

*61:03-5/1623-X*

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-  
СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

*Чмыхов*

ЧМЫХОВ ВИТАЛИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

СОПРОТИВЛЕНИЕ КАУЧУКОВОГО БЕТОНА  
ДЕЙСТВИЮ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

05.23.05. – Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
Доктор технических наук, профессор  
Ю.Б. Потапов

Научный консультант:  
Кандидат технических наук, доцент  
Ю.М. Борисов

Воронеж – 2002

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1. Состояние вопроса, постановка целей и задач исследования .....	9
1.1. Виды полимербетонов и их свойства .....	9
1.2. Коррозионная стойкость полимербетонов .....	19
1.3. Каучуковые бетоны (каутоны) .....	25
1.4. Теоретические методы оценки химического сопротивления полимербетонов.....	33
1.5. Проницаемость полимербетонов (массоперенос, определение параметров массопереноса) .....	37
1.6. Стойкость полимербетонов при совместном воздействии на него факторов времени и среды .....	43
1.7. Цели и задачи исследований.....	45
1.8. Выводы.....	46
2. Применяемые материалы. Экспериментальные исследования стойкости каучукового бетона в агрессивных средах.....	47
2.1. Применяемые материалы и методы исследования .....	47
2.1.1. Применяемые материалы и технология изготовления образцов.....	47
2.1.2. Методика исследования каутона на химическую стойкость .....	50
2.2. Водостойкость каутона .....	54
2.3. Сопротивление каутона действию различных агрессивных сред .....	56
2.3.1. Стойкость в неорганических кислотах.....	57
2.3.2. Стойкость в органических кислотах.....	69
2.3.3. Стойкость в растворах щелочей и оснований .....	74
2.3.4. Стойкость в растворах солей, растворителях и нефтепродуктах .....	79
2.4. Выводы.....	84
3. Аналитическая оценка химической стойкости каутона .....	85
3.1. Аналитическая оценка химической стойкости при действии агрессивных сред.....	85
3.2. Прогнозирование долговечности каутона в условиях воздействия агрессивных сред.....	107

3.3. Расчет и прогнозирование глубины проникновения агрессивных сред в композит .....	109
3.4. Выводы.....	114
4. Стойкость каутона при совместном воздействии на него факторов времени и среды .....	115
4.1. Прочность и деформативность каутона при одновременном воздействии длительно приложенной сжимающей нагрузки и агрессивной среды.....	115
4.2. Исследование влияния повышенных и пониженных температур на прочность и деформативность каутона .....	136
4.3. Стойкость каутона в условиях совместного длительного воздействия температуры и агрессивной среды .....	143
4.4. Выводы.....	150
5. Разработка каутонов, повышенной стойкости. Опыт производственного внедрения и экономическая эффективность каутона.....	152
5.1. Разработка составов каутона, высокостойких к действию соляной кислоты.....	152
5.2. Область рационального применения каутона и опыт его производственного внедрения .....	171
5.3. Технико-экономическое обоснование применения каутона.....	173
5.4. Выводы.....	180
Основные выводы .....	182
Список использованных источников .....	184
Приложение 1. Статистическая обработка результатов экспериментальных исследований .....	201
Приложение 2. Результаты расчета стойкости и массопоглощения каутона...	207
Приложение 3. Прогнозирование долговечности каутона на срок службы 10 лет по ГОСТ 25881-83 .....	212
Приложение 4. Акты о внедрении результатов работ.....	222

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В условиях наметившегося роста и развития основных отраслей промышленности и сельского хозяйства появилась возможность реконструкции старых или создания новых производственных площадей. Обеспечение сохранности зданий и сооружений в течение заданного срока эксплуатации, увеличение межремонтного периода и надежности строительных конструкций является одним из главных направлений повышения эффективности капитальных вложений в условиях рыночных отношений. Особенно актуально этот вопрос стоит в отраслях, где конструкции зданий и сооружений подвержены действию агрессивных сред. По этой причине строительство испытывает острую потребность в новых коррозионностойких материалах и конструкциях, способных резко увеличить надежность и сроки службы сооружений. Одним из путей решения этой проблемы является применение полимерных композиционных материалов (полимербетонов), обладающих высокой химической стойкостью, прочностью и другими благоприятными эксплуатационными свойствами.

На настоящий момент достаточно широкое применение получили полимербетоны на основе фурановых, эпоксидных, полиэфирных, карбамидных и некоторых других смол. Однако промышленное производство этих смол в России за последние годы резко сократилось, либо оказалось полностью за пределами государства (фурановые), в результате чего стоимость их резко возросла. В этой ситуации решение вопросов, связанных с защитой строительных конструкций от агрессивного воздействия среды возможно при применении альтернативных видов промышленно выпускаемых полимеров, например, диеновых олигомеров, принадлежащих к классу жидкких каучуков.

На кафедре железобетонных и каменных конструкций ВГАСУ в течение ряда лет проводятся работы по созданию композиционных материалов на основе жидкких каучуков различных марок – каутонов. Каутоны – материалы, характеризующиеся ценным набором эксплуатационных показателей, и что особенно

важно – высокой стойкостью к действию агрессивных сред различного характера.

Создание надежных и эффективно работающих строительных конструкций, выполненных из каутона невозможно без изучения вопроса о его сопротивлении действию агрессивных сред, а также вопросов долговечности и надежности этого материала. Это весьма актуально для каутона и конструкций на его основе, поскольку данный композит принадлежит к недавно созданным и малоизученным материалам, а его исследования в данной области носят ограниченный характер.

В настоящей работе предпринята попытка восполнить существующий пробел. Решение поставленных в диссертационной работе задач позволит определить долговечность каучукового бетона в условиях длительного действия агрессивных сред, прогнозировать изменение его прочностных и деформационных характеристик в зависимости от длительности эксплуатации, а также проектировать составы каутона, способные гарантировать изделиям и конструкциям на его основе требуемые эксплуатационные характеристики.

Исследования по теме диссертации выполнены в соответствии с программой «Строительство», а также в русле «Приоритетных направлений...» и «Критических технологий...».

**Основная цель работы** – исследовать и оценить сопротивление каучукового бетона действию различных агрессивных сред.

В соответствии с поставленной целью решали следующие взаимосвязанные задачи, для чего необходимо:

- экспериментально исследовать коррозионную стойкость;
- разработать аналитические модели оценки стойкости каутона и его долговечности в различных агрессивных средах;
- исследовать влияние длительного воздействия агрессивной среды на физико-механические характеристики каутона;
- изучить механизм деструкции каутона, вызванной действием агрессив-

ных сред;

- исследовать поведение каутона при совместном длительном действии нагрузки и агрессивной среды;
- исследовать поведение каутона при совместном длительном действии температуры и агрессивной среды;
- запроектировать составы каутона, обладающие повышенной химической стойкостью в заданных агрессивных средах, произвести оптимизацию этих составов при помощи методов математического планирования эксперимента;
- использовать результаты исследований путем организации их опытного внедрения в производство;
- оценить технико-экономический эффект результатов работы.

**Научная новизна работы.** Изучено влияние агрессивных сред различного характера на каутон, в том числе комплексное воздействие нагрузки, температуры и агрессивной жидкости.

Разработаны составы эффективного коррозионностойкого бетона (каутона) на основе низкомолекулярного полибутадиенового олигомера смешанной микроструктуры марки ПБН.

Доказана возможность и определены методы аналитической оценки и прогнозирования коррозионной стойкости каутона и изделий на его основе в любой момент времени и при различных условиях эксплуатации.

Подтверждена эффективность введения в разработанный композит легирующих добавок, повышающих химическую стойкость каутона в концентрированной соляной кислоте.

Доказана конструкционность свойств разработанного композита в условиях совместного длительного действия нагрузки и агрессивной среды. Установлены рациональные области применения каутона. Научная новизна подтверждена патентом РФ на изобретение № 2185346 от 20.07.2002 г.

**Практическое значение** Установленные аналитические зависимости со-

противления каутона действию различных агрессивных сред позволяют проводить оценку и прогнозирование его долговечности и несущей способности на любой период времени. Полученные данные необходимы для проектирования строительных конструкций и изделий, работающих в условиях воздействия агрессивных сред. Внедрение в практику строительства коррозионностойких конструкций и изделий, изготовленных на основе каутона, повышает эффективность и надежность строительных сооружений в целом.

**Реализация работы.** Выявленные зависимости и разработанные по этим зависимостям составы каутона получили проверку в натурных условиях и опытном внедрении. Результаты исследований использованы при: производстве работ по реконструкции сливных лотков канализационных стоков животноводческого комплекса ООО «Продвижение» п. Кантемировка, Воронежская область; чтении лекций студентам строительного факультета по спецкурсу, а также в дипломном проектировании.

**Достоверность** полученных результатов и выводов по работе обеспечена методически обоснованным комплексом исследований с использованием современных средств исследований и измерений, применением математических методов планирования экспериментов и статистической обработкой результатов, а также опытными испытаниями и их положительным практическим эффектом. Результаты работы нашли отражение в учебном процессе.

**Публикации и апробация работы.** Основные результаты исследований, изложенные в диссертации, опубликованы в 10 печатных работах, и, кроме того, получен патент РФ на изобретение № 2185346. Основные положения диссертации доложены и обсуждены на трех научно-технических конференциях ВГАСУ (1999...2002 гг.), международной научно-технической конференции (VII Академические чтения) "Современные проблемы строительного материаловедения" (г. Белгород, 1999 г.), Всероссийской XXXI конференции «Актуальные проблемы современного строительства» (г. Пенза, 2001 г.), международной научно-технической конференции «Композиционные строительные ма-

териалы. Теория и практика» (г. Пенза, 2002), 2-й международной научно-практической конференции "Бетон и железобетон в третьем тысячелетии" (г. Ростов, 2002 г.).

**Структура и объем работы.** Диссертация содержит введение, пять разделов, общие выводы, список использованных источников и приложения. Вся работа изложена на 131 страницах машинописного текста, в 39 таблицах, на 64 рисунках, списке литературы из 186 наименований и приложения на 23 странице машинописного текста.

**На защиту выносятся:**

- результаты экспериментального исследования химического сопротивления каутона действию различных агрессивных сред;
- аналитические зависимости стойкости и долговечности каутона в условиях длительного действия агрессивных сред и исследования по определению глубины проникновения агрессивных сред в каутон;
- экспериментальные данные о ползучести каутона при совместном действии сжимающих нагрузок и агрессивных сред;
- результаты исследований химической стойкости каутона при совместном действии температуры и агрессивной среды;
- составы каутона, повышенной химической стойкости в соляной кислоте.
- особенности проектирования каутонов, обладающих повышенной химической стойкостью в заданных агрессивных средах;

Диссертационная работа выполнена в ГОУ ВПО Воронежском государственном архитектурно-строительном университете под руководством Заслуженного деятеля науки РФ, доктора технических наук, профессора Ю.Б. Потапова и научного консультанта кандидата технических наук, доцента Ю.М. Борисова.

## 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА, ПОСТАНОВКА ЦЕЛЕЙ И ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 1.1. Виды полимербетонов и их свойства

Среди крупнейших потребителей полимерных материалов (ПМ) одно из первых мест занимает строительная индустрия. Примером эффективного применения ПМ в строительстве является создание на их основе полимербетонов, которые в зависимости от вида полимерного связующего и наполнителя обладают высокой плотностью, прочностью и химической стойкостью к большинству промышленных агрессивных сред [74, 80, 90, 96, 99, 105, 140].

Полимербетонами принято называть искусственно подобранные конгломератные составы на основе синтетических смол и химически стойких наполнителей и заполнителей без активного участия минеральных вяжущих и воды [7, 89, 91, 152, 164, 171]. Составы с отсутствием щебня и песка – мастики, или щебня – полимеррастворы имеют самостоятельное применение и не менее значимы [56, 60, 82, 129].

Идея создания полимербетонов принадлежит В.И. Итинскому и Н.Н. Остер-Волкову (1956 г.), которыми был создан первый образец полимербетона на основе полимерного связующего – фурфуролацетонового мономера. В дальнейшем (1961...1962 г.г.) комплексные исследования этих прогрессивных материалов проводили в НИИЖБе, ВИСИ, МИИТе, Гипроцветмете и других организациях.

К настоящему времени полностью доказана возможность получения конструкционных и химически стойких полимербетонов с высокой прочностью и затухающей ползучестью.

Существенный вклад в изучение и создание бетонов на основе синтетических вяжущих, а также внедрение в практику строительства полимербетонных конструкций внесли: В.Е. Беляев, А.М. Бобрышев, В.А. Воскресенский, С.С. Давыдов, И.М. Елшин, Л.М. Залан, С.Н. Золотухин, А.М. Иванов, А.Д.

Корнеев, В.Л. Лисенко, Н.А. Мощанский, А.В. Никулин, В.В. Патуроев, Ю.Б. Потапов, А.П. Прошин, И.Е. Путляев, Ю.А. Соколова, В.И. Соломатов, И.И. Ушаков, О.Л. Фиговский, В.И. Харчевников, А.И. Чебаненко и др.

Известны имена в области полимербетонов и зарубежных авторов: Й. Симеонов, Ю. Христова (Болгария), Л. Скупин (Чехия), Д. Дикуа, Д. Фоулера (США), М. Кобо, А. Поле (Франция), Р. Крайса, К. Химмлера, Х. Пешке (Германия), К. Окады, Е. Охамы и К. Имамуры (Япония) и др.

Полимербетоны, как высоконаполненные полимерные композиции, могут быть получены практически на любом синтетическом связующем [76, 78, 137], однако в связи с требованиями по плотности, прочности, деформативности, химической стойкости и другим характеристикам, предъявляемым к ним, на практике используют около десяти типов различных мономеров или олигомеров, которые в комбинации с модифицирующими добавками позволяют получить более трех десятков разновидностей полимербетонов [9, 77, 135, 163, 178, 181, 182]. Полимербетоны различают, как правило, по природе связующего, например: фурановые, полиэфирные, эпоксидные, фенолформальдегидные, карбамидные и др. [96, 140, 163, 165, 167]. На рис. 1.1. представлена классификация основных видов полимербетона по виду синтетических смол [90]. На свойства полимербетонов основное влияние оказывает именно вид синтетического связующего [23, 82, 118, 152], а крупные фракции заполнителей (песок, щебень, галька), выполняющие в основном роль скелета, влияют на основные физико-механические свойства в меньшей степени [14, 39, 62, 141].

На данный момент наибольшее применение нашли фурановые, карбамидные, полиэфирные и эпоксидные полимербетоны, основные свойства которых представлены в табл. 1.1.

Фурановые смолы характеризуются наличием в их основной цепи гетероциклического фуранового кольца [127]. Эти смолы производят на основе фурфурола или фурфурола с ацетоном. Распространение получили фурфурол-ацетоновые смолы марок ФА, ФАМ, 2ФА и 4ФА. Одним из положительных ка-

честв данных смол является их способность к длительному хранению (до 5 лет) без потери своих характеристик даже при отрицательных температурах.

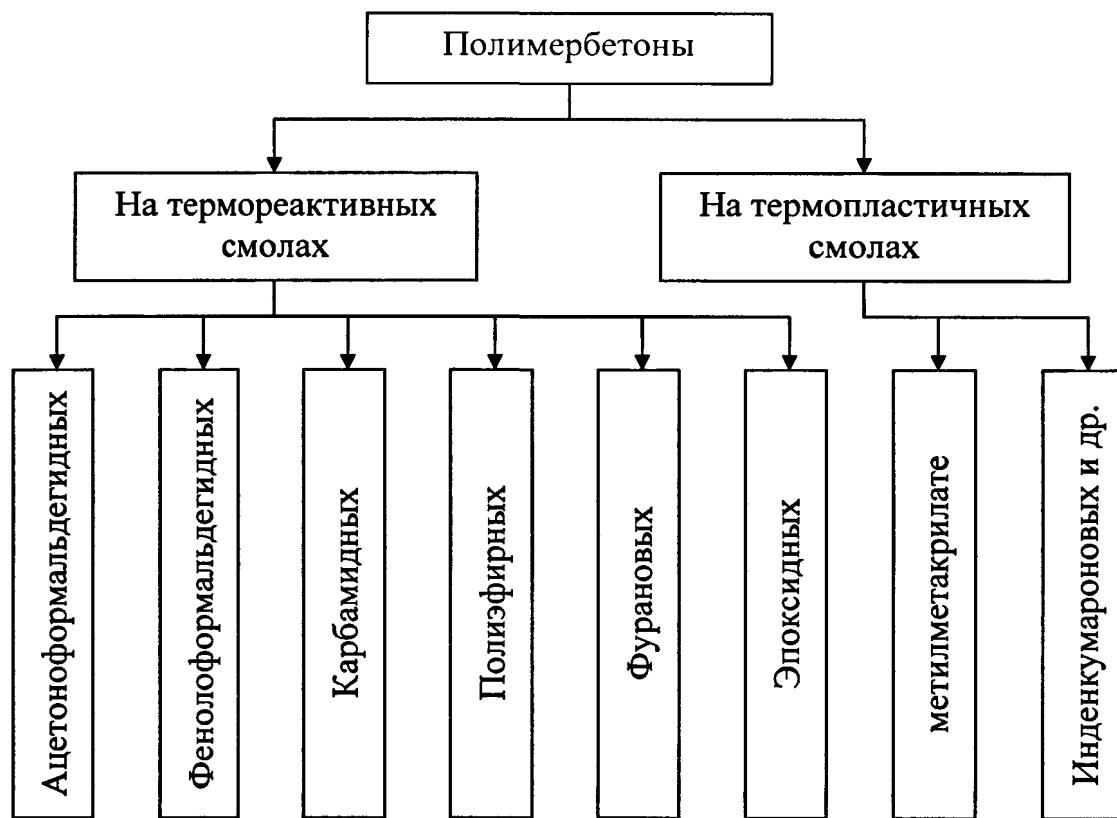


Рис. 1.1. Существующая классификация полимербетонов

В качестве отвердителей фурфуролацетоновых смол в большинстве случаев применяют безводные ароматические сульфокислоты или сульфохлориды (толуолсульфокислоту, паратолуолсульфохлорид, бензолсульфокислоту и др.) хлористые соединения железа или алюминия, концентрированную серную кислоту, аминные отвердители и др. [79]. В настоящее время для полимербетона ФА или ФАМ в большинстве случаев в качестве отвердителя используют бензолсульфокислоту (БСК).

Известно [51, 79, 90], что композиты на фурановых смолах относительно прочны, теплостойки (до 300 °C), водостойки и кислотостойки.

Таблица 1.1

## Физико-механические свойства некоторых полимербетонов

Показатель	Вид полимербетона				
	Эпоксидный, ЭД	Фурановый, ФА, ФАМ	Фураново-эпоксидный, ПН	Полиэфирный, КФ-Ж	Карбамидный, Акрилатный, MMA
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	2200...2400	2200...2400	2200...2400	2200...2400	2200...2400
Кратковременная прочность, МПа, при: Сжатии растяжении	90...150 10...40	70...90 5...8	90...110 9...11	80...100 7...9	40...70 3...7
Модуль упругости при сжатии, МПа, ×10 <sup>4</sup>	3...4	2...3,2	3,2...3,8	1,8...3,6	1...1,5
Коэффициент Пуассона	0,24...0,29	0,32	0,27	0,2...0,23	0,22...0,26
Линейная усадка при отверждении, %	0,005...0,09	0,1	0,05...0,08	0,08...0,1	0,2...0,25
Водопоглощение, %	-	0,05...0,3	0,01	0,05...0,1	0,2...0,3
Теплостойкость, М, °C	120...130	120...140	120	80	100...110
Истираемость, кг/м <sup>2</sup>	0,05...0,1	0,18...0,21	0,05...0,1	0,15...0,25	0,2...0,3
Морозостойкость, не ниже циклов	500	300	500	300	200
Удельная ударная вязкость, ДЖ/см <sup>2</sup>	3...10	0,15...0,25	0,16...0,25	0,2...0,25	0,15...0,25

Однако, в процессе полимеризации фурановых смол преобладают реакции поликонденсации, при которых выделяется некоторое количество воды, ослабляющей связи полимер-наполнитель и тем самым ухудшающей общие физико-механические свойства наполненных композитов. Кроме этого, малые сроки жизнеспособности затрудняют работу с этими смолами, а высокая температура саморазогрева вызывает значительные температурные напряжения, которые отрицательно влияют на прочностные показатели фурфуролацетоновых полимербетонов.

Фурановые смолы отверждаются в основном кислыми катализаторами, поэтому металлические закладные детали и арматура в композитах на основе этих смол имеют малую сохранность, а адгезия самого полимера ФАМ к стали достаточно посредственная [51]. В связи с этим арматуру и металлические изделия из химически нестойких марок стали, контактирующие с полимербетоном ФАМ, необходимо покрывать подложками.

Также большим недостатком фурановых смол являются черный цвет и токсичность в незатвердевшем состоянии. Кроме этого установлено, что из-за деструкции фурфуролацетоновых полимеров, вызванной его старением, происходит снижение механических характеристик композита. Так, согласно [99], после 33 лет хранения образцов, подвергшихся открытому воздействию температурно-влажностного режима, прочность на сжатие упала в 3 раза, при изгибе – в 5 раз, модули деформаций соответственно снизились в 4 и 6 раз.

Ко всему прочему одним из недостатков фурановых смол в настоящее время является их дефицитность – предприятия, выпускающие эти смолы оказались за пределами России и практически свернули свое производство.

Мочевиноформальдегидные (карбамидные) смолы по объему выпуска занимают одно из первых мест. Их стоимость относительно невысока по сравнению с другими видами синтетических смол [127].

Эти смолы получают в результате реакции поликонденсации мочевины и формальдегида в водной или водно-спиртовой среде. Под влиянием кислых от-

верждающих агентов или теплоты в сочетании с ускорителями отверждения карбамидные смолы переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

Для получения полимербетонов нашли применение карбамидные смолы типа КМ и КФ-Ж. Причем, исследования, проведенные в НИИЖБе, показали, что физико-механические свойства полимербетонов на смоле типа КМ значительно хуже, чем на смоле КФ-Ж.

К положительным свойствам полимербетонов на основе карбамидных смол кроме относительно низкой стоимости можно отнести не высокую токсичность и достаточно благоприятные условия труда при изготовлении. Однако, эти полимербетоны отличает большой расход полимерного связующего (до 30 %) и более низкие в сравнении с другими видами полимербетонов значения физико-механических характеристик (табл. 1.1).

Наряду с перечисленным выше, карбамидные смолы имеют в своей системе большое количества свободной воды (30...40 %), испарение которой при отверждении композиции вызывает значительную усадку, вызывающую в ряде случаев растрескивание материала [79, 90].

Полимербетоны на основе карбамидных смол нашли свое применение в основном в области сельского хозяйства в качестве химически стойких полов, лотков и т.д.

Полиэфирные полимербетоны широко распространены в качестве материала, применяемого для изготовления санитарной техники, элементов облицовки ванных комнат и туалетов, композиционных труб и изделий для конструкций химически стойких полов.

