиндрический металлический стержень; 2-обойма станины; 3-стопорное устройство; 4-указатель; 5-шкала; 6-пестик; 7-игла, 8-дополнительный груз.

2. Материалы

При проведении экспериментальных исследований использовался цемент одного химико-минералогического состава - ПЦ 400 Д-0.

Этилгидроксиэтил целлюлоза ЭГЭЦ (Vermocoll CCA 425, производитель компания – «Akzo Nobel») – полимер в виде порошка белого цвета. Размер частиц полимера – $98\% < 0,3$ мкм, содержание воды – до 4%, поверхностная

активность – слабая. Вязкость водного 1%-го раствора при 20⁰С 7000±1000 мПа с по Брукфильду (тип прибора LV). Химическая структура ЭГЭЦ в упрощенном виде представлена на рис. 7. Данный порошковый полимер рекомендуется к применению в качестве добавки в шпаклевки и клеи для плитки на основе цемента, в атласной штукатурке на основе гипса и в теплоизоляции внешних стен на основе цемента. Нормальная рекомендуемая дозировка 0,2÷0,7%, зависящая от типа вяжущего [14, 15]. Эфир целлюлозы имеет следующую эмпирическую формулу:

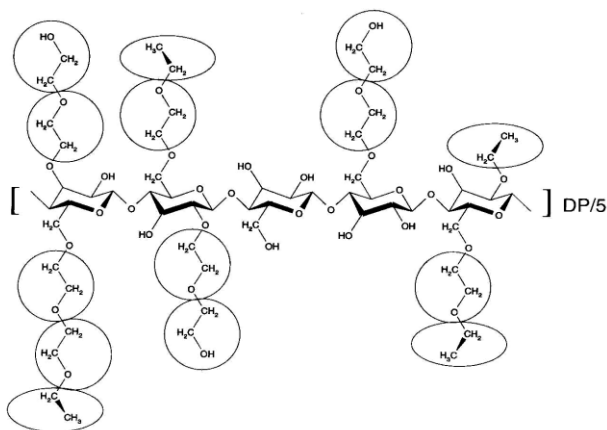
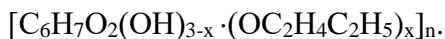


Рис.7. Химическая структура этилгидроксиэтил целлюлозы в упрощенном виде:

DP/5 – степень полимеризации (число структурных блоков ангидроглюкозы в полимерной молекуле).

Порошковый полимер ЭГЭЦ, в количестве 0,5% от массы цемента вводился в цементный порошок в сухом состоянии, затем тщательно перемешивался в течении 1-2 мин, до получения однородной порошковой массы. После

чего в полеченную массу добавлялась вода в количестве $V/C=0,3-0,35$.

3. Проведение испытаний

Пробу цемента подготавливают по ГОСТ 310.1-76 ($V/C=0,3-0,35$).

Перед началом испытаний проверяют, свободно ли опускается стержень прибора Вика, а также нулевое показание прибора, соприкасая иглу с пластинкой, на которой расположено кольцо. При отклонении от нуля шкалу прибора соответствующим образом передвигают.

Кольцо и пластинку перед началом испытаний смазывают тонким слоем машинного масла. После окончания перемешивания (5 мин) цементного теста при $V/C=0,3-0,35$ кольцо быстро наполняют в один прием цементным тестом и 5-6 раз встряхивают его, постукивая пластинку о твердое основание. Поверхность теста выравнивают с краями кольца, срезая избыток теста ножом, протертым влажной тканью.

Перед началом испытаний проверяют, свободно ли опускают стержень прибора Вика, а также нулевое показание прибора. Кроме того, проверяют чистоту поверхности и отсутствие искривленной иглы. Иглу прибора доводят до соприкосновения с поверхностью цементного теста нормальной густоты, приготовленного и уложенного в кольцо. В этом положении закрепляют стержень стопором, затем освобождают стержень, давая игле свободно погружаться в тесто. В начале испытаний, пока тесто находится в пластичном состоянии, во избежание сильного удара иглы о пластинку допускается слегка ее задерживать при погружении в тесто. Как только тесто загустеет настолько, что опасность повреждения иглы будет исключена, игле дают свободно опускаться. Момент начала схватывания опреде-

ляют при свободном опускании иглы. Иглу погружают в тесто через каждые 10 мин, передвигая кольцо после каждого погружения для того, чтобы игла не попадала в прежнее место. После каждого погружения иглу вытирают. Во время испытаний прибор должен находиться в затененном месте, где нет сквозняков, и не должен подвергаться сотрясениям.

Началом схватывания цементного теста считают время, прошедшее от начала затворения (момент контакта цементного порошка с водой) до того момента, когда игла не доходит до пластинки на 1-2 мм. Концом схватывания цементного теста считают время от начала затворения до момента, когда игла опускается в тесто на более чем на 1-2 мм.

Контрольные вопросы

1. Какие порошковые полимеры на основе вторичных ресурсов используются в качестве компонентов композитов ?
2. Изменению каких показателей способствуют порошковые материалы ?
3. Сроки схватывания связующих на основе неорганических соединений являются критерием чего ?
4. Дать определения начала и конца срока схватывания.

Рекомендуемая литература

1. Справочник по композиционным материалам. 2 том / Под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение, 1988. 580 с.
2. Технология пластических масс / Под ред. Брацыхина Е.А. Издательство «Химия», 1982. 325 с.

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре
Набережночелнинского института
Казанского (Приволжского) федерального университета

Подписано в печать 25.04. 2018г.
Формат 60x84/16. Печать ризографическая.
Бумага офсетная. Гарнитура «Times New Roman».
Усл. п. л. 1,8. Уч.-изд. л. 1,8.
Тираж 100 экз. Заказ № 977.

423810, г. Набережные Челны, Новый город, проспект Мира, 68/19
тел./факс (8552) 39-65-99 e-mail: ic-nchi-kpfu@mail.ru