Полиэфирные смолы являются одним из видов термореактивных смол, получаемых методом поликонденсации. Они обладают небольшой вязкостью, а материалы на их основе – высокими механическими и электроизолирующими свойствами, высокой стойкостью к действию кислот, бензина, масел.

Полимербетонам на полиэфирных смолах свойственны также большая когезионная и адгезионная прочность, большая усадка.

Основная доля производства полиэфирных смол падает на смолы общего назначения – ПН-1, ПН-2, а также отличающуюся повышенной теплостойкостью смолу ПН-3. Тем не менее применение нашли и специальные смолы ПН-6, ПН-10 (с пониженной горючестью), ПН-10, ПН-11 (не содержащие летучих растворителей), ПН-69, ПН-100 [75, 84, 139, 157].

Полиэфирные смолы отверждаются с помощью инициаторов – отвердителей – гидроперекиси изопропилбензола или перекиси метилтилкетона и ускорителей – активаторов (10 %-ного раствора нафтената кобальта в стироле).

К недостаткам полиэфирных связующих, а, следовательно, и полиэфирного полимербетона, следует отнести ограниченную стойкость в щелочах, значительную объемную и линейную усадку при отверждении, высокий коэффициент линейного расширения и пониженную огнестойкость [59, 63, 83].

При приготовлении смесей полиэфирного полимербетона необходимо иметь в виду, что вводить в смесь инициатор (гипериз) и ускоритель (нафтенат кобальта) следует отдельно, так как при их совмещении может произойти воспламенение или взрыв. Особенностью приготовления полиэфирных полимербетонов является то, что каждый последующий компонент смеси вводится после тщательного ее перемешивания. Взрывоопасность композиции является серьезным препятствием на пути ее широкого применения. При недостаточном перемешивании компонентов смеси высока вероятность ее расслоения и послойного отверждения композиции. Кроме того полиэфирные смолы общетоксичны [56, 147, 156].

Эпоксидные полимербетоны используют чаще всего как конструкционный материал в машиностроении, вытесняя ими чугун и природный камень при изготовлении станин станков, а также в часовой и электропромышленности и точном приборостроении.

Наиболее широкое применение в строительстве находят эпоксидные смолы марок ЭД-20, представляющие собой вязкую жидкость светло-коричневого цвета. Более вязкая ЭД-16, светло-желтого или светло-коричневого цвета, ЭИС-

1 (алкилрезорциновая эпоксидная смола) –низкомолекулярный продукт конденсации алкилрезорциновой части фенолов смоляных вод с эпихлоргидрином и др. В качестве отвердителя эпоксидных смол чаще всего применяют полиэтиленполиамин (ПЭПА), являющийся нестабильным токсичным веществом.

Эпоксидные полимеры хрупки, и использование их в связующих неэффективно без пластификации. Простейшим способом пластификации является добавка насыщенных эфиров, например дибутилфталата, в количествах 15...20 % к смоле по массе. Прочность при разрыве и растяжимость композиций при оптимальном количестве дибутилфталата повышаются, однако уже 30 %-ная добавка понижает разрывную прочность отверженной смолы ЭД-20 на 25 %. Прочность полимера при сжатии прогрессивно убывает с увеличением содержания пластификатора [136, 145].

Наиболее просто разжижение эпоксидных смол достигается введением растворителей. При этом не только многократно снижается вязкость, но и повышается жизнеспособность смеси. Твердение маловязких систем протекает с большей полнотой, а прочность при изгибе эпоксидного полимера увеличивается, однако использование летучих растворителей не является лучшим решением проблемы разбавления эпоксидных смол. Тенденция к испарению растворителей приводит к образованию пор и капилляров в связующем и, следовательно, нарушению плотности полимербетона.

Эпоксидные смолы обладают высокими деформационно-прочностными характеристиками, высокой кислото- и щелочестойкостью, но нестойки в окислительных средах [54]. Из-за высокой стоимости производство эпоксидных смол по сравнению с другими смолами занимает меньший объем, что существенно ограничивает области применения эпоксидных композиций (химически стойкие полы, антигидрообразивные и футеровочные покрытия, клеевые композиции и т.д.).[81, 148]

Гораздо менее распространены полимербетоны на основе фенолоформальдегидных (ФФС), ацетоноформальдегидных (АЦФ) смолах и мономере ме-

тилметакрилат (ММА).

**Фенолоформальдегидные смолы (ФФС)** – это продукт поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии катализатора. Фенолоформальдегидные смолы представляют многочисленные классы полимерных соединений. Наиболее распространены фенолоформальдегидные смолы марок: В, АМ, СФЖ, 30-32, 30-16, 5Н, СФЖ.

Процесс поликонденсации фенола с формальдегидом происходит в результате совокупности последовательных и параллельных реакций двух типов присоединения: полимеризации и поликонденсации. При этом могут быть получены термопластичные (новолачные) и термореактивные (резольные) фенолоформальдегидные смолы. Вследствие избыточного количества формальдегида, вводимого в реакцию при изготовлении резольных смол, молекулы этих смол, в отличие от новолачных, содержат свободные метиленовые группы. Чем выше содержание метиловых групп, тем выше функциональность смолы и способность ее к дальнейшим химическим превращениям. Помимо метиленовых групп молекулы резольных смол содержат свободные гидроксильные группы.

Переход фенолоформальдегидных смол в неплавкое и нерастворимое состояние происходит при введении в смолу кислых катализаторов — кислот. Для полимербетонов на основе фенолоформальдегидных смол типа СФЖ-3032 и СФЖ-40-КО хорошие результаты получены при использовании бензолсульфокислоты, вводимой в количестве 20 % по массе смолы.

Фенольные смолы по многим физико-механическим свойствам схожи с фурановыми. Однако они нестойки в щелочах и в этом отношении очень близки к полиэфирным смолам, также характеризующиеся низкой стойкостью в средах щелочного характера.

**Ацетоноформальдегидные смолы (АЦФ)** — продукт поликонденсации ацетона и формальдегида при молярном их соотношении 1:2 или 1:3 в щелочной среде. В качестве катализатора используется 5 %-ный раствор едкого натра. Переход АЦФ смол в неплавкое и нерастворимое состояние происходит при

введении в смолу аминов и едких щелочей.

Ацетоноформальдегидные смолы являются сравнительно дешевым связующим, имеющим светлую окраску и отверждаемым щелочными продуктами, что позволяет получать полимербетоны широкой цветовой гаммы, обладающие высокой стойкостью к маслам и другим видам нефтепродуктов, растворам солей и щелочей. Кроме того, полимербетоны на АЦФ смолах за счет наличия щелочных отвердителей хорошо совмещаются с цементными бетонами.

Мономер метилметакрилат ММА (метиловый эфир метакриловой кислоты) – прозрачная бесцветная жидкость со специфическим запахом, обладающая малой вязкостью. Содержание метилового эфира метакриловой кислоты в этом продукте не менее 99,7 %, метакриловой кислоты не более 0,2 %. Наличие полимера не допускается. В качестве отверждающей системы метилметакрилата в зависимости от назначения полимербетона могут быть использованы перекиси и гидроперекиси в сочетании с различными аминами.

Основное преимущество этих мономеров как связующего состоит в том, что, обладая низкой вязкостью, системы на их основе могут содержать большее количество наполнителей и заполнителей при условии хорошей удобоукладываемости смеси, легко окрашиваются в любые цвета и в течение 1,5...2 ч после приготовления могут набрать прочность более 30 МПа.

Обобщая сделанный анализ, следует отметить, что основным преимуществом полимербетонов является высокое химическое сопротивление, которое характеризуется длительной стойкостью в агрессивных средах.

Однако, ограниченная жизнеспособность смеси затрудняет получение качественных массивных изделий и конструкций из эпоксидных, полиэфирных, фурфуролацетоновых, карбамидных полимербетонов. Значительные усадочные деформации для эпоксидных ПБ, большая деформативность для полиэфирных ПБ приводят в ряде случаев к проявлению дефектов, как при изготовлении, так и на стадии эксплуатации изделий и конструкций из этих полимербетонов. Все еще довольно высокая стоимость полимерных смол сдерживает расширение

области их применения полимербетонов [9, 23, 45, 74, 86, 140, 146], а избирательная химическая стойкость препятствует применению их в условиях воздействия сред различного агрессивного характера [24, 43, 48, 103, 140, 143, 147].

Тем не менее композиции на основе полимерных вяжущих представляются наиболее перспективными для работы в условиях агрессивного воздействия среды. Повышение эффективности полимерных композиций возможно за счет применения для их наполнения более дешевых вяжущих и отходов химических производств, уменьшения количества применяемых в составах компонентов, снижения токсичности полимерных составов посредством уменьшения содержания или заменой токсичных компонентов, повышением степени полимеризации [14, 71, 99].

## **1.2. Коррозионная стойкость полимербетонов**

Инертность полимербетонов по отношению к агрессивным воздействиям является одним из определяющих качеств среди общего перечня их положительных свойств. Особо важна инертность полимербетонов по отношению к химическим средам различного характера, поскольку она характеризует их коррозионную (химическую) стойкость, под которой в свою очередь принято понимать способность материала сопротивляться воздействию агрессивных сред при сохранении своих свойств и формы [99, 141, 146, 147].

Химическая стойкость полимербетонов находится в непосредственной зависимости от химической стойкости связующего, наполнителей, их физико-механического взаимодействия на контакте, плотности структуры в целом, а также технологических условий получения и эксплуатации [134, 137]. Обычно стойкость оценивается по изменению прочности и реже – массы изделий.

Химическую стойкость принято характеризовать коэффициентом  $K_{xc}$ , который для основных видов полимербетонов приведен в табл. 1.2 [30, 90]. Коэффициент химической стойкости  $K_{xc}$  определяется по формуле:

$$K_{xc} = \sigma_t / \sigma_0 \quad (1.1)$$

где  $\sigma_t$ ,  $\sigma_0$  – прочность образцов при сжатии или изгибе после выдержки в среде в течение времени  $t$  и то же самое для контрольных образцов.

По изучению химической стойкости полимербетонов накоплен обширный фактический материал [18048, 54, 74, 75, 79, 84, 90, 99, 103, 105, 106, 127, 128, 129, 133, 137, 141, 144, 146, 147, 148, 152, 157, 160, 163, 168, 180]. Ознакомление с перечисленными, нередко противоречивыми, источниками дает достаточное представление о химическом сопротивлении полимербетонов в конкретных агрессивных средах, но мало приближает к пониманию существа проблемы. В кратком изложении накопленный опыт по основным видам полимербетонов можно суммировать следующим образом.

Фурановый полимербетон относится к стойким полимерным материалам, длительные испытания (до года и более) которого показали высокое сопротивление его большинству промышленных химических реагентов, кроме окислителей (азотная, уксусная кислоты) и некоторых растворителей (ацетон, бензол, спирт). Полимербетон ФАМ стабильно сохраняет свои свойства в растворах серной и соляной кислот, хлоридов, щелочей, а также в жирах, сахараах, маслах, нефтепродуктах. При этом установлено, что общая стойкость модифицированных смол ФАМ и 4ФА несколько выше, чем ФА. Объясняется это уменьшенным содержанием в них монофурфурилоденацетона [79].

Отмечено, что фурановые полимербетоны хорошо «стоят» в серной кислоте при высоких концентрациях и температурах. Это объясняется тем, что кислоты частично отверждают фурановые смолы и, поскольку вода для фурановых полимербетонов является более агрессивной средой, чем кислоты, то, чем меньше в растворе воды, тем выше стойкость этого полимербетона.

Фурановые полимербетоны сравнительно хорошо стоят в щелочных средах при низких температурах и плохо при температуре, превышающей 50°C. Сопротивление фурановых полимербетонов действию щелочей зависит от вида наполнителя. Так, более высокую стойкость обеспечивает коксовый заполнитель [79].

Таблица 1.2

Коэффициент химической стойкости  $K_{xc}$ , при +20°C

Вид агрессивной среды	Концентрация среды, %	Вид применяемых связующих и заполнителей				
		ФАМ (ФА)	ФАЭД-20	ПН-1	КФ-Ж	ММА
Минеральные кислоты: азотная	3	—	—	0,5	—	0,8
	50	—	—	—	—	—
	3	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
	30	0,8	0,5	0,8	—	0,8
	"	0,8	0,3	0,5	—	0,5
	"	—	—	—	—	—
	5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
	36	0,8	0,5	0,8	-	0,8
	5	0,8	0,6	0,8	0,8	0,8
Органические кислоты: молочная	35	0,8	0,6	0,8	0,5	0,8
	10	0,8	0,6	0,8	0,5	0,8
	5	0,7	0,6	—	—	0,8
Соли и основания:	водный раствор аммиака	10	0,8	0,8	0,6	0,6
	то же	25	0,8	0,8	-	0,8
	едкий натрий	1	0,8	0,8	0,8	0,8
	то же	10	0,8	0,6	0,6	-
	медный купорос	5,30	0,8	0,8	0,8	0,8
Хлористые растворы солей: железа, кальция, магния, натрия	Насыщ.	0,8	0,8	0,8	0,6	0,8
Растворители:	ацетон	100	0,7	0,7	0,8	0,8
	бензол, толуол	100	0,8	0,8	0,8	0,7
	этиловый спирт	96	0,8	0,8	0,8	0,8
Нефтепродукты: дизельное топливо, бензин, керосин, мазут	100	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8

Примечание: знак "—" означает, что применение в этих средах недопустимо.

В работах [77, 78, 79] установлено, что в воде прочность пласти растворов на фурановых смолах значительно снижается, особенно при использовании в качестве наполнителя кварцевого песка. Важно, что прочность фурановых полимербетонов на графите и коксе после отверждения их серной кислотой не снижается и в воде. Фурановые полимербетоны с гранитным щебнем обладают пониженной кислотостойкостью [81]. Кроме этого, авторами работ [79] установлено, что после выдерживания образцов в 10 %-ном растворе азотной кислоты их прочность заметно убывает, а лучшая стойкость в этой кислоте отмечена у образцов на графитовом наполнителе, отверженных серной кислотой.

Полиэфирный полимербетон характеризуется повышенной стойкостью к окислителям – концентрированных кислот (серной, фосфорной) и их смесей. В то же время сложноэфирные связи в структуре полиэфира способствуют его омылению и снижают стойкость полимербетона к щелочам и солям, имеющим основную реакцию, а также воде. Причем степень снижения прочности полиэфирного полимербетона в воде не меньше, чем в растворах кислот и солей [82].

Установлено [156, 157], что полимербетоны на основе полиэфирных смол ПН-1 и ПН-3 плохо сопротивляются действию щелочей. При взаимодействии полиэфирного связующего с растворами щелочей происходит реакция гидролиза и наряду с процессами насыщения идет процесс вымывания составляющих полимербетона.

Полиэфирные полимербетоны с кварцевым наполнителем имеют меньшую стойкость в кислотах, щелочах и воде, чем с графитовым и коксовым.

Повышение стойкости полиэфиров достигается качественным изменением компонентов связующего. Так, смолы ПН-10, ПН-15, Слокрил обладают повышенной стойкостью к щелочам и воде. Повышение стойкости полиэфирного полимербетона обеспечивается также введением в состав добавок в количестве 1...2 % по массе в виде порошков металлов меди, селена, цинка, а также оксидов титана, алюминия и цинка, мочевины, муравьинокислого натрия, солей и

оксидов тяжелых металлов, а также использованием в качестве наполнителей цеолитов. Лучшие результаты были получены для полимербетонов с добавками цеолитов (лофин и пиперидин), оксидов титана, алюминия и порошков металлов селена и цинка [99, 103, 105, 106, 156].

В исследованиях А.П. Федорцова [157] показано, что в серной кислоте агрессивность электролита повышается с уменьшением концентрации среды. По кривым изменения массы образцов видно, что при 70 %-ной концентрации серной кислоты меняется характер химического взаимодействия связующего и среды. В целом полиэфирные полимербетоны хуже сопротивляются действию кислот, чем фурановые полимербетоны. В органических растворителях, машинном масле, отмечается незначительное снижение прочности (к 270 суткам на 10...20 %) [105].

Эпоксидные смолы обладают высокой кислото- и щелочестойкостью, но нестойкие в окислительных средах [147].

Химическая стойкость эпоксидных связующих зависит от характера отвердителя и вида образующихся при твердении межмолекулярных связей [133]. Отверженные  $\text{BF}_3$ -аминокомплексом эпоксидные полимеры и полимербетоны особо стойки к кислотам, в том числе соляной, хромовой, уксусной. Отверждение ароматическими полиаминами с устойчивыми кольцами в структуре также дает стойкие продукты. Полимеры на широко распространенных алифатических полиаминах обладают меньшей стойкостью к действию некоторых кислот и альдегидов. Отверженные ангидридами кислот эпоксидные полимеры даже после прогрева малостойки к действию щелочей и хлорсодержащих растворителей. Включение полиэфиров, каучуков и фурановых смол неизбежно нарушает однородность и разуплотняет структуру эпоксидных полимеров, следствием чего является некоторое снижение их общей стойкости. Повышенной стойкостью к воде, щелочам и окислительным средам обладают эпоксиднополиамидные и эпоксиднокаменноугольные составы, хотя стойкость эпоксиднокаменноугольного полимербетона к действию органических растворите-

лей ограничена [40, 137, 140].

Эпоксидные связующие отличаются стойкостью к широкому перечню агрессивных сред: концентрированным растворам каустической соды при температуре 90°C, действию солей щелочных металлов, спиртов, ко всем маслам, газолину, дизельному маслу и другим алифатическим углеводородам. Однако эпоксидные смолы не устойчивы к действию серной кислоты, концентрацией выше 60 %, и к азотной кислоте, концентрацией выше 70 %. Например, в 80 %-ном растворе азотной кислоты после 720 ч выдержки образцы разрушились [79].

Карбамидные полимербетоны хорошо сопротивляются действию растворителей (ацетон, бензол, толуол, этиловый спирт) и нефтепродуктов, а также слабым растворам серной соляной и фосфорной кислот, 1 %-ному раствору едкого натрия и 30 %-ного медного купороса [127].

Меньшей стойкостью карбамидные полимербетоны обладают в хлористых растворах солей, органических кислотах (молочная, лимонная) и водном растворе аммиака [79].

Следует отметить, что согласно [79, 90], карбамидные полимербетоны нестойки к действию сильных окислителей (азотная и уксусная кислота), высококонцентрированным растворам серной кислоты, едкого натрия и оснований, а также к действию концентрированной соляной кислоты.

Согласно имеющимся данным карбамидные полимербетоны являются менее стойкими к действию агрессивных сред по сравнению с другими видами распространенных полимербетонов.

Фенолоформальдегидный полимербетон достаточно стоек к действию кислот, кроме окисляющих, растворителей, масел и нефтепродуктов и слабо сопротивляется действию щелочей и оснований.

Исследования показали, что при совмещении фурановых смол с фенолоформальдегидными можно получить водостойкие, щелочестойкие и термостойкие композиции. Для этих целей использованы фурфуролацетоновый мономер

**ФА и фенолоформальдегидные смолы типа Б и ВИАМ-Б [79].**

На основе фенольных смол Б и ВИАМ-Б мастики на графитовом наполнителе стойки в растворах кислот, в органических растворителях и минеральном масле.

Анализируя вышеперечисленное, можно сказать, что полимербетоны характеризуются высокой химической стойкостью в большинстве агрессивных сред, среди которых: кислоты, щелочи, растворители, масла, нефтепродукты, растворы солей и другие. Но избирательная химическая стойкость, являющаяся существенным недостатком химически стойких бетонов, ограничивает их использование в условиях комплексного воздействия технологических сред различного агрессивного характера [9, 23, 45, 74, 86, 140, 146].

Ограниченнная химическая стойкость полимербетонов, их дороговизна, дефицитность и другие присущие им недостатки ставят задачу разработки новых более эффективных видов полимербетонов. Это представляется возможным при использовании дешевого местного сырья, обладающего требуемыми физико-механическими и химическими характеристиками: связующего нетрадиционного вида, наполнителей и заполнителей, в том числе и отходов производств. Следует также отметить, что применение в качестве наполнителей и заполнителей – отходов химических и других производств, позволяет не только снизить стоимость композитов, но часто и улучшить их физико-химические свойства, а также решить проблему утилизации крупнотоннажных техногенных отходов.

### **1.3. Каучуковые бетоны (каутоны)**

Разработка полимербетонов, обладающих практически универсальной химической стойкостью и в тоже время благоприятными физико-механическими характеристиками, сокращение количества недостатков, присущих их основным видам, является перспективной задачей. Одним из путей решения этого, как было отмечено ранее, может стать использование в качестве связующего для бетонов жидких полимеров нетрадиционного вида, в частности жидких

каучуков. Следует отметить, что в условиях дороговизны и дефицитности известных полимерных смол жидкие каучуки выпускаются отечественной промышленностью в достаточном количестве, причем их производство с каждым годом увеличивается, а для нашего региона это сырье ко всему прочему является еще и местным, выпуское Воронежским заводом синтетического каучука (СК-2).

До недавнего времени жидкие каучуки использовали главным образом в виде гуммировочных эбонитовых смесей для защиты технологического оборудования химических производств, а также в резиновой промышленности и антикоррозионной технике. В последнее время начали широко применять высокомолекулярные и низкомолекулярные каучуки для получения различных защитных и декоративных покрытий. Однако такие композиты имеют достаточно узкую область применения [38, 58, 60, 61, 119, 151, 173, 176].

Расширить область применения антикоррозионных составов на основе жидких каучуков, улучшить их физико-механические свойства, снизить стоимость композиции возможно при введении в них наполнителей и заполнителей [38, 43, 57, 64].

Разработки конструкционных бетонов на основе жидких каучуков (каутонов) впервые были начаты в Воронежском государственном архитектурно-строительном университете под руководством проф. Потапова Ю.Б. [1, 2, 3, 6, 7, 13, 14, 15, 21, 71, 88, 93, 97, 98, 104, 107, 101, 112, 113, 108, 110, 109, 111, 117, 174, 183, 184, 185].

Первые исследования каутонов были проведены на составах, в которых в качестве связующего был использован отечественный стереорегулярный полибутадиеновый каучук марки СКДН-Н. В ходе исследований запроектировано количественное содержание компонентов вулканизирующей системы для матрицы композиционного материала, найдено оптимальное содержание вулканизатора, ускорителя и активатора. На уровне каучукового связующего выявлено качественное влияние вида наполнителя на свойства каучукового бетона, а

также установлены границы количества наполнителя в составе каутона СКДН-Н и его влияние на физико-механические характеристики каучукового связующего. Доказана возможность применения в качестве наполнителя для каучукового связующего крупнотоннажных техногенных отходов, таких как зола-унос ТЭЦ, при этом отмечено улучшение физико-механических и химических свойств композита. Были проведены исследования химической стойкости, которые показали, что каутон обладает практически универсальной сопротивляемостью к разным агрессивным средам. Определены основные технологические параметры, режимы изготовления изделий и конструкций из каутона [1, 2, 3, 101, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 174, 186].

При изучении химической стойкости каутона использовали 20 %-ный раствор серной кислоты, 10 %-ный раствор молочной кислоты, 20 %-ный раствор едкого калия и воду. Коэффициенты химической стойкости, определенные по соотношению показателей прочности при сжатии экспонированных образцов к показателям контрольных образцов на 270 сутки испытания, составили соответственно: 0,97; 0,96; 0,98 и 0,99. Кроме этого, спрогнозировано изменение коэффициента химической стойкости через 10 лет эксплуатации посредством вычисления величины коэффициента износа [107, 113].

Дальнейшие исследования каутона на основе каучука марки СКДН-Н произведены в работах [15, 69, 70, 71, 72, 88, 102]. В них определено влияние наполнителей различной природы, в том числе техногенных отходов, на структуру и свойства каутона. В качестве наполнителей применяли: золу-унос ТЭЦ, бой кинескопного стекла, молотый кварцевый песок, андезитовую муку, молотый гранитный щебень, туф вулканический, пиритные огарки, фосфогипс, каолин. Установлено, что минимальный расход каучука составляет 7 % по массе от общего количества смеси. Для исследованных составов получены значения прочности при сжатии – 93 МПа, прочности на растяжение при изгибе – 22 МПа, модуль упругости – 19200 МПа, коэффициент Пуассона – 0,2...0,3. Установлено, что при длительном действии сжимающей нагрузки при уровне за-

гружения 72...76 % от кратковременной прочности разрушение не наступает, то есть каутон на основе каучука марки СКДН-Н обладает затухающей ползучестью и может использоваться как конструкционный материал.

Также автором [69, 70, 72, 88, 102] были проведены исследования химического сопротивления каутона на основе каучука марки СКДН-Н. Были приняты агрессивные жидкости различной природы: 20 %-ный раствор серной кислоты, 3 %-ный раствор азотной кислоты, 10 %-ный раствор лимонной кислоты, 10 %-ный раствор едкого калия, 20 %-ный раствор едкого натрия, насыщенный раствор хлористого натрия, дизельное топливо, вода. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.3, из которой видно, что наиболее стойкий каучуковый бетон в воде (водопоглощение 0,05 % по массе) и дизельном топливе. Малое изменение массы объясняется высокой гидрофобностью композита и закрытым характером пористости образцов. Незначительные изменения прочностных показателей показывают образцы, экспонированные в 20 %-ном растворе серной кислоты и 20 %-ном растворе едкого натрия (табл. 1.3.).

Таблица 1.3.

Коэффициенты химической стойкости каутона  
на каучуке марки СКДН-Н

Вид агрессивной среды	через 1 год экспонирования	прогнозируемый через 10 лет
20 %-ный раствор серной кислоты	0,95	0,95
3 %-ный раствор азотной кислоты	0,8	0,7
10 %-ный раствор лимонной кислоты	0,9	0,8
20 %-ный раствор едкого натрия	0,95	0,95
10 %-ный раствор едкого калия	0,8	0,65
Насыщенный раствор хлористого натрия	0,9	0,8
Дизельное топливо	0,95	0,95
Вода	1	0,99

Высокую стойкость в растворе серной кислоты автор [88] объясняет тем, что в состав компонентов серы и тиурама-Д входит оксид цинка, который ослабляет каталитическую активность серной кислоты [147]. Наименьшая химическая стойкость в растворах кислот наблюдается для азотной кислоты, наибольшая – для лимонной кислоты. Вероятно, это объясняется тем, что азотная кислота является одним из самых сильных окислителей, в то время как лимонная кислота не является окислителем вовсе.

Немного другой характер имеет изменение во время экспонирования модуля упругости. Наиболее подверженными действию агрессивных сред оказались образцы, находящиеся в растворах азотной кислоты, едкого калия, хлористого натрия. Уменьшение модуля упругости за 360 сут. испытаний в растворах азотной и лимонной кислот, едкого калия, хлористого натрия, а также в воде и в дизельном топливе составили соответственно 17,6; 2,52; 22,6; 21,3; 1,36 и 3,27 %.

В вышеперечисленных растворах агрессивных жидкостей (азотной кислоты, лимонной кислоты, едкого калия, хлористого натрия) действие среды наиболее интенсивно оказывается в первые три месяца испытаний. Далее понижение прочностных показателей замедляется и практически прекращается примерно через 360 сут. испытаний.

На базе Воронежского высшего военного авиационного инженерного училища были разработаны и исследованы полимербетоны на основе жидкого каучука СКДП-Н (сополимер бутадиена с пипериленом), предназначенные для оперативного ремонта аэродромных покрытий [6, 7, 97, 98, 104]. В ходе проводимых исследований [6] автор разработал рациональные составы бетонов (каутон СКДП-Н), установил их основные физико-механические характеристики, влияние на основные физико-механические характеристики разработанных полимербетонов вида и количества наполнителя и заполнителя. При этом прочность полимербетонов оптимального состава на сжатие составила 25,5 МПа, прочность на растяжение – 6,4 МПа, коэффициент химической стойкости в во-

де – 0,8...0,9. Автор определил также по методу комплексного воздействия долговечность разработанных бетонов.

При решении задач расширения ассортимента низкомолекулярных каучуков, применяемых при производстве высокопрочных и химически стойких изделий и конструкций, были разработаны и исследованы эффективные композиты на основе полибутиддиенового олигомера смешанной микроструктуры марки ПБН, отраженные в работах [13, 14, 15, 72, 88, 102, 184].

Автором разработан и исследован каучуковый бетон – каутон (каутон ПБН). Установлены его прочностные характеристики при: сжатии 103,0 МПа, изгибе 27,2 МПа и растяжении 19,5 МПа, а также модуль деформации при сжатии – 27200 МПа; изгибе – 22500 МПа и коэффициент Пуассона – 0,27. Определены зависимости деформаций от напряжений, граница трещинообразования, нижний предел которой соответствует величине, равной 0,78...0,8 предела прочности при сжатии. Изучено влияние количества вводимой в композицию серы на прочность и модуль деформации при изгибе. При этом установлено, что прочность изменяется от 12,3 МПа до 30,2 МПа, а модуль деформаций – от 8100 МПа до 34500 МПа. Определены значения коэффициента длительности ( $k_{dl} = 0,77...0,78$ ).

Автором были проведены исследования химической стойкости каутона в таких агрессивных средах, как: вода, 3 %-ный раствор азотной кислоты, 30 %-ный раствор серной кислоты, 5 %-ный раствор соляной кислоты, 10 %-ный раствор едкого натрия, 10 %-ный раствор молочной кислоты. Установлено, что каутон ПБН коррозионостоек в воде: коэффициент химической стойкости  $K_{xc}$  равен 0,995; при этом падение прочности практически не наблюдается, а водопоглощение составляет 0,05 % по массе. Малое изменение массы объясняется гидрофобностью поверхности разработанного композита, которая в силу природы полибутиддиена практически не смачивается водой. Кроме того, низкомолекулярный полибутиддиеновый олигомер смешанной микроструктуры марки ПБН является не полярной жидкостью, а влияние влаги, как известно, в боль-

шей степени сказывается именно на полярных полимерах [42, 92, 146].

Проведенными исследованиями установлено, что в растворах агрессивных жидкостей действие среды наиболее активно сказывается в первые 6 месяцев. Изменение массы и показателя химической стойкости для растворов 30 %-ной серной кислоты, 5 %-ной соляной кислоты, 3 %-ной азотной кислоты, 10 %-ной молочной кислоты и 10 %-ного раствора едкого натрия соответственно составили: 0,95 и 0,28 %%; 0,80 и 0,13 %%; 0,81 и 0,061 %%; 0,95 и 0,27 %%; 0,97 и 0,17 %. После проведения испытаний визуальный осмотр образцов не выявил существенных изменений в их внешнем виде и размягчения поверхностного слоя. Падение прочности и изменение массы образцов каутона установлены в результате исследований химической стойкости композита в перечисленных выше агрессивных средах, особенно в 3 %-ном растворе азотной кислоты и 5 %-ном растворе соляной кислоты. Автор объясняет это тем, что под действием химически агрессивной среды происходит деструкция молекул полимера, то есть уменьшается минимальная длина их цепи, необходимая для обеспечения заданных физико-механических характеристик.

Имеющиеся данные говорят о том, что каутон на основе низкомолекулярного полибутадиена смешанной микроструктуры марки ПБН характеризуется высокой химической стойкостью, низкой сорбционной способностью к агрессивным средам, использованным в опыте, и способен обеспечить нормальную работу изделий и конструкций в условиях их воздействия.

Сравнительный анализ основных физико-механических и химических свойств каутонов ЭСКДП-Н, СКДН-Н и ПБН (табл. 1.4) показывает, что характеристики последних значительно выше. По нашему мнению, объясняется это различной природой применяемого каучука, а также способами и методами его отверждения.

На основе вышесказанного представляется наиболее перспективным к применению в строительстве каутон на основе линейного полибутадиенового олигомера смешанной микроструктуры марки ПБН. В пользу данного выбора

говорит также и тот факт, что ПБН промышленно выпускается заводом синтетического каучука СК-2 г. Воронежа, то есть данный каучук для нашего региона является местным сырьем.

Таблица 1.4

## Физико-механические характеристики каутонов

Свойства	Показатели для каутонов на основе жидких каучуков марок		
	ПБН	СКДН-Н	ЭСКДП-Н
Прочность при сжатии, МПа	60...110	76,9...100,3	25,5
Прочность при растяжении, МПа	8...20	13...18	5,5
Модуль упругости, $\times 10^4$ МПа	2,0...3,5	1,5...1,8	—
Коэффициент длительности при сжатии	0,77...0,78	0,72...0,76	—
Коэффициент Пуассона	0,18...0,35	0,2...0,3	—
Теплостойкость, °С	90...100	100...110	—
Морозостойкость, число циклов замораживания – оттаивания, не менее	500	500	300
Истираемость, г/см <sup>2</sup>	0,15...0,3	0,25...0,79	0,2
Водопоглощение, мас. %	0,05	0,05	1,5
Усадка, мм/м	0,17...0,21	—	0

Для того, чтобы рекомендовать материал к использованию в условиях агрессивных сред, необходима более полная информация по изменению основных эксплуатационных характеристик композита в агрессивных средах различного характера.

Необходимо отметить, что для более полного описания процессов деградации каутонов изучение влияния длительного действия только агрессивных сред явно недостаточно. В частности, не затронута такая немаловажная проблема, как воздействие длительного приложения нагрузки при одновременном воздействии агрессивных сред, а также воздействии температуры совместно с

агрессивными средами.

По нашему мнению, дальнейшим шагом в исследовании химической стойкости каутона является изучение действия более широкого спектра агрессивных сред в сочетании с повышенными температурами и длительными нагрузками, изучение проницаемости каутона, кинетики изменения физико-механических свойств в зависимости от действия агрессивных сред и химических процессов, происходящих в каутоне, прогнозирование снижения прочностных показателей, глубины проникновения в него агрессивных сред, и определение экономически целесообразного срока службы конструкций, выполненных на его основе.

#### **1.4. Теоретические методы оценки химического сопротивления полимербетонов**

При выборе материалов и конструкций для зданий и сооружений, работающих в агрессивных условиях, определяющими критериями пригодности к нормальной эксплуатации становятся химическое сопротивление и долговечность строительных композитов.

Существующие нормативные методы [32], учитывающие влияние агрессивных сред посредством коэффициентов условий работы, являются несовершенными и не дают надежной оценки работоспособности материалов и конструкций. Количественная оценка возможна только при использовании специальных функций, учитывающих эффект разнообразного влияния таких факторов как проницаемость материалов, температуры и концентрации среды, размеров и формы изделий, длительности агрессивного воздействия и т.д. Ниже описаны получившие наибольшее распространение в настоящее время феноменологическая, кинетическая и физико-статистическая концепции химической стойкости композиционных строительных материалов. При действии агрессивных сред на полимербетоны происходит изменение их физико-механических характеристик. Описание изменения физико-механических характеристик полимербетонов является основной задачей количественной оценки химического сопротивления.

В настоящее время существует несколько методов количественной оценки химического сопротивления и долговечности.

**Феноменологический подход**, согласно [128, 147], в описании процесса разрушения основан на установлении на базе экспериментальных данных закономерностей изменения свойств материала и конструкций в зависимости от продолжительности действия на них агрессивных факторов. Эти закономерности получили название деградационных функций, которые отражают влияние на процесс разрушения длительность разрушающего фактора, физических, геометрических параметров материала, распределение по объему тела не обратимых микроразрушений и т.д. Термин «деградация» обозначает процесс изменения физических и геометрических характеристик полимербетонов в результате действия напряжений, агрессивной среды, излучений и других факторов [128].

Общий вид деградационных функций  $D$  представляется в виде:

$$D = \frac{B(t)}{B(t_0)} = f(t, T, \sigma, c, h, \alpha, d), \quad (1.2)$$

где  $B$  - количественный показатель свойств (жесткость, несущая способность) в момент времени  $t$  и  $t_0$ ;  $T$  - температура;  $\sigma$  - напряжение;  $c$  - концентрация агрессивной среды;  $h$  - геометрическая характеристика;  $\alpha$  - характеристика процесса деградации;  $d$  - коэффициент диффузии.

Авторами [128, 147] получены деградационные функции жесткости  $D(B)$  и несущей способности  $D(N)$ . Так, для центрально-нагруженных элементов:

$$D(B) = \frac{\int E(t, y) x dy}{\int E(t_0, y) x dy} = 1 - m \left( \frac{a}{h} \right)^2 \operatorname{ctg} \alpha, \quad (1.3)$$

$$D(B) = \frac{\int \varepsilon(t, y) \cdot E(t, y) x dy}{\int \varepsilon(t_0, y) \cdot E(t_0, y) x dy} = D(B) \frac{\varepsilon(t, y)}{\varepsilon(t_0, y)}, \quad (1.4)$$

Для изгибаемых элементов:

$$D(B_I) = \frac{\int \varepsilon(t, y) E(t, y) y^2 \cdot x dy}{\int \varepsilon(t_0, y) E(t_0, y) y^2 \cdot x dy} = 1 - m \left( \frac{a}{h} \right)^2 \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{a}{h} \right)^2 - \frac{a}{h} + \frac{3}{4} \right] \operatorname{ctg} \alpha, \quad (1.5)$$

$$D(M) = \frac{\int \varepsilon(t, y) \cdot E(t, y) \cdot y^2 \cdot x dy}{\int \varepsilon(t_0, y) \cdot E(t_0, y) \cdot y^2 \cdot x dy} = 1 - mk \left( \frac{a}{h} \right)^2 \left[ 1 - \frac{2}{3} \frac{a}{h} \right] \operatorname{ctg} \alpha, \quad (1.6)$$

где  $a$  - координата границы, которая отделяет область поперечного сечения, в которой произошли необратимые изменения (разрушения) структуры;  $\alpha$  - угол наклона изохрон деградации;  $k$  - коэффициент, характеризующий деформативные свойства материала;  $m$  - коэффициент, учитывающий нелинейность изохрон деградации.

Из формул (1.3...1.6) следует, что если известны значения параметров  $a$  и  $\alpha$ , можно описать процесс изменения несущей способности, жесткости во времени:

$$N(t) = D(N)N(t_0), \quad B(t) = D(B)B(t_0). \quad (1.7)$$

При использовании феноменологического подхода основная трудность заключается в выборе параметров расчетной модели и построении уравнений, описывающих изменение и взаимосвязь выбранных параметров.

Кинетический подход к определению изменения во времени прочности полимербетонов от механических, физических и химических воздействий основан на использовании зависимости Буссе-Журкова-Бикки [47]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U(\sigma)}{RT}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}\right), \quad (1.8)$$

где  $U(\sigma)$  - энергия активации процесса разрушения;  $R$  - постоянная Больцмана;  $T$  - абсолютная температура;  $\tau$  - долговечность или время разрушения;  $\tau_0$  - период колебания молекул;  $\sigma$  - напряжение.

Энергия активации определяется зависимостью  $U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma$ , где  $U_0$  - начальная энергия активации,  $\gamma$  - показатель концентрации напряжений в нагруженном теле, имеющий размерность объема и определяемый по формуле:

$$\gamma = \frac{\sigma_{\text{лок}} \cdot V_a}{\bar{\sigma}} = q \cdot V_a, \quad (1.9)$$

где  $\sigma_{\text{лок}}$  - локальные истинные напряжения в нагруженном теле;  $\bar{\sigma}$  - средние напряжения;  $q$  - коэффициент концентрации напряжений.

В общем случае  $q$  зависит от размеров трещины  $2\ell$ , что принято выражать следующей формулой:

$$q = \text{const} \sqrt{\frac{\ell}{\rho}} = A \sqrt{\frac{\ell}{\rho}}, \quad (1.10)$$

где  $2\ell$  - длина трещины;  $\rho$  - минимальный радиус закругления у края трещины.

С учетом (1.9), (1.10) выражение (1.8) можно переписать в виде:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - A \sqrt{\frac{\ell}{\rho}} \sigma}{RT}\right). \quad (1.11)$$

После логарифмирования (1.11) получено выражение (1.12) для изменения прочности во времени при совместном действии температуры и механических нагрузок:

$$\sigma = \frac{\ell}{A \sqrt{\ell_0 + \lambda t}} \left[ U_0 - \mu c(t) - RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right], \quad (1.12)$$

где  $\lambda$  - скорость изменения длины трещины под действием агрессивных сред;  $\mu$  - химический потенциал, отнесенный к одной частице,  $c(t)$  - концентрация целых частиц в момент времени  $t$ .

Однако для практических расчетов это выражение мало пригодно, поскольку определение длины трещины  $\ell$  и радиуса закругления  $\rho$  сопряжено с большими трудностями. Кроме того, не учтен эффект возможного повышения прочности полимербетонов в начальный период выдержки в агрессивных средах.

**Физико-статистический** (вероятностный) подход к описанию деградации пластмасс при одновременном воздействии механических нагрузок и аг-

рессивных сред в настоящее время получил интенсивное развитие [140, 141, 157].

В результате анализа статических моделей авторами [140, 141, 157] были получены значения коэффициента химической стойкости при длительном воздействии агрессивных сред:

$$K_x = \exp \left[ \mu c \frac{R^2}{D} (b - F_0) \right], \quad (1.13)$$

$$K_x = \exp \left[ -\mu c_0 (t - 2\sqrt{t/\pi D} + x^2/2D) \right], \quad (1.14)$$

где  $\mu$  - интенсивность разрыва полимерных цепей в результате воздействия агрессивных сред;  $F_0 = Dt / R^2$  - критерий Фурье;  $t$  - длительность воздействия среды;  $x$  - расстояние от поверхности элемента до рассматриваемого слоя полимербетона;  $c_0$  - предельная равновесная концентрация среды в полимербетоне [140].

Как видно из выражений (1.13) и (1.14), изменение прочностных свойств полимербетонов носит экспоненциальный характер, что необходимо учитывать при проектировании конструкций, эксплуатирующихся в агрессивных условиях.

### **1.5. Проницаемость полимербетонов (массоперенос, определение параметров массопереноса)**

Полимербетоны нередко называют непроницаемыми для жидкостей, однако непроницаемость их далеко не абсолютна. Хотя скорость движения жидкостей в полимербетонах во много раз ниже, чем в обычных бетонах, она, как показывает опыт, достаточно велика, чтобы определяющим образом влиять на физико-технические свойства полимербетонов и экранирующую способность конструкций из этих материалов.

В отличие от обычных бетонов фазовая проницаемость нехарактерна для полимербетонов. Поэтому применение для них стандартной методики определения проницаемости под гидростатическим давлением ограничено.

Перенос вещества в полимербетонах имеет диффузионную природу, т. е. данный процесс обусловлен наличием активированной диффузии молекулярного типа. Для описания процессов диффузии в общем случае рекомендуется применять уравнение [67, 68, 95, 121]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial c}{\partial z} \right), \quad (1.15)$$

где  $c$  – концентрация агрессивной среды в точке тела в данный момент времени,  $t$  – время,  $D$  – коэффициент диффузии,  $x, y, z$  – координаты точки.

В случае отсутствия концентрационной зависимости коэффициента диффузии применительно к тонкой бесконечной пластине пользуются уравнением [67, 68]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (1.16)$$

Выражение (1.16) является теоретической основой большинства исследований по массопереносу в полимербетонах [12, 46, 79, 90, 103, 132, 138, 140, 147, 157], общее решение данного выражения согласно [140] можно записать в виде:

$$c(x, t) = f \left( \frac{x}{R}, B_i, F_0 \right), \quad (1.17)$$

где  $\frac{x}{R}$  – текущая координата точки,  $R$  – половина толщины пластины,  $B_i = \frac{a}{D}$  – массообменный критерий Био, характеризующий соотношение между процессами массообмена и диффузии жидкости на поверхности тела,  $F_0 = \frac{D \cdot t}{R^2}$  – критерий гомохронности Фурье, называемый также экспоненциальной функцией времени диффузии,  $a$  – коэффициент массообмена тела со средой в см/сек..

В работе [132] установлено, что перенос вещества в полимербетонах характеризуется высокими значениями критерия Био и малыми величинами критерия Фурье. В настоящее время имеются решения (1.17) для тел различной

формы при граничных условиях третьего и первого рода, удовлетворяющих массообмену полимербетонных поверхностей с окружающей средой [67, 68].

Решение уравнения (1.17) может быть представлено в виде бесконечного ряда произведений тригонометрических функций координаты точки, критерия Био и экспоненциальной функции времени (критерия Фурье). Для нахождения концентрационного поля внутри полимербетонных пластин используются решения [140]:

$$\frac{c(x,t) - c_0}{c_c - c_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \cos \mu_n \frac{x}{R} \cdot \exp(-\mu_n^2 F_0), \quad (1.18)$$

$$\frac{c(x,t) - c_0}{c_c - c_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \left\{ \operatorname{erfc} \frac{(2n-1) - \frac{x}{R}}{2F_0} + \operatorname{erfc} \frac{(2n-1) + \frac{x}{R}}{2F_0} \right\}, \quad (1.19)$$

где  $c_c$  – равновесное массосодержание с окружающей средой в конце нестационарного процесса;

$$A_n = \frac{2}{\mu_n} (-1)^{n+1} = (-1)^{n+1} \cdot \frac{2B_i \sqrt{B_i^2 + \mu_n^2}}{\mu_n (B_i^2 + B_i + \mu_n^2)}; \quad \mu_n = (2n-1) \frac{n}{2}.$$

Отмечается также, что эти решения удобнее применять при малых значениях критерия  $F_0$  [140].

При бесконечно длительном выравнивании массосодержания, которое применительно к плотным полимербетонам или временам, когда фронт диффундирующего вещества не достигает границ тела, массоперенос рассматривается, как перемещение вещества в полуограниченном теле [68]. Решение (1.17) в этом случае при граничных условиях:  $c = c_0$  при  $x=0$  для всех  $t$ ,  $c=0$  при  $x>0$  и  $t=0$ ,  $c = c(x,t)$  при  $x>0$  и  $t>0$ , имеет вид:

$$c(x,t) = c_c \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (1.20)$$

где  $\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$  — интеграл ошибок Гаусса, значение которого табулированы [68, 121].

Для определения количества поглощенного вещества за время  $t$  используют выражения:

- а) в случае диффузии в бесконечную пластину [90, 132, 137, 140]:

$$M_t = M_{\max} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[ -\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D \cdot t}{4R^2} \right] \right\}; \quad (1.21)$$

- б) в полуограниченное тело [56, 121]:

$$M_t = \frac{2c_c}{\pi} \sqrt{D \cdot t}, \quad (1.22)$$

где  $M_t$  – увеличение массосодержания за время  $t$ ,  $M_{\max}$  – максимальное увеличение массосодержания.

Приведенные выражения являются основополагающими при определении коэффициентов диффузии сорбционным методом [12, 79, 90, 138, 142].

Предложенные выше уравнения (1.21, 1.22) для описания диффузионных процессов, протекающих в полимербетоне, можно применять при известном коэффициенте диффузии, поэтому определение основного параметра переноса жидкости (коэффициента диффузии) становится важной задачей.

Существует ряд методов по определению проницаемости полимерных материалов: метод меченых изотопов [121], амперометрический [79], мембранный [48] и т.д. Однако, в виду их трудоемкости и технической сложности большого применения эти методы при определении диффузионных характеристик полимербетонов не нашли.

Наиболее широкое распространение получил упомянутый выше сорбционный метод определения коэффициента диффузии. Сущность этого метода заключается в регистрации скорости поглощения жидкости полимербетонными образцами, погруженными в агрессивную среду. Скорость изменения массы зависит от коэффициента диффузии  $D$ , который можно найти, зная изменение массы образца в различные промежутки.

Практический интерес представляет определение коэффициента диффу-

зии жидкости в полимербетонные призмы и балки. В этом случае появляется возможность более полной оценки стойкости путем одновременных диффузионных и механических испытаний одних и тех же изделий. Решение уравнения (1.16) можно записать в следующем виде [140]:

$$\frac{c(x, y, z, t) - c_0}{c_c - c_0} = 1 - \sum_{n,m,k=1}^{\infty} A_n A_m A_k \cos \mu_n \frac{x}{R_1} \cos \mu_m \frac{x}{R_2} \cos \mu_k \frac{x}{R_3} \times \\ \times \exp \left[ - \left( k_1^2 \mu_n^2 + k_2^2 \mu_m^2 + k_3^2 \mu_k^2 \right) F_0 \right], \quad (1.23)$$

где  $k_i = \frac{R}{R_i}$ ,  $i = 1, 2, 3$ ,  $\frac{1}{R^2} = \frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{R_2^2} + \frac{1}{R_3^2}$ ;

$$A_u = \frac{2}{\mu_u} (-1)^{u+1}, \mu_u = (2u-1) \frac{u}{2}, u = n, m, k.$$

Проинтегрировав это выражение по объему параллелепипеда и отбросив все, кроме первого члены разложения, получено выражение, позволяющее получить коэффициент диффузии. Если критерий Фурье  $F_0 > 0,1$ , то с достаточной точностью можно записать [138, 140, 142]:

$$M_t = M_{\max} \left( 1 - \frac{8^3}{\pi^6} \cdot \exp \left( - \frac{\pi^2}{4} F_0 \right) \right). \quad (1.24)$$

Для определения коэффициента диффузии при малых значениях критерия Фурье  $F_0 < 0,1$  (на начальном участке кривой массопоглощения) можно воспользоваться следующим решением [140]:

$$\frac{c(x, t) - c_0}{c_c - c_0} = 1 - \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \left[ \operatorname{erfc} \frac{(2n-1) - \frac{x}{R_1}}{2k_1 \sqrt{F_0}} + \operatorname{erfc} \frac{(2n-1) + \frac{x}{R_1}}{2k_1 \sqrt{F_0}} \right] \right\} \times \\ \times \left\{ 1 - \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \left[ \operatorname{erfc} \frac{(2m-1) - \frac{y}{R_2}}{2k_2 \sqrt{F_0}} + \operatorname{erfc} \frac{(2m-1) + \frac{y}{R_2}}{2k_2 \sqrt{F_0}} \right] \right\} \times$$

$$\times \left\{ 1 - \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \left[ \operatorname{erfc} \frac{(2k-1) - \frac{z}{R_3}}{2k_3 \sqrt{F_0}} + \operatorname{erfc} \frac{(2k-1) + \frac{z}{R_3}}{2k_3 \sqrt{F_0}} \right] \right\}. \quad (1.25)$$

Проинтегрировав обе части равенства по объему параллелепипеда, и выполнив преобразования с учетом принятых ранее обозначений, получим:

$$M_t = 2M_{\max} \sqrt{\frac{F_0}{\pi}} \begin{bmatrix} (k_1 + k_2 + k_3) + 4k_1 k_2 k_3 \frac{F_0}{\pi} - \\ - 2(k_1 k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1) \sqrt{\frac{F_0}{\pi}} \end{bmatrix}. \quad (1.26)$$

Таким образом, получены выражения, позволяющие определить коэффициент диффузии при различных значениях критерия Фурье. Широкая экспериментальная проверка уравнений (1.24) и (1.26) подтвердила их надежность и достаточную точность [138, 140, 142]. Однако, на наш взгляд, данные уравнения не полностью описывают кинетику массопоглощения, поскольку используются только на определенном участке кривой массопоглощения. Это происходит потому, что в уравнениях (1.23) и (1.25) отбрасываются все члены разложения, кроме первого. Тем не менее, очевидно, что чем больше членов разложения будет участвовать в описании процессов диффузии, тем точнее будет эта зависимость. Ранее, отбрасывание членов разложения происходило из-за трудоемкости и громоздкости вычислений уравнений, имеющих несколько членов разложения. В настоящее время применение ЭВМ позволяет выполнить данные математически операции без значительных затрат труда и времени.

Известен также метод определения коэффициентов диффузии электролитов по скорости продвижения фронта постоянной концентрации [121]. Этот метод называют оптическим или микроскопическим. Сущность его заключается в определении глубины проникновения агрессивной среды в полимербетон. Коэффициент диффузии определяется из выражения:

$$D = \frac{x^2}{\pi \cdot t}, \quad (1.27)$$

где  $x$  – глубина проникновения агрессивной среды.

Выражение (1.27) получено путем преобразования (1.18) при отбрасывании всех членов разложения, кроме первого. Данный метод имеет такой же недостаток, как и выше приведенные выражения (1.24...1.26).

### **1.6. Стойкость полимербетонов при совместном воздействии на него факторов времени и среды**

Строительные конструкции, выполненные из полимербетонов, зачастую испытывают действие нескольких агрессивных факторов одновременно, например, длительно приложенной нагрузки и агрессивной среды, нагрузки и различных температур, агрессивных сред и температур.

Сама по себе температура оказывает влияние на прочность и деформативность строительных конструкций, выполненных из полимербетонов. В табл. 1.5. представлены коэффициенты  $K_t$ , показывающие снижение прочности и модуля деформаций при сжатии полимербетонов в зависимости от температуры воздушной среды [96].

Таблица 1.5

Температурные коэффициенты для полимербетонов при сжатии

Темпера- тура, °C	Коэффициенты для полимербетонов					
	Фурфуролацетоновых		Эпоксидных		Полиэфирных	
	Прочность	Модуль деформа- ций	Прочность	Модуль деформа- ций	Прочность	Модуль деформа- ций
-20	0,85	0,85	0,85	0,9	0,85	0,85
-10	0,95	0,95	0,95	1	0,9	0,95
0	1,1	1,1	1,2	1,25	1,15	1,2
20	1	1	1	1	1	1
40	0,9	0,9	0,9	0,9	0,95	0,9
60	0,8	0,8	0,8	0,8	0,85	0,8
80	0,6	0,6	0,6	0,5	0,7	0,6

Как видно из табл. 1.5, повышение температуры воздушной среды существенно снижает механические характеристики исследованных полимербетонов из-за термоокислительной деструкции полимербетонов. Процесс этот начинается с образования свободных радикалов, которые, взаимодействуя с молекулами полимеров, способствует накоплению в композите молекул со слабыми связями, что, в конечном счете, приводит к разрыву. Чем выше температура, тем быстрее протекает процесс деструкции.

Исследований по температуростойкости каутона проведено не было, поэтому данные исследования вызывают практический интерес.

Данные о коррозионностойкости полимербетонов при повышенных температурах практически отсутствуют. В некоторых работах [79, 80] указывается, что стойкость мономера ФА на графите при повышении температуры снижается значительно. При повышении температуры снижение стойкости происходит из-за увеличения деструкции полимеров, вызванной увеличением скорости химической реакции [168]. Практический и научный интерес вызывает вопрос об изучении химической стойкости каутона при действии повышенных температур.

При воздействии длительно приложенных нагрузок прочность и деформативность полимербетонов претерпевают существенные изменения. Причиной этих изменений является ползучесть материала под нагрузкой, в результате чего деформативность возрастает, а прочность снижается.

Исследованием ползучести фурфуролацетонового, эпоксидного и полиэфирного полимербетонов при сжатии, растяжении и изгибе занимались А.М. Иванов, Ю.Б. Потапов, В.И. Харчевников, Л.М. Залан и другие учёные [52, 54, 96, 163, 165]. Полученные кривые ползучести этих полимербетонов имеют затухающий характер при напряжениях, лежащих ниже некоторого уровня, называемого длительной прочностью. При постоянных нагрузках, превышающих длительную прочность, с течением времени происходит разрушение. Феноменологически процесс ползучести полимербетона происходит так же, как у мно-

гих других полимерных композитов, обладающих упругим каркасом. Установлено, что коэффициенты длительного сопротивления при сжатии (коэффициенты длительности) находятся для фурфуролацетонового, эпоксидного и полиэфирного полимербетонов соответственно в пределах: 0,5...0,6; 0,6...0,8; 0,6...0,8; при растяжении 0,15...0,2; 0,4...0,5; 0,3...0,4; при изгибе 0,15...0,2; 0,5...0,7; 0,35...0,45 [96].

Ряд исследователей отмечает, что различные агрессивные среды увеличивают деформативность полимербетонов и снижают их длительную прочность. В зависимости от вида полимербетона и характера агрессивной среды количественная величина этого снижения разнообразна и колеблется в широких пределах. При совместном действии постоянной нагрузки и агрессивной среды качественная картина ползучести отличается от аналогичных сопротивлений в нормальных условиях: наблюдается снижение модуля деформаций при испытаниях полимербетонов в агрессивной среде и увеличение общего уровня деформаций при практически линейной зависимости деформаций от напряжений. Установлено, что вода и водные растворы кислот существенно изменяет структуру и реологические свойства некоторых полимербетонов, увеличивая их деформативность и снижая прочностные показатели [54, 96].

В работах [14] изучена сопротивляемость каутона ПБН длительно приложенным сжимающим нагрузкам, получены кривые ползучести образцов каутона при сжатии, графики зависимости полных деформаций от напряжений, определены значения коэффициента длительности ( $k_{дл} = 0,77 \dots 0,78$ ), нормативные и расчетные характеристики с учетом длительного приложения нагрузки.

### 1.7. Цели и задачи исследований

На основании выполненного выше анализа литературных данных о существующих исследованиях химической стойкости полимербетонов, поставлена цель и определены задачи исследований, которые приведены во введении к настоящей работе.

## 1.8. Выводы

1. На основании аналитического обзора литературных источников изложены общие сведения об основных видах, свойствах, в частности химической стойкости полимербетонов. Оценены их преимущества и показаны недостатки.

2. Рассмотрены существующие разработки в области создания коррозионностойких и высокопрочных бетонов на основе жидких каучуков различных марок – каутонов.

3. Установлено, что наилучшие физико-механические свойства и химическую стойкость имеет каутон на основе бутадиенового жидкого каучука без функциональных групп марки ПБН, отверждающегося в присутствии сероускорительной системы.

4. Установлено что, использование в расчетах только коэффициентов химической стойкости, недостаточно для оценки коррозионной стойкости композита, поскольку эта величина является функцией параметров массопереноса, интенсивности реакции, размеров изделий, длительности воздействия агрессивных сред и других факторов.

5. Рассмотрены основные параметры массопереноса, необходимые для количественной оценки химической стойкости каутона.

6. Обобщение результатов проанализированных работ свидетельствует об отсутствии научной проработки вопроса о химической стойкости высокоэффективного композиционного материала на основе жидких каучуков. Это позволило определить цели и задачи диссертационной работы, а также обосновать ее актуальность.

## 2. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТОЙКОСТИ КАУЧУКОВОГО БЕТОНА В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Одним из основных критериев пригодности материала для использования его в конструкциях и изделиях, работающих в условиях воздействия агрессивных сред, является способность самого материала, а значит конструкций и изделий на его основе, противостоять длительному действию агрессивных сред.

Под химическим сопротивлением понимается способность материалов и конструкций в определенных пределах времени эксплуатации воспринимать воздействия агрессивных сред без разрушения и без существенного изменения геометрических размеров и формы [42, 49].

### **2.1. Применяемые материалы и методы исследования**

#### **2.1.1. Применяемые материалы и технология изготовления образцов**

В работе были использованы следующие материалы:

- низкомолекулярный полибутадиеновый каучук смешанной микроструктуры марки ПБН [ТУ 38.103641-87], получаемый методом анионной полимеризации с передачей цепи, и имеющий следующую микроструктуру: звеньев 1,4-транс – 35...40 %, звеньев 1,4-цис 25...30 %, звеньев винил 1,2 – 28...35 % и бензольных концевых групп  $C_6H_5CH_2$  – 4...10 %. Каучук ПБН – это прозрачная жидкость плотностью 890 кг/м<sup>3</sup>. В исследованиях был использован каучук с динамической вязкостью 3,0...3,5 Па·с;
- сера техническая [ГОСТ 127-76Е] – ярко-желтый порошок плотностью 2070 кг/м<sup>3</sup>, с температурой плавления 114 °С;
- ускоритель вулканизации – тетраметилтиурамдисульфид (Тиурам-Д) [ГОСТ 740-76Е]. Представляет собой порошок серо-белого цвета, плотностью 1290...1400 кг/м<sup>3</sup>, температурой плавления 140...154 °С;
- активатор вулканизации – оксид цинка ZnO (цинковые белила марки М-

1) [ГОСТ 10262-73], представляет собой белый порошок плотностью 5600...5700 кг/м<sup>3</sup>;

- оксид кальция CaO – тонкий белый порошок плотностью 2050...2900 кг/м<sup>3</sup>, который применяли в качестве кальций содержащего компонента;

- тонкомолотый минеральный наполнитель – зола-унос Воронежской ТЭЦ с удельной поверхностью 2500...2700 см<sup>2</sup>/г, имеющая следующий состав, по масс. %: SiO<sub>2</sub> – 48...52; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 18,5...21,5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 12,5...14,5; CaO – 5...5,5; MgO – 2...3; K<sub>2</sub>O – 1...2; Na<sub>2</sub>O – 1; S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,4...0,3; прочие – 6...15. Состав золы-унос постоянен в указанных пределах и отвечает требованиям [ГОСТ 25818-83].

- двуокись титана TiO<sub>2</sub> – тонкомолотый белый порошок плотностью 3600...3950 кг/м<sup>3</sup>, применяли в качестве добавки, повышающей химическую стойкость, отвечает требованиям [ГОСТ 9808-84];

- сульфат бария BaSO<sub>4</sub> – белый порошок плотностью 4500 кг/м<sup>3</sup>, применяли в качестве добавки, повышающей химическую стойкость, отвечает требованиям [ГОСТ 3158-75];

- песок Стрелецкого карьера (Воронежская обл.) и гранитный щебень Павловского карьера (Воронежская обл.), удовлетворяющие требованиям [33, 34]. Физические свойства песка и щебня приведены в табл. 2.1.

Компонентный состав каутона, соответствующий достижению каутоном наиболее благоприятного сочетания физико-механических и химических (химическая стойкость) характеристик, представлен в табл. 2.2. Данный состав выбран в качестве основного в результате анализа проведенных ранее исследований по оптимизации состава каутона [14, 15, 102]. Следует отметить, что применение этого состава обеспечивает не только возможность получения каутона с высокими прочностными характеристиками, но и рациональное дозирование компонентов.

Таблица 2.1

## Физические свойства песка и щебня

Заполнитель	Размер фракций, мм	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	Пустотность, %
Кварцевый песок	1,25...2,50	2,65	1,61	33	39,1
	0,63...1,25				
Гранитный щебень	5...10	2,67	1,5	5,4	41,4
	5...20				

Таблица 2.2

## Компонентный состав каутона

Наименование	Содержание компонентов, мас. %
Низкомолекулярный каучук ПБН	8
Сера техническая	4
Тиурам-Д	0,4
Оксид цинка	1,5
Оксид кальция	0,5
Зола-унос ТЭЦ	8
Кварцевый песок	23
Гранитный щебень	Остальное (54,6)

Процесс получения образцов состоит из: приготовления каутоновой смеси и изготовления из нее требуемых образцов.

Приготовление каутоновой смеси включало в себя следующие операции: промывку заполнителя, сушку его и наполнителя, подготовку компонентов отверждающей группы, дозирование составляющих.

Дозирование песка и щебня производили на весах РН-3413У с точностью до 5 г, а каучука, компонентов отверждающей группы и наполнителя – на элек-

тронных весах ВЛЭ-1 с точностью до 0,5 г.

Перемешивание составляющих осуществляли в скоростном смесителе пропеллерного типа. Полимерное связующее приготавливали путем совмещения жидкого каучука марки ПБН с компонентами серы и тиурама-Д и дисперсным минеральным наполнителем золой-унос ТЭЦ. Время перемешивания связующего составляло 80 с при 1000 об/мин. Затем в приготовленное связующее вводили мелкий и крупный заполнитель. Полимербетонную смесь готовили в том же смесителе при скорости 180 об/мин в течение 200 с.

Технологический процесс изготовления образцов из каутоновой композиции включал следующие операции: подготовку форм – образцы изготавливали в стальных формах, рабочую поверхность которых очищали от остатков материала и смазывали их специальным составом, затем производили укладку каутоновой смеси и формование изделий. Отформованные образцы уплотняли на стандартной лабораторной виброплощадке в течение  $100 \pm 30$  с. Признаком достаточного уплотнения каутоновой смеси служит выделение связующего и прекращение интенсивного образования пузырьков воздуха. После выполнения всех этих операций форму со смесью помещали в камеру сухого прогрева, где и происходило отверждение каутона при температуре  $120 \pm 5$  °С в течение 8 часов. Разопалубливание производили после полной полимеризации и охлаждения образцов.

### **2.1.2. Методика исследования каутона на химическую стойкость**

Одним из основных критериев пригодности материала для использования его в конструкциях, эксплуатируемых в агрессивных средах, является химическая стойкость. Химической стойкостью называется свойство материала сохранять свои физико-механические характеристики в установленных пределах и сроках при химическом воздействии на них агрессивной среды.

Для оценки химической стойкости и прогнозирования долговечности каутона были проведены испытания в соответствии с [30, 32]. Стойкость кауто-

на в агрессивных средах определяли по изменению веса и прочности при испытании на сжатие после выдержки образцов в течение определенного периода времени в жидких агрессивных средах. При выборе состава агрессивных сред были учтены: распространенность их в сфере промышленного производства [173], рекомендации [30], возможность создания условий деструкции полимербетонов с целью ее изучения. В результате этой совокупности обстоятельств в качестве агрессивных сред были взяты: вода, 30 %-ный раствор серной кислоты, 70 %-ный раствор серной кислоты, 5 %-ный раствор фосфорной кислоты, 3 %-ный раствор азотной кислоты, 5 %-ный раствор соляной кислоты, 36 %-ный раствор соляной кислоты, 5 %-ный раствор уксусной кислоты, 10 %-ный раствор молочной кислоты, 10 %-ный раствор лимонной кислоты, 25 %-ный водный раствор аммиака, 10 %-ный раствор едкого натрия, 10 %-ный раствор едкого калия, дизельное топливо, ацетон, 30 %-ный раствор медного купороса, насыщенный раствор хлорида натрия.

Испытание химической стойкости каутона проводили на образцах размером 4x4x16 см. Продолжительность выдерживания их в среде принята равной 360 суток при промежуточных сроках 30, 60, 90, 180 и 270 суток. Было изготовлено по три образца для каждого срока выдерживания. Перед погружением в среды образцы измеряли и взвешивали. После определенного периода всестороннего воздействия на них реагент образцы вынимали из экскаторов [31], сушили фильтровальной бумагой и подвергали испытанию на сжатие. Образцы нагружали непрерывно и равномерно со скоростью 60 МПа/мин до момента разрушения [28, 122, 123].

По результатам испытаний определяли:  $\Delta m$  – изменение массы образцов, прочность на сжатие  $\sigma_{пч}$ , модуль упругости  $E$ , коэффициент химической стойкости  $K_{xc}$ , коэффициент изменения модуля деформаций  $K_E$  и глубину проникновения агрессивных жидкостей  $x$ :

$$\Delta m = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где  $m$  — масса серии образцов до погружения в среду, г;  $m_1$  — масса серии образцов после выдержки в среде, г.

$$K_{xc} = \frac{R_t}{R_0}, \quad (2.2)$$

где  $R_0$  — предел прочности контрольной серии образцов;  $R_t$  — предел прочности серии образцов после выдержки в среде в течение времени  $t$ , сут.

$$K_E = \frac{E_t}{E_0}, \quad (2.3)$$

где  $E_0$  — модуль упругости контрольной серии образцов;  $E_t$  — модуль упругости серии образцов после выдержки в среде в течение времени  $t$ , сут.

Глубину проникновения агрессивных сред определяли оптическим способом, при помощи лабораторного микроскопа МБПС-10. Сущность данного способа заключалась в измерении видимого фронта продвижения диффундирующей жидкости.

В зависимости от стойкости в агрессивных средах химически стойкие бетоны подразделяются [30] на: высокостойкие ( $K_{xc} \geq 0,8$ ); стойкие ( $0,5 \leq K_{xc} \leq 0,8$ ); относительно стойкие ( $0,3 \leq K_{xc} \leq 0,5$ ); нестойкие ( $K_{xc} \leq 0,3$ ).

После окончания испытаний делалось заключение о том, к какому из вышеперечисленных видов химически стойких бетонов относится каутон.

Чрезвычайно важно для композита, работающего в условиях воздействия агрессивной среды, знать экономически целесообразный срок его службы. Принято [32], что под действием агрессивной среды в течение этого срока допустимое снижение химической стойкости бетона в конструкции должно соответствовать величине  $C$  (для 10 лет эксплуатации снижение прочности  $C=0,5$ ). Прогнозирование долговечности композита в условиях воздействия агрессивной среды производятся различными методами [24, 32, 107, 147]. Нами принят за основу метод прогнозирования величины коэффициента химической стойко-

сти по результатам испытаний, предложенный ГОСТ 25881-83 [32].

Для принятого периода эксплуатации химическая стойкость каутона обеспечивается при условии

$$K_{xc} \geq 1 - C, \quad (2.4)$$

где  $K_{xc}$  — коэффициент химической стойкости, посчитанный по формуле (2.2).

Для прогнозирования величины коэффициента химической стойкости  $K_{xc}$  в течение принятого срока эксплуатации используют зависимость (при  $\tau \geq 30$  сут.)

$$\lg K_{xc} = a + b \cdot \lg \tau, \quad (2.5)$$

где  $\lg K_{xc}$  и  $\lg \tau$  — логарифмы коэффициента химической стойкости и принятого срока эксплуатации;  $a$  и  $b$  — постоянные для данного вида полимербетона и данной среды коэффициенты.

Коэффициенты  $a$  и  $b$  уравнения (2.5) рассчитывают по результатам испытаний по формулам:

$$a = \lg \bar{K}_{x.c.} - b \cdot \lg \bar{\tau}; \quad (2.6)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (\lg \bar{K}_{x.c.} - \lg K_{x.c.i}) (\lg \bar{\tau} - \lg \tau_i)}{\sum_{i=1}^n (\lg \bar{\tau} - \lg \tau_i)^2}; \quad (2.7)$$

где  $\lg \bar{K}_{x.c.} = \frac{\sum_{i=1}^n \lg K_{x.c.i}}{n}$  — среднее значение логарифма коэффициента химической стойкости;

$$\lg \bar{\tau} = \frac{\sum_{i=1}^n \lg \tau_i}{n} - \text{среднее значение логарифма времени испытаний;}$$

$\lg K_{x.c_{ш}}$  и  $\lg \tau_i$  – соответственно логарифмы коэффициентов химической стойкости и времени испытаний в  $i$ -ой серии образцов (промежуточных сроков);  $n$  – число серий образцов, испытанных в промежуточные сроки.

## 2.2. Водостойкость каутона

Вода и водные растворы электролитов оказывают разнообразное негативное воздействие на композиционные материалы, вызывая их деструкцию, изменение свойств, растрескивание и т. д. Наиболее распространенные жидкие агрессивные среды, как правило, являются водными растворами кислот, щелочей и солей. Поэтому при рассмотрении химического сопротивления каутона в водных растворах электролитов необходимо знать, какое влияние вода оказывает на перенос электролита и какие изменения структуры, а, следовательно, и свойств материала, будут происходить в каутоне под ее действием. Сопротивление действию воды является наиболее универсальной характеристикой химической стойкости полимербетона любого вида. Правомерно это и для каутона

Оценку водостойкости и прогнозирование долговечности каутона проводили по методике, изложенной в п. 2.1.2. Стойкость каутона в воде определяли по изменению веса и прочности образцов при сжатии после их выдержки в течение определенного периода времени в водной среде.

Испытание проводили на образцах размером 4x4x16 см. Было изготовлено семь серий образцов, по три на каждый срок выдержки. Продолжительность экспонирования их в среде принята равной 360 суток при промежуточных сроках 30, 60, 90, 180 и 270 суток. Перед погружением в среду образцы измеряли и взвешивали. После определенного периода всестороннего воздействия на них реагента образцы вынимали из эксикаторов, сушили фильтровальной бумагой и подвергали испытанию на сжатие. Образцы нагружали непрерывно и равно-

мерно со скоростью 60 МПа/мин до момента разрушения.

По результатам испытаний были получены экспериментальные кривые массопоглощения (1) и стойкости каутона в воде (2) (рис. 2.1).

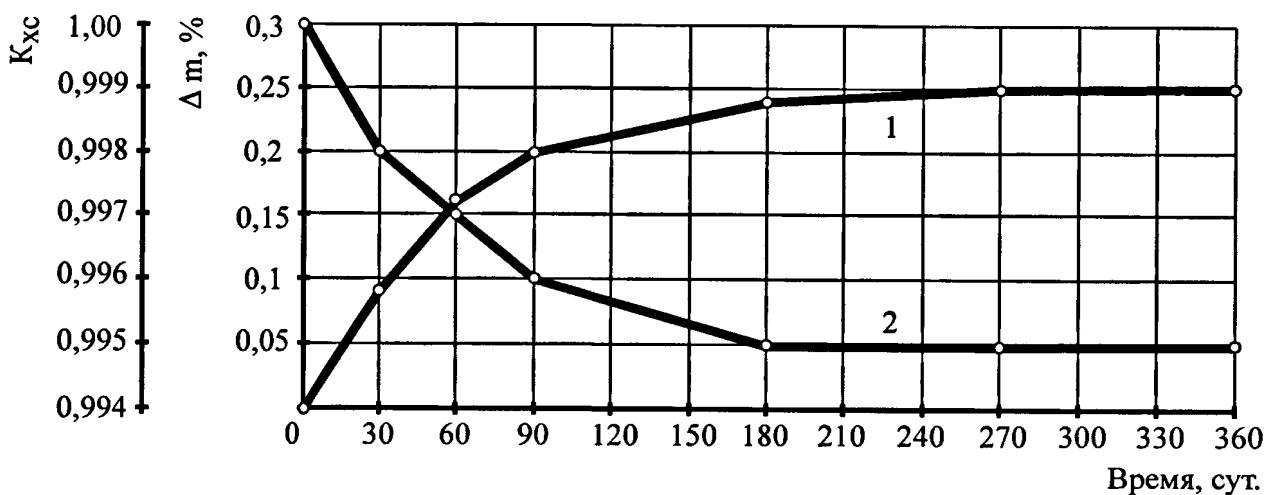


Рис. 2.1. Изменение водопоглощения каутона (1) и коэффициента водоустойчивости каутона (2) в зависимости от длительности его выдержки в воде.

Анализ полученных результатов показывает, что каутон является композитом, обладающим гидрофобными свойствами, коэффициент химической стойкости  $K_{xc}$  которого в воде равен 0,995, падение прочности практически не наблюдается, а водопоглощение составляет 0,05 % по массе. Такое малое изменение массы можно объяснить, как указано выше, гидрофобностью поверхности каутона, которая в силу природы полибутадиена, используемого в качестве основы связующего, практически не смачивается водой. Кроме того, полибутидановый олигомер является неполярной жидкостью, а влияние влаги в большей степени сказывается именно на полярных полимерах.

Отмеченной изначальное снижение физико-механических характеристик каутона можно объяснить тем, что вода, проникая в каутон через микропоры и микротрешины, способствует повышению подвижности структурных элементов, понижая тем самым прочность межмолекулярного взаимодействия, а также повышая напряжения в вершинах микротрешин, и тем самым несколько снижая

прочность всего композита.

Проведенные исследования показывают, что вода не оказывает сколь-либо значимого влияния на снижение прочностных показателей и изменение структуры материала, а значит ее влияние на работоспособность конструкций, выполненных из каутона, также ожидается незначительным [20, 100].

### **2.3. Сопротивление каутона действию различных агрессивных сред**

Воздействие агрессивных сред на материалы, и в частности на каутон, проявляется в изменении его структуры и свойств без нарушения целостности или с разрушением материалов [42, 87, 168]. При этом действие среды разделяется на физическое и химическое. Физическое действие сред на каутон заключается в проникновении их между макромолекулами. Это воздействие, как правило, носит обратимый поверхностный и объемный характер. Поверхностное действие среды заключается в уменьшении поверхностной энергии на границе «тело-среда» в результате адсорбции, облегчающей процесс образования и развития трещин. Объемное действие среды приводит к значительному ухудшению основных прочностных показателей, а с другой стороны, к увеличению гибкости полимерных цепей и пластификации композиции. Проникновение физически активных сред в тело осуществляется через микропоры и мелкие капилляры материалов. Химическое действие агрессивных сред сильно изменяет химическую структуру полимерных материалов, в которых происходят необратимые изменения с ухудшением основных физико-механических свойств композиций. Изменение химической структуры каутона характеризуется наличием активных групп в цепях молекул (карбоксильных, гидроксильных, аминных, кетонных), как имеющихся, так и вновь образующихся в макромолекуле композита при взаимодействии с агрессивной средой, а также наличием двойных связей [36, 168].

Физическое и химическое действие сред носит несколько условный характер и зависит от реакционной способности связующего [37, 42, 49].

### 2.3.1. Стойкость в неорганических кислотах

Кислоты наиболее агрессивны по отношению ко многим полимербетонам. Агрессивность кислот определяется их природой, концентрацией, рН водных растворов, наличием окислительных свойств и температурой среды. Разрушительное действие кислот обуславливается также растворимостью образуемых продуктов коррозии при их взаимодействии с полимербетонами.

Действие водных растворов кислот определяется также степенью диссоциации и активностью. С этими величинами связывают температуру кипения раствора, парциальное давление паров, электропроводность и т.д. [147]. В зависимости от того, насколько легко молекулы воды и электролита могут испаряться из раствора, их классифицируют на летучие и нелетучие. К первым относят растворы с высокой упругостью пара ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ), ко вторым – с низкой ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.). Разная работа выхода летучих и нелетучих электролитов приводит к различной их проникающей способности. Так, концентрированные растворы соляной и азотной кислот имеют проникающую способность через мембрану фторопласта в сотни раз больше, чем концентрированные серная и фосфорная кислоты [147].

Несмотря на все многообразие химических процессов, вызывающих повреждение композитов в кислых средах, их можно разделить на следующие основные типы, охватывающие виды деструкции:

- процессы вымывания, при которых из композита десорбируют компоненты, растворимые в воде;
- процессы химического взаимодействия реакционноспособных компонентов композита и электролита с образованием растворимых солей и других продуктов, растворимых в воде;
- образование в композите нерастворимых соединений, кристаллизующихся в порах и уплотняющих структуру на начальной стадии и разрушающих ее с увеличением объема сверхкритического предела.

Очевидно, что при действии на каутон агрессивных сред в его структуре

будут происходить химические процессы, аналогичные тем, что имеют место и для других полимеров.

Исследования химической стойкости каутона в растворах неорганических кислот: 30 %-ном растворе серной кислоты, 70 %-ном растворе серной кислоты, 5 %-ном растворе фосфорной кислоты, 3 %-ном растворе азотной кислоты, 5 %-ном растворе соляной кислоты и 36 %-ном растворе соляной кислоты проводили по методике, указанной в п. 2.1.2, по итогам промежуточных испытаний определяли изменение массы образцов –  $\Delta m, \%$ ; коэффициент химической стойкости –  $K_{xc}$ ; коэффициент изменения модуля деформаций –  $K_E$ ; глубину проникновения агрессивной среды в композит –  $x, \text{мм}$ .

Результаты экспериментов представлены в таблице 2.3 и на рис. 2.2...2.9 в виде графических зависимостей изменения коэффициента химической стойкости и модуля упругости, изменении массы образцов и глубины проникновения агрессивной среды, от времени экспонирования каутона.

По полученным данным видно, что после года выдержки каутона в агрессивных средах его прочность на сжатие снизилась: в 36 %-ном и 5 %-ном растворах соляной кислоты на 31 % и 19 %, 3 %-ном растворе азотной кислоты – 20 %, 5 %-ном растворе фосфорной кислоты – 6,5 %, в 30 и 70 %-ных растворах серной кислоты на 5 и 8 % соответственно. Следует отметить, что снижение модуля упругости каутона за этот период происходило более интенсивно и составило для: 36 % и 5 %-ных растворов соляной кислоты 47,2 % и 19,4 %, 3 %-ного раствора азотной кислоты – 30,3 %, 5 %-ного раствора фосфорной кислоты – 19,4 %, 30 и 70 %-ных растворов серной кислоте на 13,1 и 10 % соответственно. Более интенсивное снижение модуля упругости по сравнению с прочностью при сжатии свидетельствует о том, что при действии неорганических кислот на каутон происходит деструкция полимерного связующего, ведущая к разрыву макромолекулы полимера, за счет чего происходит увеличение деформативности и снижение прочности композита.

Таблица 2.3

## Физико-механические характеристики каутона

при действии неорганических кислот

Наименование сре- ды	Пока- затели	Время экспонирования, сут.						
		0	30	60	90	180	270	360
30 %-ный раствор серной кислоты	$\Delta m, \%$	0	0,073	0,12	0,15	0,23	0,27	0,28
	$K_{xc}$	1	0,99	0,97	0,965	0,957	0,955	0,95
	$K_E$	1	0,971	0,953	0,934	0,901	0,873	0,869
	$x, \text{мм}$	0	0,38	0,54	0,66	0,94	1,15	1,33
70 %-ный раствор серной кислоты	$\Delta m, \%$	0	0,08	0,14	0,18	0,26	0,3	0,33
	$K_{xc}$	1	0,984	0,967	0,955	0,935	0,93	0,92
	$K_E$	1	0,978	0,96	0,946	0,92	0,904	0,9
	$x, \text{мм}$	0	0,33	0,47	0,62	0,82	0,98	1,12
5 %-ный раствор фосфорной кислоты	$\Delta m, \%$	0	0,055	0,081	0,102	0,113	0,13	0,14
	$K_{xc}$	1	0,979	0,963	0,953	0,94	0,937	0,935
	$K_E$	1	0,956	0,909	0,881	0,848	0,826	0,806
	$x, \text{мм}$	0	0,24	0,35	0,49	0,65	0,84	0,93
3 %-ный раствор азотной кислоты	$\Delta m, \%$	0	0,141	0,253	0,341	0,509	0,593	0,634
	$K_{xc}$	1	0,94	0,91	0,87	0,82	0,81	0,80
	$K_E$	1	0,92	0,871	0,836	0,77	0,701	0,697
	$x, \text{мм}$	0	0,72	1,39	1,70	2,41	2,95	3,40
5 %-ный раствор соляной кислоты	$\Delta m, \%$	0	0,04	0,06	0,08	0,12	0,13	0,13
	$K_{xc}$	1	0,92	0,92	0,87	0,82	0,81	0,81
	$K_E$	1	0,94	0,91	0,905	0,856	0,814	0,806
	$x, \text{мм}$	0	0,23	0,33	0,41	0,57	0,70	0,81
36 %-ный раствор соляной кислоты	$\Delta m, \%$	0	0,215	0,393	0,542	0,855	1,035	1,139
	$K_{xc}$	1	0,95	0,89	0,83	0,768	0,73	0,69
	$K_E$	1	0,911	0,824	0,744	0,635	0,572	0,528
	$x, \text{мм}$	0	0,98	2,07	2,53	3,58	4,39	5,07

Визуальный осмотр образцов после 12 месяцев выдержки в неорганических кислотах показал, что внешний вид их не меняется, за исключением образцов, находившихся в 36 %-ном растворе соляной кислоты, после выдержки в котором на поверхности образцов каутона образовались трещины и вздутия.

Как видно из рис. 2.5, 2.8 глубина проникновения 30 и 70 %-ного растворов серной, 5 %-ного раствора фосфорной и 5 %-ного раствора соляной кислот незначительна, и через год испытаний соответственно составила 1,33; 1,12; 0,43 и 0,81 мм. А в 5 %-ном растворе азотной и 36 %-ном растворе соляной кислот глубина прокорродированного слоя составила 3,4 и 5,07 мм соответственно, что говорит о большей проникающей способности этих сред.

Анализ результатов проведенных исследований показал, что наиболее интенсивное снижение прочности каутона происходит в первые 6 месяцев экспозиции образцов в неорганических кислотах (табл. 2.3). За этот период прочность при сжатии снизилась: в 36 и 5 %-ных растворах соляной кислоты на 23 % и 18 %, 3 %-ном растворе азотной кислоты – 18 %, 5 %-ном растворе фосфорной кислоты – 6 %, в 30 и 70 %-ных растворах серной кислоты на 4,3 и 6,5 % соответственно [19].

Большая чувствительность механических свойств каутона к воздействию влажностно-агрессивных факторов в начальный период экспонирования может быть объяснена на основании открытого академиком П.А. Ребиндером общего физико-химического явления, называемого эффектом адсорбционного понижения прочности твердых тел [90]. Суть его состоит в том, что поверхностно-активные среды снижают поверхностное натяжение материала, не вызывая в нем необратимых изменений структуры. Местом избирательной адсорбции атомов и молекул активной среды служат дефекты структуры, стыки между частицами, зародыши мельчайших трещин, имеющиеся на поверхности полимербетонов, которые обладают избытком свободной энергии и в химическом отношении более активны. В присутствии поверхностно-активной среды облегчается возникновение и развитие пластических сдвигов и зародышевых трещин, что и приводит к значительному снижению прочности полимербетонов в первый период.

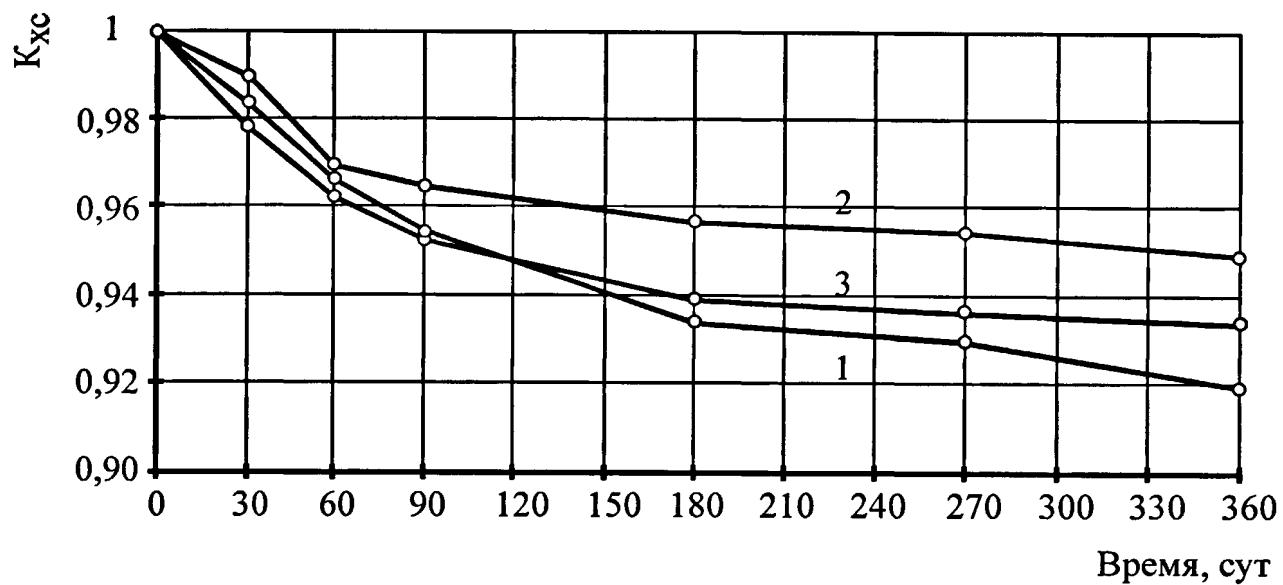


Рис 2.3. Изменение коэффициента химической стойкости каутона в зависимости от времени его экспонирования в растворах кислот: 1 - 70 %-ной серной, 2 - 30 %-ной серной, 3 - 5 %-ной фосфорной.

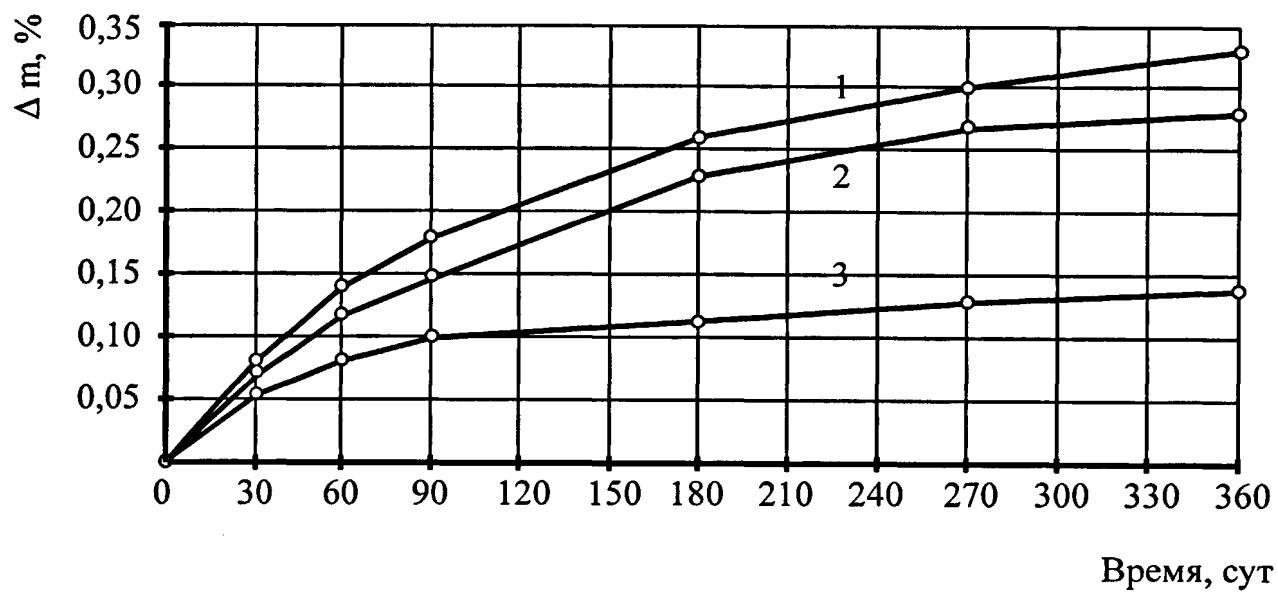


Рис 2.4. Кинетика массопоглощения каутоном растворов неорганических кислот: 1 - 70 %-ной серной, 2 - 30 %-ной серной, 3 - 5 %-ной фосфорной.

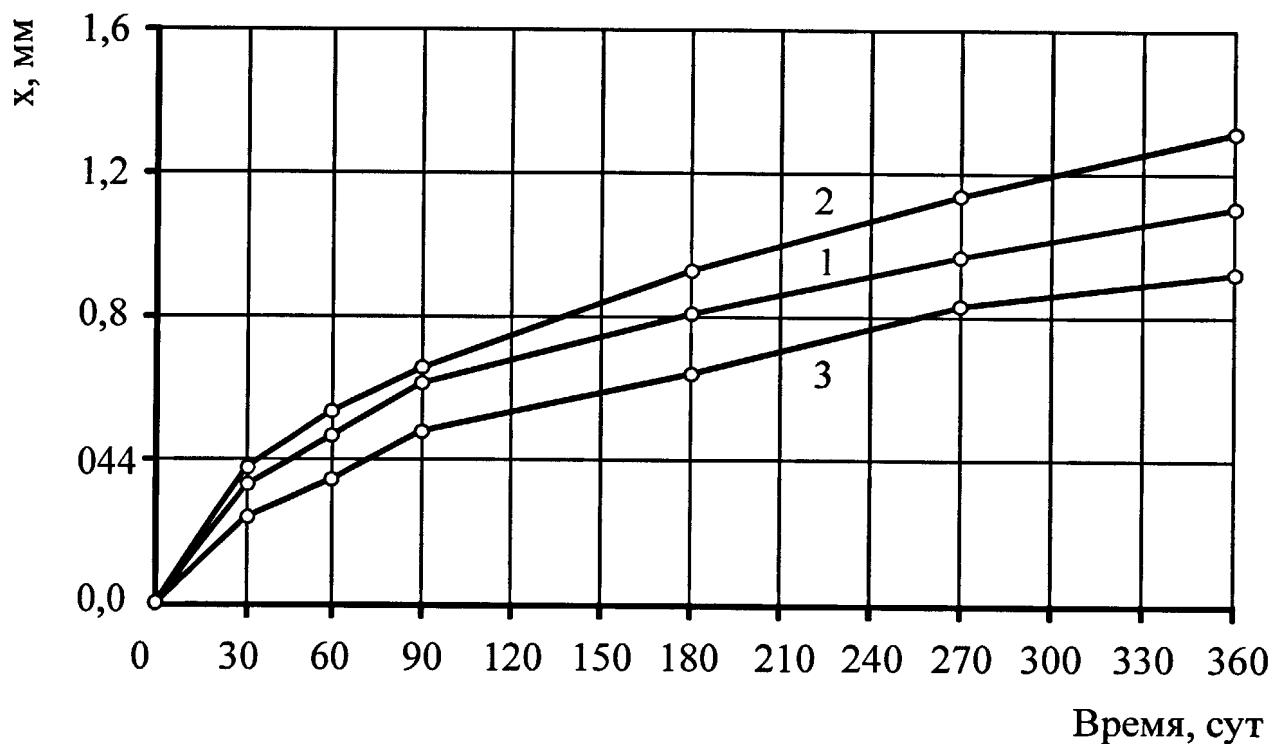


Рис 2.5. Изменение глубины проникновения в каутон растворов неорганических кислот: 1 - 70 %-ной серной, 2 - 30 %-ной серной, 3 - 5 %-ной фосфорной.

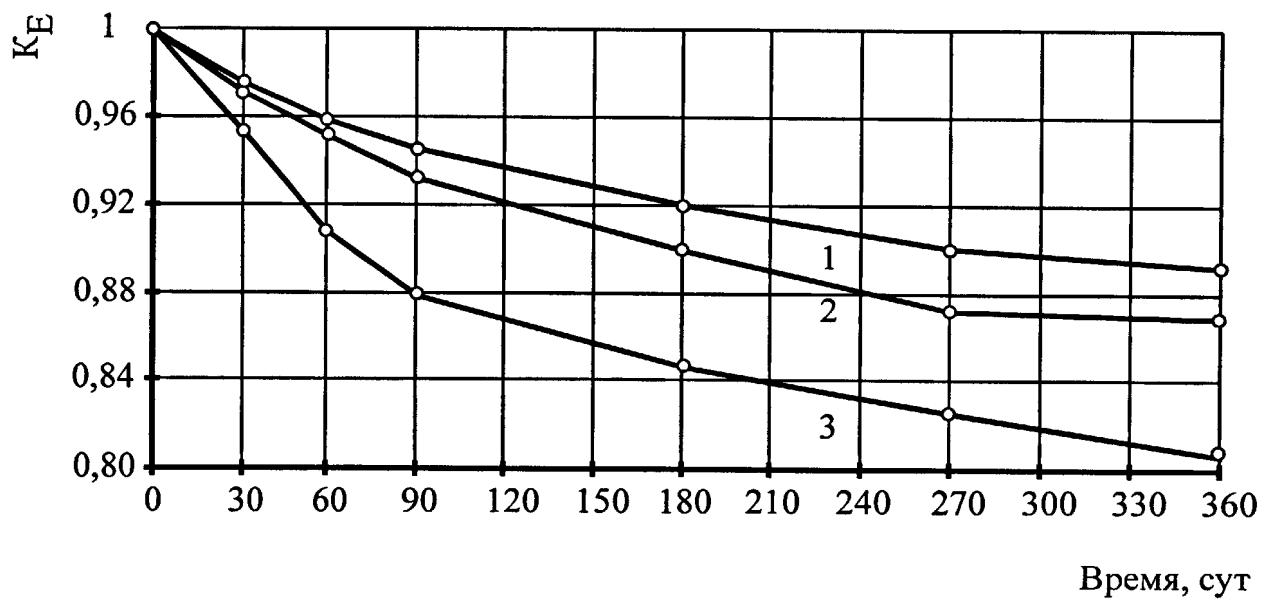


Рис 2.6. Изменение модуля деформаций каутона в зависимости от времени его экспонирования в растворах кислот: 1 - 70 %-ной серной, 2 - 30 %-ной серной, 3 - 5 %-ной фосфорной.

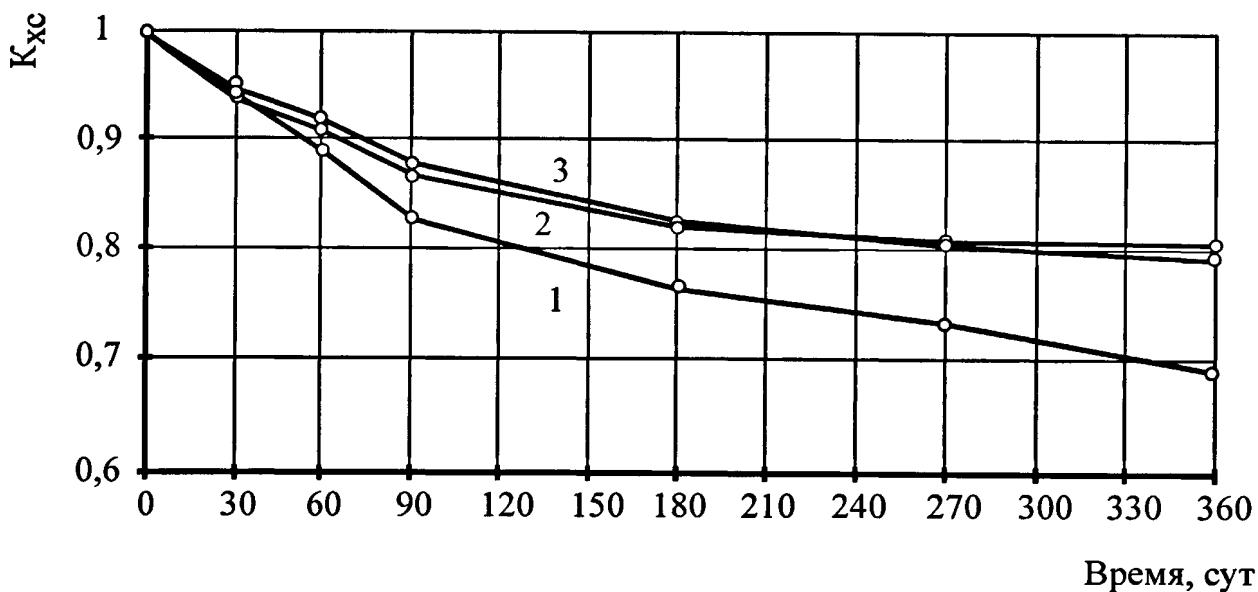


Рис 2.6. Изменение коэффициента химической стойкости каутона в зависимости от времени его экспонирования в растворах кислот: 1 - 36 %-ной соляной, 2 - 3 %-ной азотной, 3 - 5 %-ной соляной.

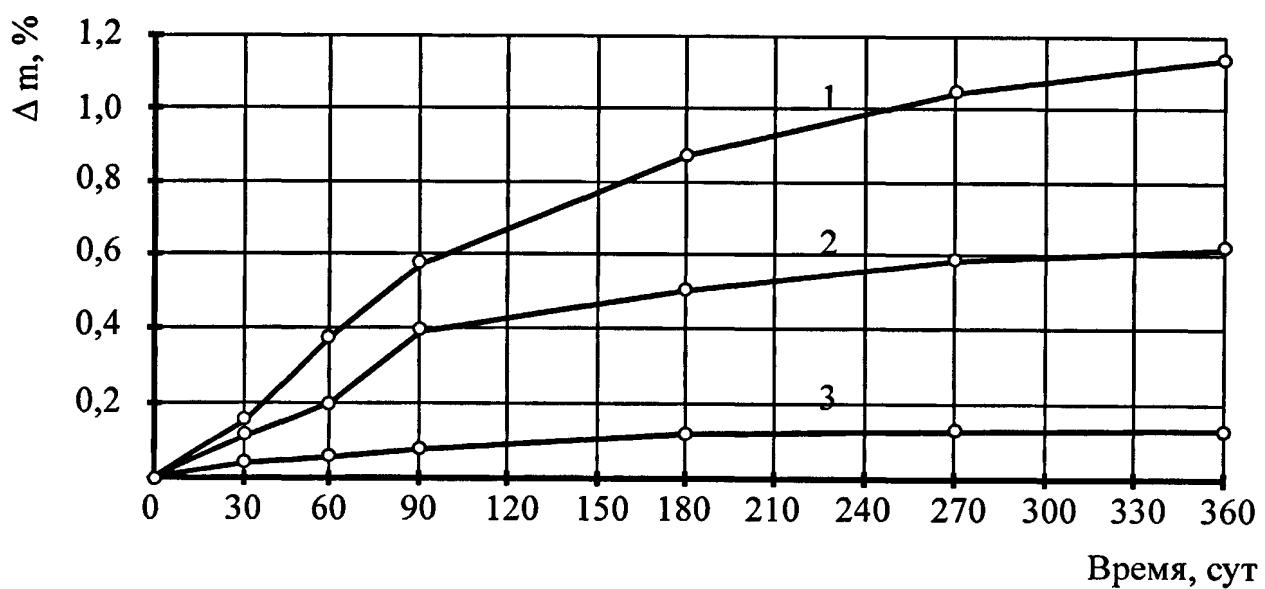


Рис 2.7. Кинетика массопоглощения каутоном растворов неорганических кислот: 1 - 36 %-ной соляной, 2 - 3 %-ной азотной, 3 - 5 %-ной соляной.

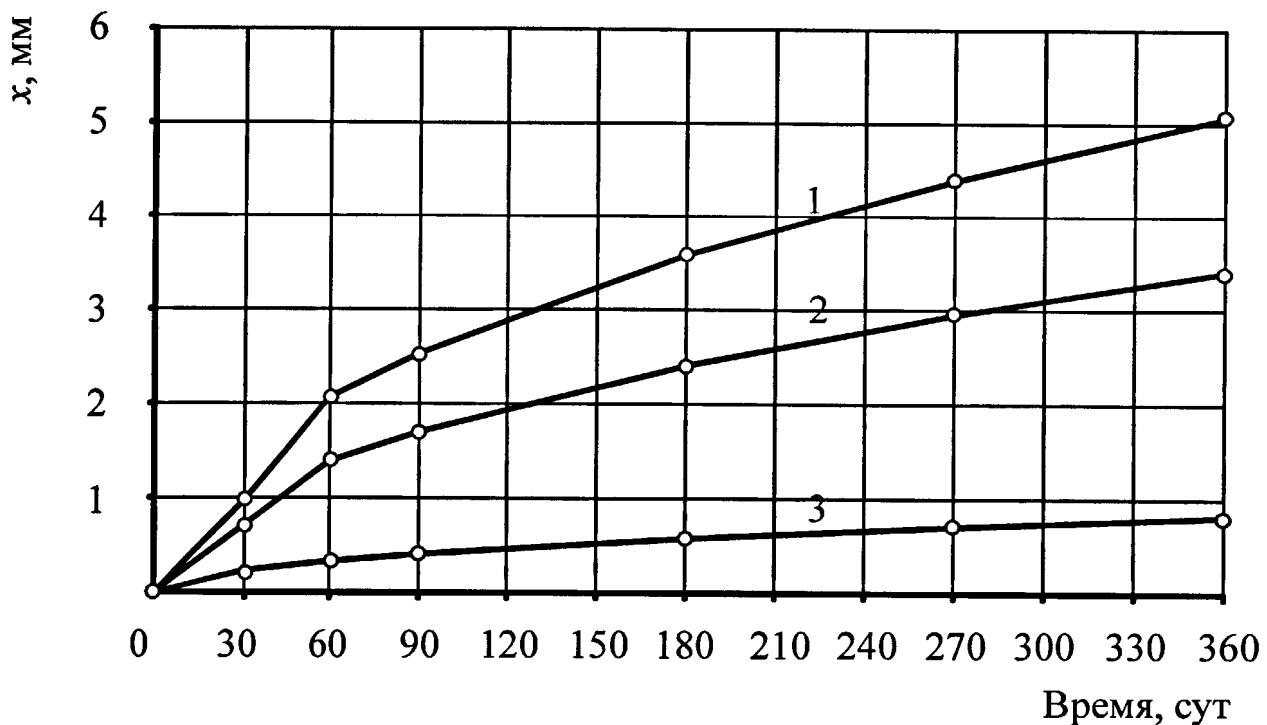


Рис 2.8. Изменение глубины проникновения в каутон растворов неорганических кислот: 1 - 36 %-ной соляной, 2 - 3 %-ной азотной, 3 - 5 %-ной соляной.

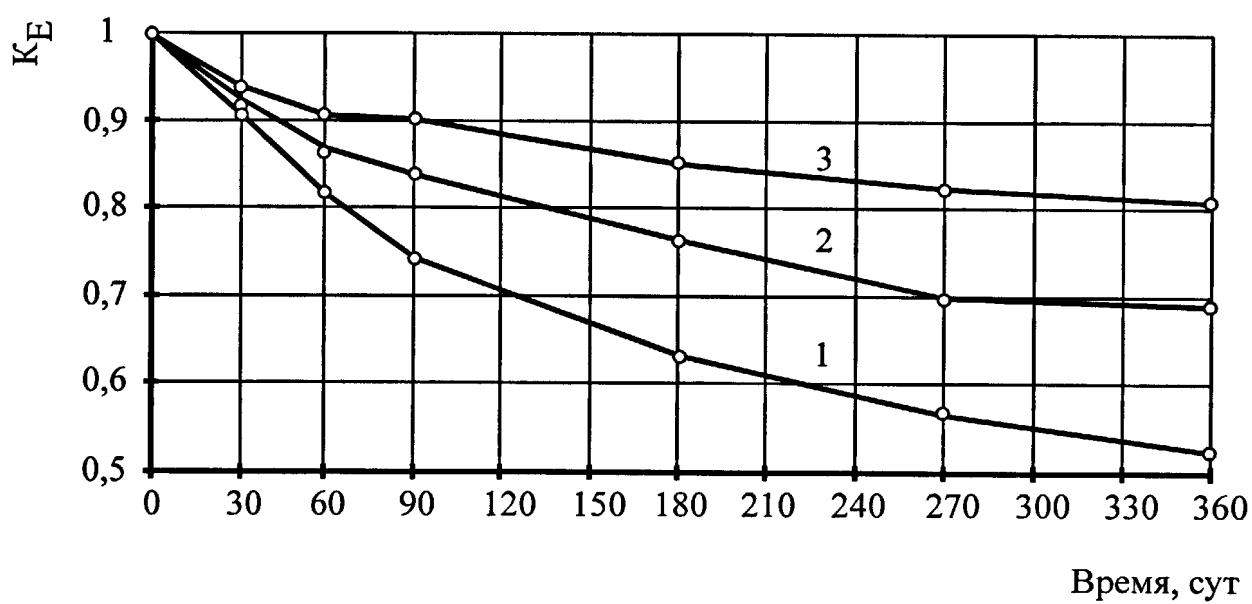


Рис 2.9. Изменение модуля деформаций каутона в зависимости от времени его экспонирования в растворах кислот: 1 - 36 %-ной соляной, 2 - 3 %-ной азотной, 3 - 5 %-ной соляной.

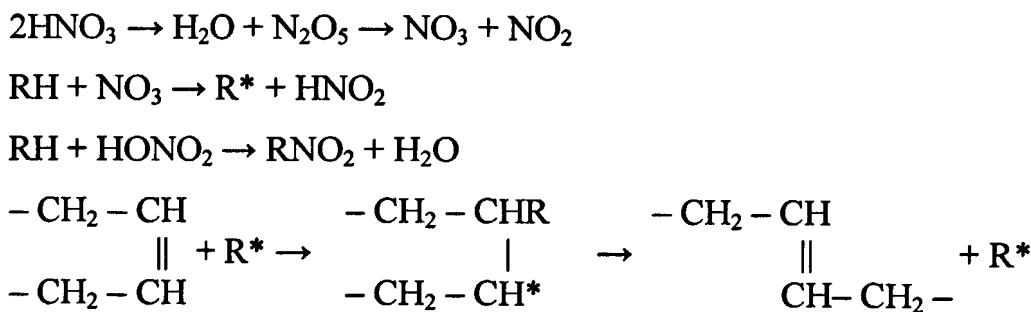
Снижение прочности полимербетонов в начальный период взаимодействия с жидкими агрессивными средами свидетельствует о преобладающем физическом характере влияния адсорбции жидкости за счет поглощения жидкой фазы структурными неоднородностями и поверхностными микродефектами полимербетонов. Начальный период приводит к летальному снижению прочности, но чаще всего носит обратимый характер.

При химическом воздействии агрессивных сред в композитах происходят глубокие структурные изменения, ухудшающие их эксплуатационные свойства, а также деструкция полимерного связующего и нарушение адгезионных связей, что и приводит к понижению прочности полимербетонов. К таким средам относятся среды-окислители (азотная, концентрированная серная, уксусная кислоты, перекись водорода, хлор и его производные), минеральные кислоты (соляная, фосфорная, разбавленная серная кислоты), щелочи и др.

Низкомолекулярный полибутидиеновый каучук по своей реакционной способности схож с олефинами, а последние, как известно, сравнительно легко присоединяют по двойным связям галоиды, галоидоводороды, остатки кислот (серная, соляная, азотная и др.) [170].

При действии азотной кислоты или двуокиси азота на каучук марки ГБН происходит деструкция полимера, обусловленная процессами окисления, нитрирования и изомеризации.

Предполагается, что изомеризация обусловлена протекающими реакциями присоединения свободных радикалов к двойной связи и в дальнейшем распадом образующихся продуктов [41, 170]:



Одновременно с этим к образовавшемуся активному радикалу присоединяется  $\text{NO}_2$ , т.е. идет процесс нитрирования, кроме того, даже малые количества  $\text{NO}_2$  способны инициировать процесс окисления и деструкции каучука с одновременным восстановлением присоединенных нитрогрупп, которые, вероятно, также имеют место при действии азотной кислоты. При этом образуется желтый осадок – нестойкий продукт, содержащий приблизительно по одной молекуле оксида на изопентановую группу. При взаимодействии с азотной кислотой происходит деструкция полибутиданов, вызванная окислением макромолекулы полимера, т.е. осуществляется разрыв сшивки пространственной сети композита за счет распада поперечных связей, полученных при вулканизации каучука серой.

Реакционная способность олефинов к окислению подчиняется эмпирическому правилу Боллана, согласно которому легкость замещения водорода нитрогруппой должна повышаться при переходе от первичного к вторичному и третичному атомам углерода [41].

Очевидно, что подобные механизмы деструкции полимеров являются достаточно общими и будут наблюдаться при взаимодействии каучука с кислотами.

При действии серной кислоты выделяется сероводород и сернистый ангидрид, которые, взаимодействуя, делают возможным процесс сульфидирования. Известна также окисляющая способность серной кислоты с образованием алкилсерной кислоты и ее последующим омылением до спирта [170].

При действии концентрированной серной кислоты получается твердая термопластичная масса, идентичная по составу исходному каучуку, но с меньшим содержанием двойных связей, что можно объяснить также процессами циклизации, а, возможно, и изомеризации. Уменьшение количества двойных связей в структуре молекулы каучука ведет к снижению прочностных показателей вулканизатов, полученных на их основе.

Как видно из рис. 2.3 и 2.6 с повышением концентрации серной кислоты

стойкость каучукового бетона ПБН снижается, а модуль деформаций повышается. На наш взгляд, это можно объяснить тем, что при действии неконцентрированной серной кислоты процессы изомеризации и окисления происходят с меньшей скоростью или практически отсутствуют, чем в концентрированной серной кислоте, и снижение прочностных показателей происходит в основном за счет увеличения массопоглощения, т.е. только за счет физического действия среды. Повышение модуля упругости с повышением концентрации серной кислоты, на наш взгляд, можно объяснить тем, что, чем выше ее концентрация, тем интенсивнее происходят процессы циклизации, за счет которых в поверхностном слое каутона образуется термопластическая масса, которая препятствует взаимному перемещению звеньев макромолекулы, вследствие чего несколько снижается деформативность.

Соляная кислота, сухой и влажный хлор вызывают быстрое разрушение резин на основе большинства известных каучуков независимо от типа наполнителя. Стойкость эбонитов, т.е высоконаполненных композитов на основе каучуков, к которым можно отнести и каутон ПБН [14], к воздействию соляной кислоты будет значительно выше, чем резин [168], что делает возможным их применение при защите строительных конструкций и изделий от коррозии.

При действии соляной кислоты на каутон ПБН происходят процессы окисления и изомеризации, на поверхности эбонита образуется слой продуктов хлорирования, который препятствует проникновению вглубь материала агрессивной среды, поэтому срок службы композита зависит от того, насколько быстро происходят процессы хлорирования и окисления, а также от плотности порошков, образующихся на поверхности.

Разный характер снижения физико-механических характеристик каутона ПБН при действии неорганических кислот обуславливается различными скоростями химических превращений, таких как окисление, нитрирование, сульфидирование, хлорирование и др., возникающие при их взаимодействии с каучуковым бетоном.

Трещины и вздутия на поверхности образцов после года выдержки их в 36 %-ном растворе соляной кислоты обуславливаются образованием при взаимодействии соляной кислоты с гранитным щебнем, в котором присутствуют CaO и MgO, растворимых соединений CaOH и Mg(OH)<sub>2</sub>, увеличивающихся в объеме. За счет этого происходит рост внутренних напряжений, которые и приводят к образованию отмеченных вздутий и трещин.

Очевидно, что замена реакционноспособного по отношению к 36 %-ному раствору соляной кислоты заполнителя на менее реакционноспособный, приведет к повышению химической стойкости каутона ПБН.

Полученные данные доказывают, что каутон ПБН является кислотостойким материалом. Значения коэффициента его химической стойкости, определенные после года выдержки в агрессивных средах (табл. 2.4), Согласно ГОСТ 25246-82, показывают, что по отношению к 5 %-ным растворам соляной и фосфорной кислот, 3 %-ному раствору азотной кислоты, 30 и 70 %-ным растворам серной кислоты каутон является высокостойким материалом, поскольку его  $K_{xc} \geq 0,8$ , и стойким, по отношению к 36 %-ному раствору соляной кислоты, поскольку  $0,5 \leq K_{xc} = 0,69 \leq 0,8$ .

Таблица 2.4  
Коэффициент химической стойкости каучукового бетона,  
выдержанного в растворах неорганических кислот

Наименование среды	$K_{xc}$
30 %-ный раствор серной кислоты	0,95
70 %-ный раствор серной кислоты	0,92
5 %-ный раствор фосфорной кислоты	0,935
3 %-ный раствор азотной кислоты	0,8
5 %-ный раствор соляной кислоты	0,81
36 %-ный раствор соляной кислоты	0,69

### 2.3.2. Стойкость в органических кислотах

В промышленности наряду с неорганическими кислотами широкое применение находят и органические кислоты, среди которых наиболее распространены уксусная –  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , лимонная –  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$  и молочная –  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  кислоты. Так, например, уксусную кислоту (наряду с уксусным ангидридом и ацетилхлоридом) используют для введения ацетильной группы  $\text{CH}_3\text{CO}$  (так называемое ацетилирование) в производстве эфиров, применяемых как душистые вещества, производстве растворителей, лекарственных средств (ацетилсалициловая кислота, фенацетин). Кроме этого, уксусная кислота – сырьё в синтезе хлоруксусных кислот, растворитель в производстве ацетилцеллюлозы. Соли уксусной кислоты используют при приготовлении пигментов (ацетаты свинца и меди), как катализаторы (ацетаты марганца, кобальта, цинка) и протравы при крашении (основные соли уксусной кислоты). Лимонная кислота используется в пищевой промышленности, медицине (для консервирования крови), фотографии и красильном деле. Молочные кислоты образуются при брожении сахаристых веществ под влиянием различных бактерий молочнокислого брожения, например, при скисании молока, квашении капусты, солении овощей, созревании сыра, силосовании кормов.

Поэтому изучение химической стойкости каучукового бетона в органических кислотах не менее важно, чем в неорганических. В табл. 2.5 и графически на рис. 2.10...2.13 представлены результаты годовых испытаний образцов каутона размером 4x4x16 см в органических кислотах.

По результатам исследований можно сделать вывод, что наиболее агрессивной средой по отношению к каутону является уксусная кислота, которая среди органических кислот является одним из самых сильных окислителей. Менее агрессивными – лимонная и молочная кислоты.

Как видно из рис. 2.10 и 2.13, падение прочности и модуля деформаций после года выдержки в органических кислотах составили для: уксусной кислоты – 18,4 % и 22,1 % соответственно, молочной кислоты – 5 % и 7,4 %, лимон-

ной кислоты – 12,7 % и 14,1 %. Как и в большинстве неорганических кислот, снижение модуля деформаций более значительно, нежели прочностных показателей.

Таблица 2.5

## Физико-механические характеристики каутона

при действии органических кислот

Наименование среды	Показатели	Время экспонирования, сут.						
		0	30	60	90	180	270	360
5 %-ный раствор уксусной кислоты	$\Delta m, \%$	0	0,063	0,112	0,142	0,164	0,195	0,218
	$K_{xc}$	1	0,912	0,879	0,868	0,840	0,823	0,816
	$K_E$	1	0,921	0,887	0,855	0,825	0,807	0,779
	$x, \text{мм}$	0	0,38	0,54	0,66	0,86	1,14	1,32
10 %-ный раствор молочной кислоты	$\Delta m, \%$	0	0,07	0,12	0,18	0,22	0,26	0,28
	$K_{xc}$	1	0,985	0,976	0,968	0,965	0,960	0,950
	$K_E$	1	0,977	0,960	0,949	0,942	0,918	0,926
	$x, \text{мм}$	0	0,45	0,64	0,84	1,11	1,30	1,57
10 %-ный раствор лимонной кислоты	$\Delta m, \%$	0	0,053	0,082	0,092	0,117	0,145	0,164
	$K_{xc}$	1	0,961	0,922	0,907	0,89	0,88	0,873
	$K_E$	1	0,97	0,934	0,916	0,88	0,888	0,859
	$x, \text{мм}$	0	0,28	0,40	0,46	0,65	0,85	0,92

Отмечено, что наиболее интенсивное снижение физико-механических показателей каучукового бетона (прочность при сжатии, модуль деформаций) в органических кислотах происходит в первые 90 сут. Для растворов кислот: уксусной на 13,2 % и 14,5 % соответственно, молочной – 3,2 % и 5,1 %, лимонной – 9,3 % и 8,4 %. В дальнейшем интенсивность снижения физико-механических характеристик стабилизируется и принимает затухающий характер.

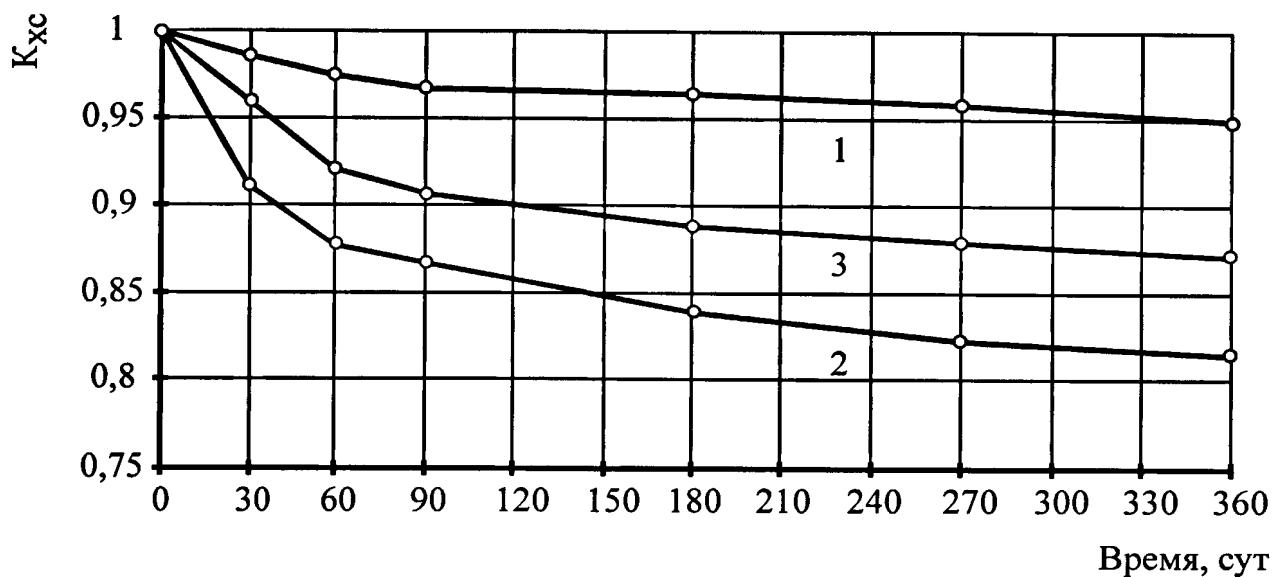


Рис 2.10. Изменение коэффициента химической стойкости каутона в зависимости от времени его экспонирования в растворах кислот: 1 - 10 %-ной молочной, 2 - 5 %-ной уксусной, 3 - 10 %-ной лимонной.

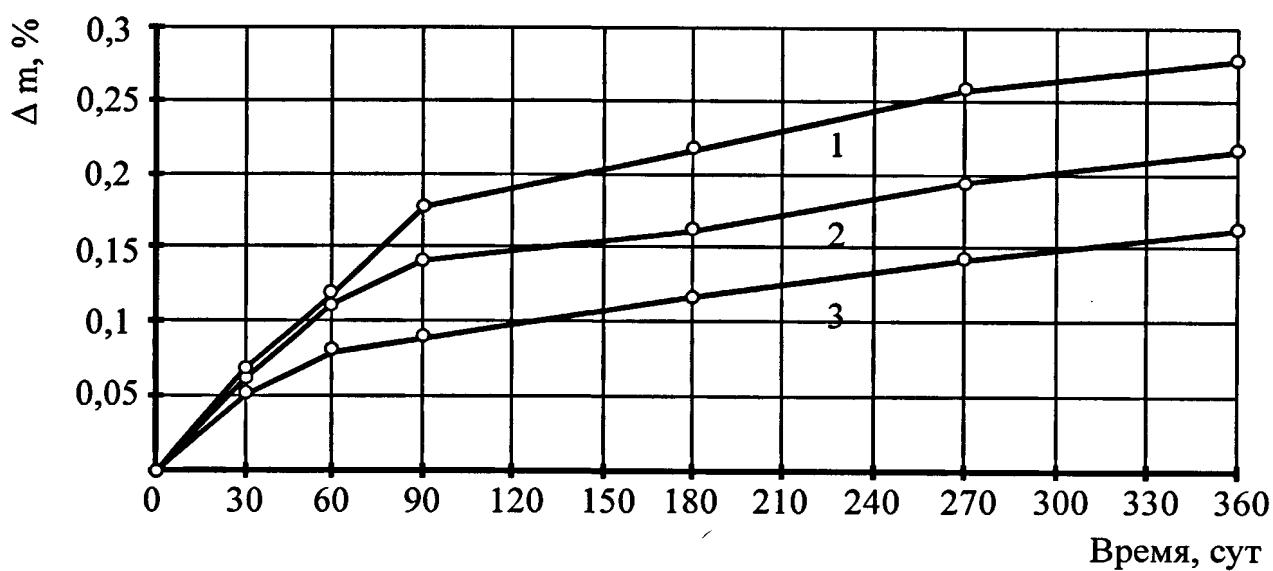


Рис 2.11. Кинетика массопоглощения каутоном растворов неорганических кислот: 1 - 10 %-ной молочной, 2 - 5 %-ной уксусной, 3 - 10 %-ной лимонной.

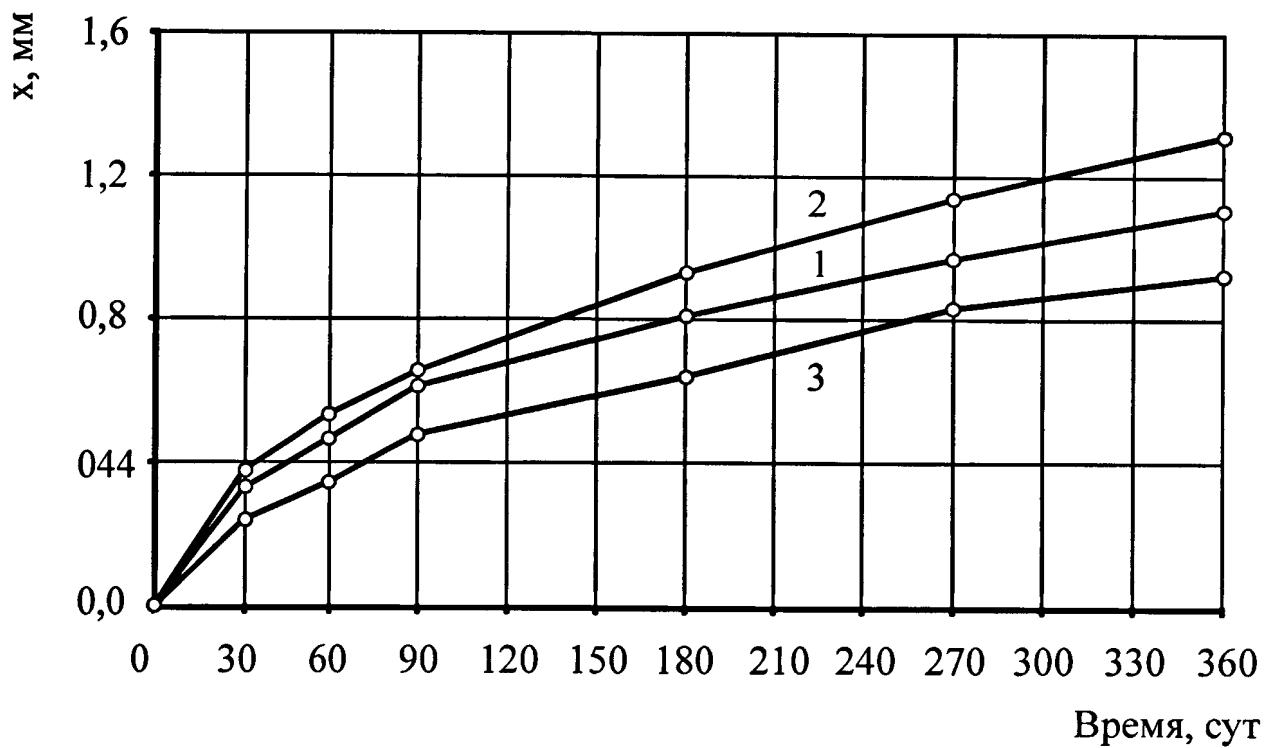


Рис 2.12. Изменение глубины проникновения в каутон растворов неорганических кислот: 1 - 10 %-ной молочной, 2 - 5 %-ной уксусной, 3 - 10 %-ной лимонной.

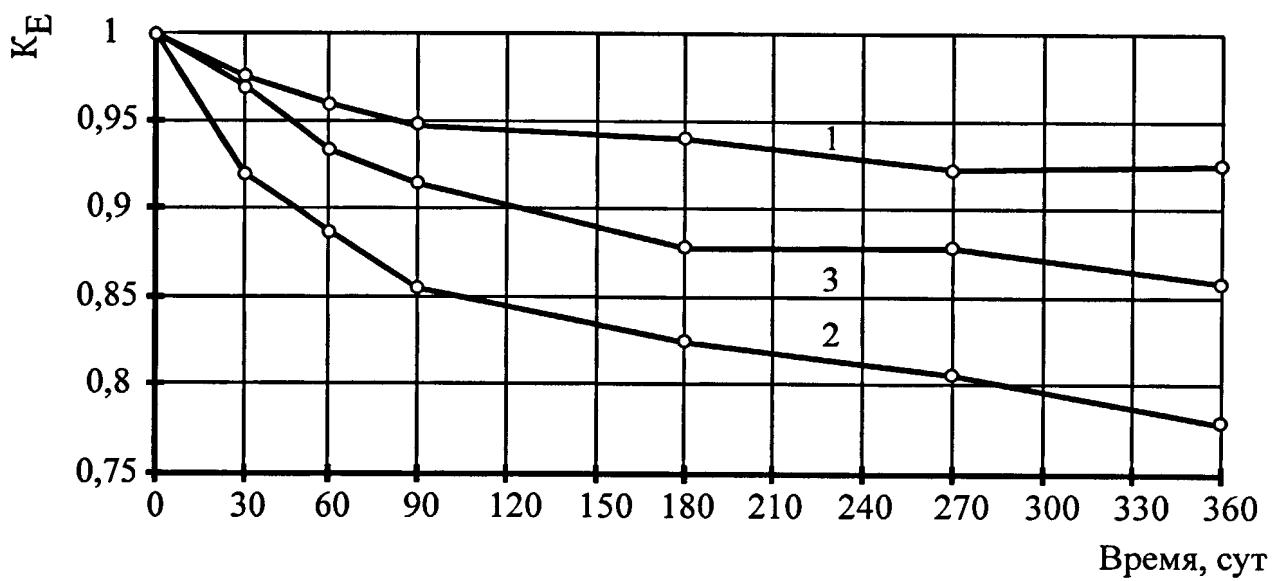


Рис 2.13. Изменение модуля деформаций каутона в зависимости от времени его экспонирования в растворах кислот: 1 - 10 %-ной молочной, 2 - 5 %-ной уксусной, 3 - 10 %-ной лимонной.

Как видно из рис. 2.11, в начальный период выдержки в органических кислотах (90 сут.) изменение массы происходит более интенсивно и за этот период составляет для уксусной, молочной и лимонной кислот 0,142; 0,18 и 0,092 %% соответственно. В дальнейшем кривая массопоглощения стабилизируется и носит линейный характер. Изменение массы образцов через год испытаний для уксусной, молочной и лимонной кислот составило 0,218; 0,28 и 0,164 % соответственно.

Глубина проникновения агрессивных жидкостей незначительна, и через год испытаний для уксусной, молочной и лимонной кислот соответственно составила 1,3; 1,6 и 0,9 мм.

Действие органических кислот на каутон носит как физический, так и химический характер, т.е. снижение физико-механических показателей композита происходит и за счет адсорбции агрессивных жидкостей, и за счет химической деструкции самого полимера.

Рассмотренные органические кислоты относятся к классу карбоновых кислот [26, 27], содержащих карбоксильную группу (карбоксил) – COOH. Кислотные свойства карбоновых кислот обусловлены способностью их к диссоциации в водном растворе [55]:



При действии карбоновых кислот на каучук и его вулканизаты происходит окисление и деполимеризация с образованием более низкомолекулярных соединений, содержащих карбоксильные группы COOH.

Карбоновые кислоты, как правило, слабее, чем неорганические, поэтому скорость окисления и деполимеризации в них ниже, а, следовательно, и снижение физико-механических характеристик происходит медленнее.

По результатам испытаний на химическую стойкость были определены коэффициенты химической стойкости каутона в органических кислотах, которые составили для: уксусной кислоты –  $K_{xc} = 0,816$ , молочной кислоты –  $K_{xc} = 0,95$ , лимонной кислоты –  $K_{xc} = 0,873$ . Согласно ГОСТ 25246 каутон является

высоко химически стойким материалом по отношению к органическим кислотам.

### **2.3.3. Стойкость в растворах щелочей и оснований**

Щелочные среды разрушают большинство композиционных строительных материалов, выполненных из органических соединений. По этой причине проводили исследование коррозионной стойкости каутона в растворах щелочей и оснований. В качестве агрессивных сред были выбраны 10 %-ные растворы NaOH и KOH, а также 25 %-ный водный раствор аммиака.

Необходимо отметить, что рассмотрение вопроса влияния аммиака NH<sub>3</sub> на каучуковый бетон, в ряду щелочных сред, обусловлено особенностью образования иона аммония NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, который получается при растворении аммиака в воде, что в дальнейшем приводит к образованию слабого основания – аммония гидроокиси NH<sub>4</sub>OH, поэтому можно говорить об идентичности процессов деструкции каучукового бетона при действии щелочей и аммиака [55, 171, 172].

Исследования проводили на образцах 4x4x16 см по методике, изложенной в п. 2.1.2. По результатам испытаний определяли изменение массы образцов, прочности при сжатии, модуля деформаций и глубины проникновения агрессивных сред.

Результаты исследований представлены в табл. 2.6 и графически отображены на рис. 2.14...2.17 в виде зависимостей изменения коэффициентов химической стойкости и модуля деформаций, увеличения массопоглощения и глубины проникновения щелочных сред вглубь материала во времени.

Как видно из таблицы 2.6, после года выдержки прочность и модуль деформаций каутона снизились для: 25 %-ного водного раствора аммиака на 18,5 % и 30,3 % соответственно; 10 %-ного раствора едкого натрия – на 12,9 % и 22,8%; 10 %-ного раствора едкого калия – на 9 % и 15,1 %. Как и для образцов, выдержаных в кислотах, снижение модуля деформаций более значительно, чем прочности, что, скорее всего, свидетельствует о деструкции полимера, приводящей к увеличению деформативности.

Таблица 2.6

**Физико-механические характеристики каутона при действии растворов щелочей и оснований**

Наименование среды	Показатели	Время экспонирования, сут.					
		0	30	60	90	180	270
25 %-ный водный раствор аммиака	$\Delta m, \%$	0	0,087	0,131	0,154	0,225	0,277
	$K_{xc}$	1	0,97	0,932	0,9	0,841	0,825
	$K_E$	1	0,92	0,867	0,831	0,789	0,724
	$x, \text{мм}$	0	0,54	0,76	0,93	1,31	1,61
10 %-ный раствор едкого натрия	$\Delta m, \%$	0	0,06	0,1	0,139	0,174	0,2
	$K_{xc}$	1	0,964	0,949	0,935	0,908	0,889
	$K_E$	1	0,94	0,91	0,874	0,856	0,806
	$x, \text{мм}$	0	0,33	0,47	0,58	0,81	1,00
10 %-ный раствор едкого калия	$\Delta m, \%$	0	0,04	0,08	0,1	0,15	0,16
	$K_{xc}$	1	0,977	0,959	0,945	0,932	0,92
	$K_E$	1	0,95	0,92	0,901	0,873	0,86
	$x, \text{мм}$	0	0,27	0,38	0,46	0,65	0,80

Как видно из рис 2.14, 2.15, после 180 сут. выдержки в агрессивных средах увеличение массопоглощения и снижение прочности при сжатии начинает носить затухающий характер. При этом снижение модуля деформаций в 25 %-ном водном растворе аммиака и 10 %-ном едком натре после 180 сут. изменяется быстрее, чем в период с 90 до 180 сут., что, скорее всего, вызвано увеличением скорости деструкции полимера.

После года выдержки глубина проникновения агрессивной жидкости составила для: 25 %-ного водного раствора аммиака – 1,85 мм; 10 %-ного раствора едкого натрия – 1,15 мм; 10 %-ного раствора едкого натрия – 0,92 мм. При действии на каучук и его вулканизаты щелочей и оснований деструкция полимера происходит за счет незначительной изомеризации, которой, очевидно

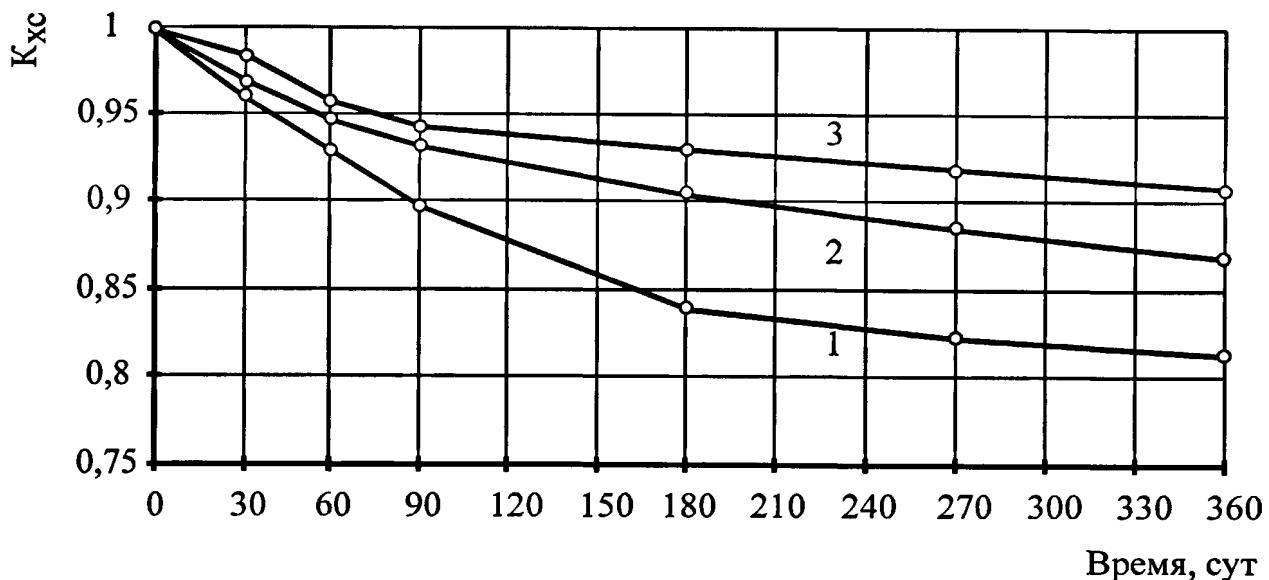


Рис 2.14. Изменение коэффициента химической стойкости каутона в зависимости от времени его экспонирования в растворах: 1 - 25 %-ного аммиака, 2 - 10 %-ной едкого натра, 3 - 10 %-ной едкого калия.

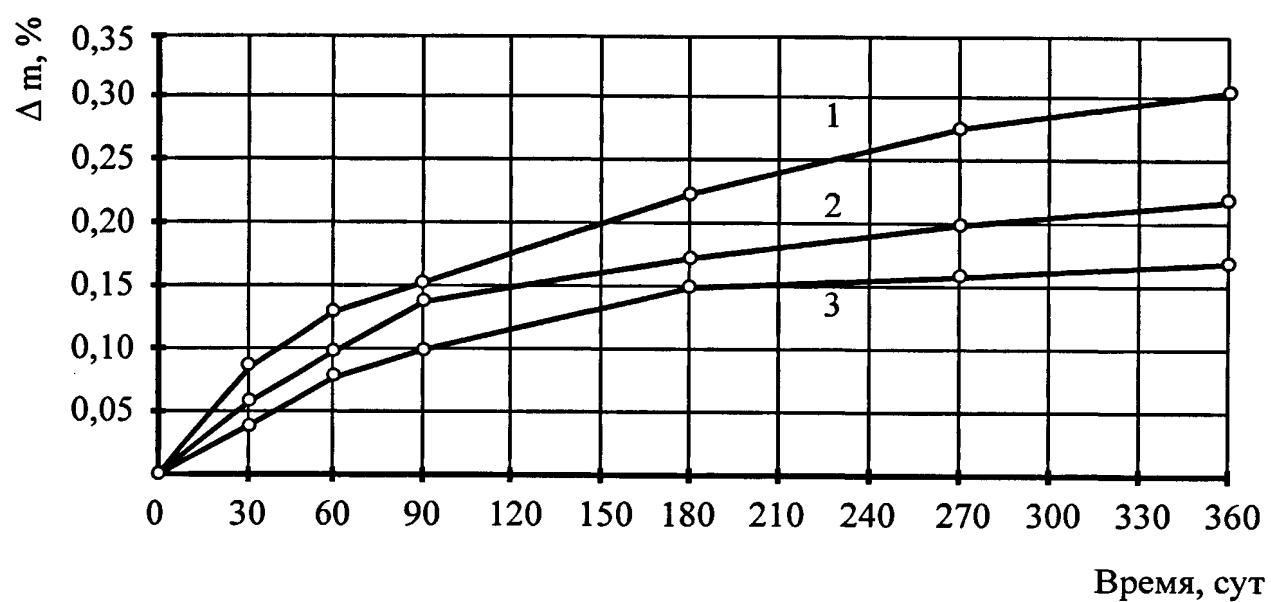


Рис 2.15. Кинетика массопоглощения каутоном щелочных сред: 1 - 25 %-ного раствора аммиака, 2 - 10 %-ного раствора едкого натра, 3 - 10 %-ного раствора едкого калия.

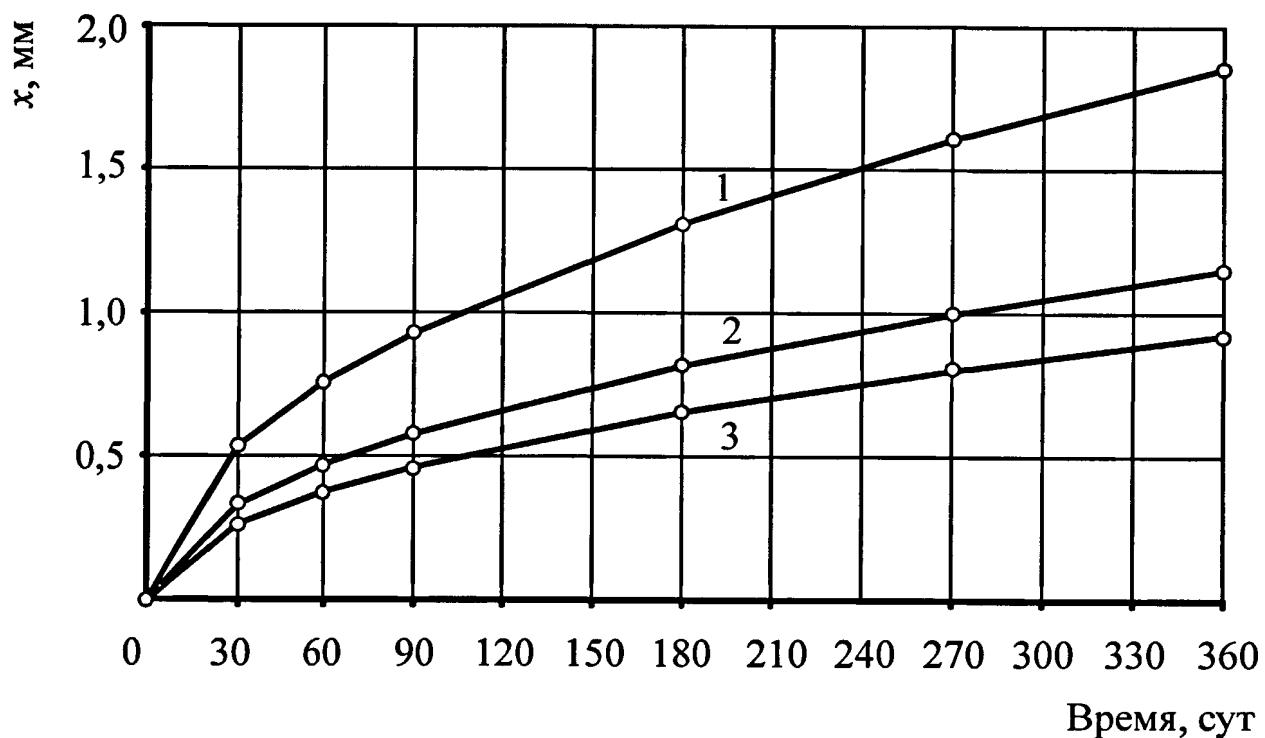


Рис 2.16. Изменение глубины проникновения в каутон щелочных сред: 1 – 25 %-ного раствора аммиака, 2 – 10 %-ного едкого натра, 3 – 10 %-ного едкого калия.

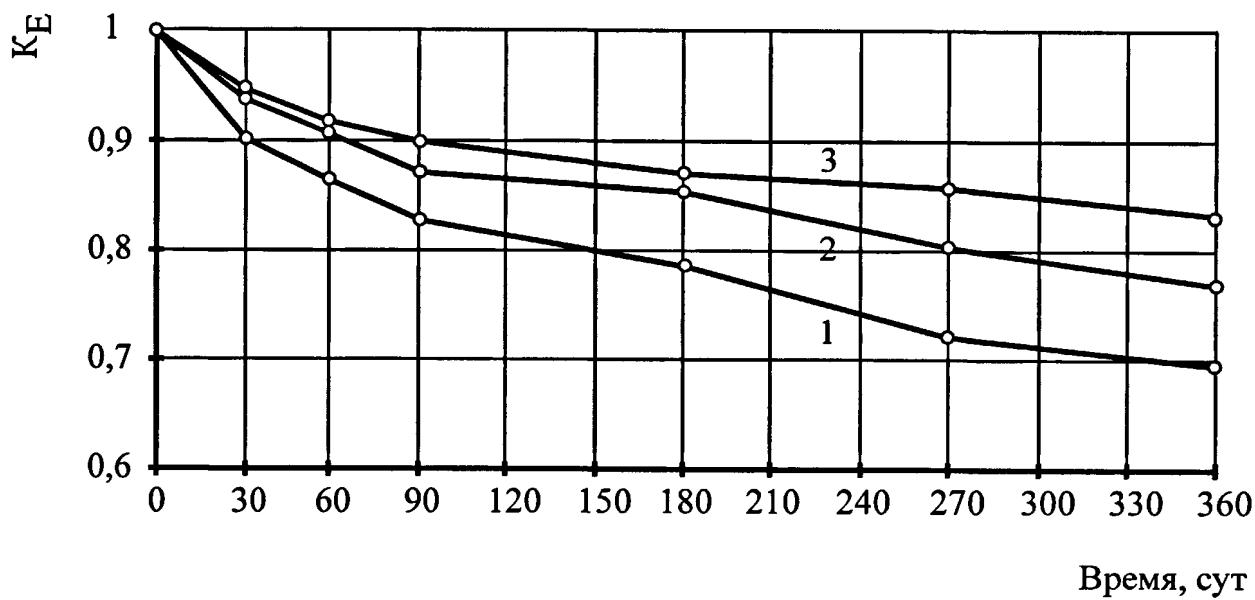


Рис 2.17. Изменение модуля деформаций каутона в зависимости от времени его экспонирования в: 1 – 25 %-ном растворе аммиака, 2 – 10 %-ном растворе едкого натра, 3 – 10 %-ном растворе едкого калия.

предшествует образование неустойчивого комплекса, распадающегося с регенерацией исходных веществ.

При этом происходят процессы окисления и деполимеризации с образованием низкомолекулярных соединений, содержащих кетонные, гидроксильные и карбоксильные группы. Процесс окисления имеет разветвленный характер. Объясняется это тем, что образующийся гидропероксид ROOH нестабилен и распадается с образованием новых свободных радикалов RO·, HO·, R·, ROO·, которые также способны отрывать водород от молекул полимера и возбуждать дополнительные вторичные цепи окисления, например:



Скорее всего, скорость распада гидропероксидов оказывает влияние и на снижение физико-механических характеристик вулканизата. При малой концентрации агрессивной среды образуется меньшее количество гидропероксидов, и тогда процесс окисления может идти по мономолекулярной реакции (2.10), при высокой концентрации – по бимолекулярной реакции (2.11), что в дальнейшем приводит к распаду цепи макромолекулы каучука.



Более интенсивное снижение физико-механических характеристик каучука в 25 %-ном водном растворе аммиака, скорее всего, объясняется тем, что содержащийся в его составе азот будет образовывать нитросоединения, которые при взаимодействии с вулканизатом инициируют процесс нитрирования, который приводит к деструкции полимерной цепи.

Более интенсивное снижение физико-механических характеристик каучука после года выдержки в 10 %-ном растворе едкого натрия, по сравнению с 10 %-ным раствором едкого калия, на наш взгляд, можно объяснить тем, что скорость распада гидропероксидов в первом случае выше, тогда процесс окисления происходит по бимолекулярной реакции (2.11), а во втором – по мономо-

лекулярной (2.10).

В результате исследования щелочестойкости каутона были определены коэффициенты химической стойкости к действию щелочей и оснований, которые составили для: 25 %-ного водного раствора аммиака  $K_{xc} = 0,815$ ; 10 %-ного раствора едкого натрия –  $K_{xc} = 0,871$ ; 10 %-ного раствора едкого натрия –  $K_{xc} = 0,91$  [175]. Согласно ГОСТ 25246-82 в зависимости от величины коэффициента химической стойкости каутон к действию данных сред относится к высоко стойким материалам.

### **2.3.4. Стойкость в растворах солей, растворителях и нефтепродуктах**

Исследование химической стойкости каутона в растворах солей, дизельном топливе и ацетоне проводили по методике, аналогичной п. 2.1.2. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.7 и графически отображены на рис. 2.18...2.21 в виде изменения массопоглощения, коэффициентов химической стойкости, модуля деформаций и глубины проникновения агрессивной жидкости.

Из анализа полученных данных видно, что растворы солей по-разному действуют на каутон. Так насыщенный раствор хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ) незначительно влияет на деформационно-прочностные свойства каутона. После года выдержки в данной среде прочность при сжатии и модуль упругости каутона снизились на 4,3 и 4,8 % соответственно, массопоглощение за этот период составило 0,164 %, глубина проникновения – 0,9 мм. Высокая стойкость каутона в растворе хлорида натрия объясняется, по-видимому, тем, что процесс хлорирования происходит в основном в течение первых 2...3 месяцев. В дальнейшем вследствие образования плотного слоя порошка (продукта взаимодействия сре-ды и каучука) хлорирование каутона, и, следовательно, и его деструкция замедляется [168].

Как видно из рис. 4.18...4.21, изменение физико-механических характеристик каутона в 30 %-ном растворе медного купороса ( $\text{CuSO}_4$ ) носит более кардинальный характер, нежели в растворе хлорида натрия. Снижение прочности

при сжатии и модуля деформаций после года выдержки в растворе медного купороса составили 16,5 и 19,4 % соответственно, увеличение массы образца – 0,22 %, а глубина проникновения – 1,3 мм.

Таблица 2.7

Физико-механические характеристики каутона  
при действии растворов солей, растворителей и нефтепродуктов

Наименование среды	Показатели	Время экспонирования, сут.						
		0	30	60	90	180	270	360
Дизельное топливо	$\Delta m, \%$	0	0,07	0,12	0,18	0,22	0,26	0,28
	$K_{xc}$	1	0,948	0,917	0,897	0,882	0,880	0,878
	$K_E$	1	0,939	0,903	0,892	0,878	0,868	0,864
	$x, \text{мм}$	0	0,81	0,92	1,29	1,64	1,94	2,25
Ацетон	$\Delta m, \%$	0	0,1	0,148	0,184	0,203	0,22	0,249
	$K_{xc}$	1	0,959	0,921	0,904	0,895	0,89	0,881
	$K_E$	1	0,946	0,915	0,900	0,890	0,89	0,882
	$x, \text{мм}$	0	0,4	0,68	1,1	1,35	1,67	1,77
30 %-ный водный раствор медного купороса	$\Delta m, \%$	0	0,063	0,112	0,142	0,164	0,195	0,218
	$K_{xc}$	1	0,953	0,932	0,913	0,860	0,845	0,835
	$K_E$	1	0,956	0,909	0,881	0,848	0,826	0,806
	$x, \text{мм}$	0	0,38	0,54	0,66	0,86	1,14	1,32
Насыщенный водный раствор хлорида натрия	$\Delta m, \%$	0	0,053	0,082	0,092	0,117	0,145	0,164
	$K_{xc}$	1	0,989	0,980	0,972	0,963	0,96	0,957
	$K_E$	1	0,993	0,986	0,974	0,960	0,95	0,952
	$x, \text{мм}$	0	0,28	0,40	0,46	0,65	0,85	0,92

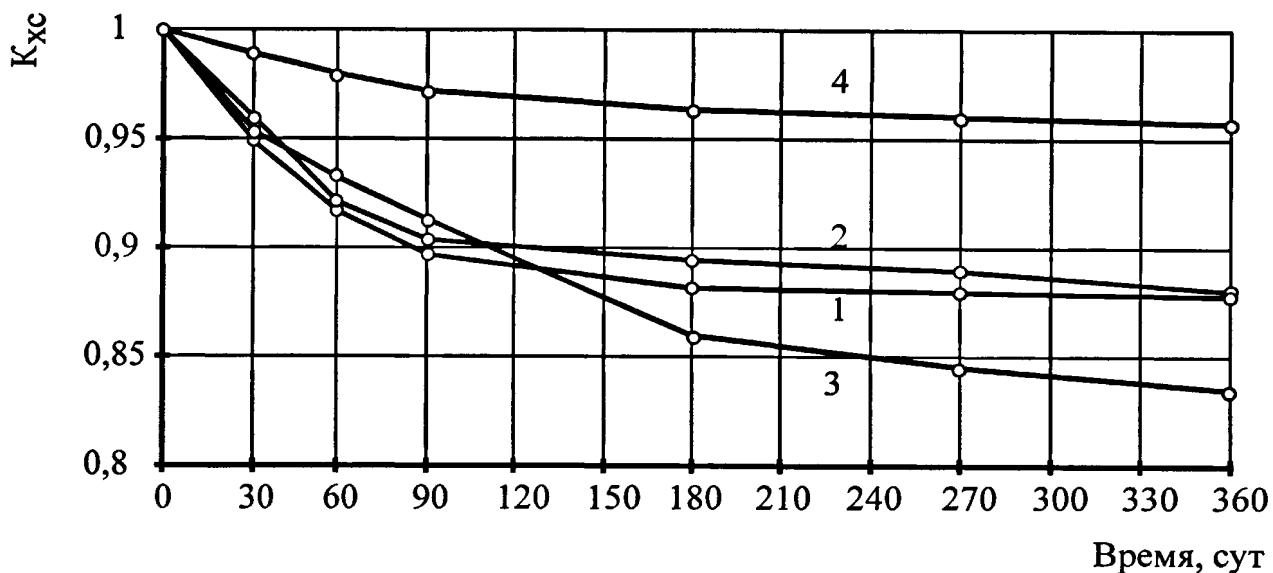


Рис 2.18. Изменение коэффициента химической стойкости каутона в зависимости от времени его экспонирования в: 1 – дизельном топливе, 2 – ацетоне, 3 – 30 %-ном медном купоросе, 4 – насыщенном растворе хлорида натрия.

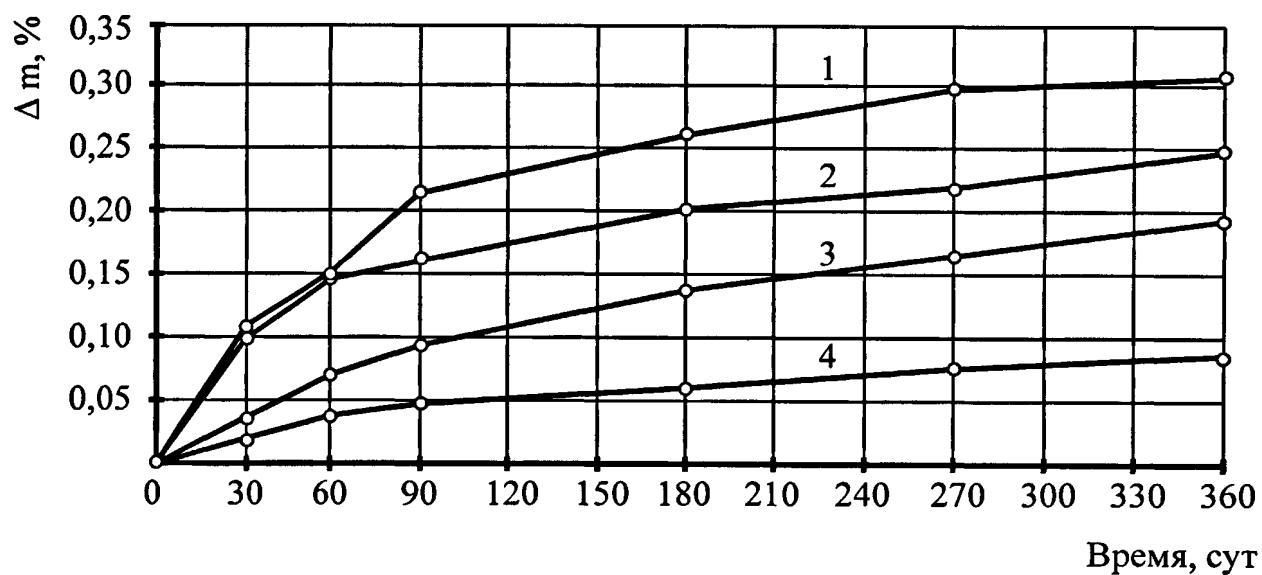


Рис 2.19. Кинетика массопоглощения каутоном агрессивных сред: 1 – дизельного топлива, 2 – ацетона, 3 – 30 %-ного раствора медного купороса, 4 – насыщенного раствора хлорида натрия.

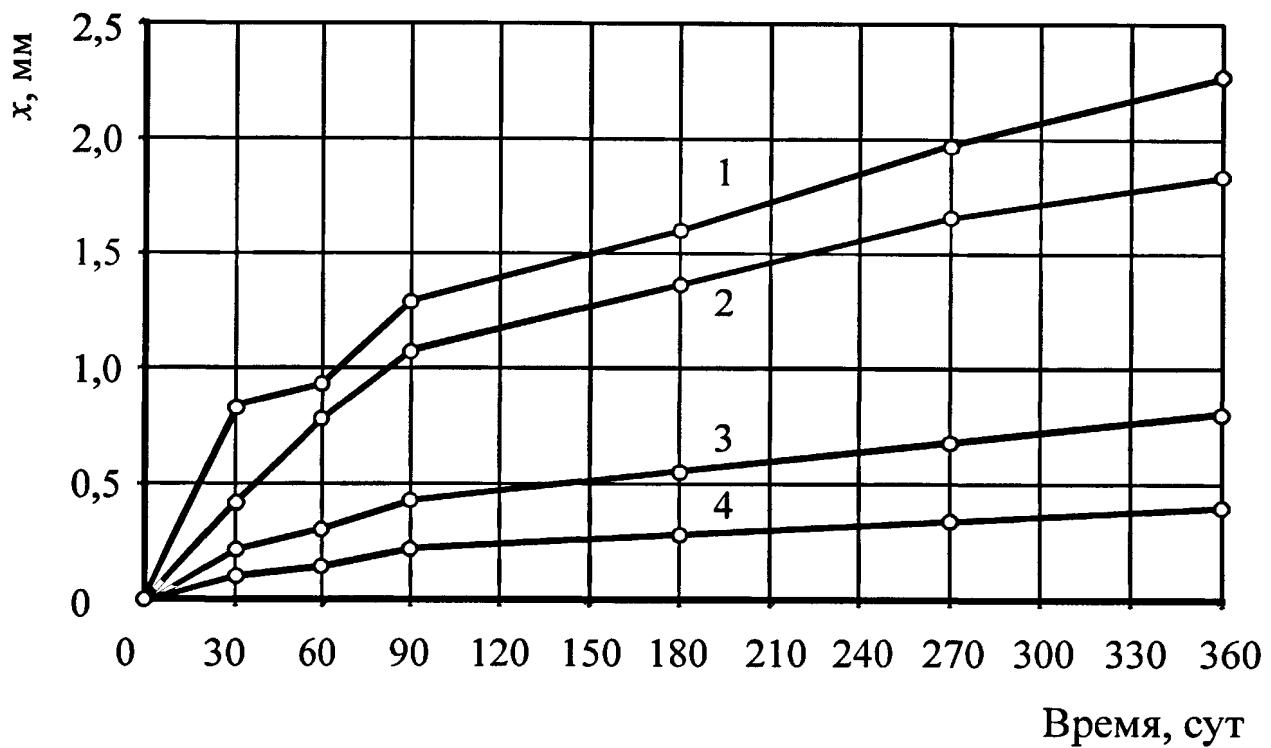


Рис 2.20. Изменение глубины проникновения в каутон агрессивных сред:  
1 – дизельного топлива, 2 – ацетона, 3 – 30 %-ного раствора медного купороса, 4 – насыщенного раствора хлорида натрия.

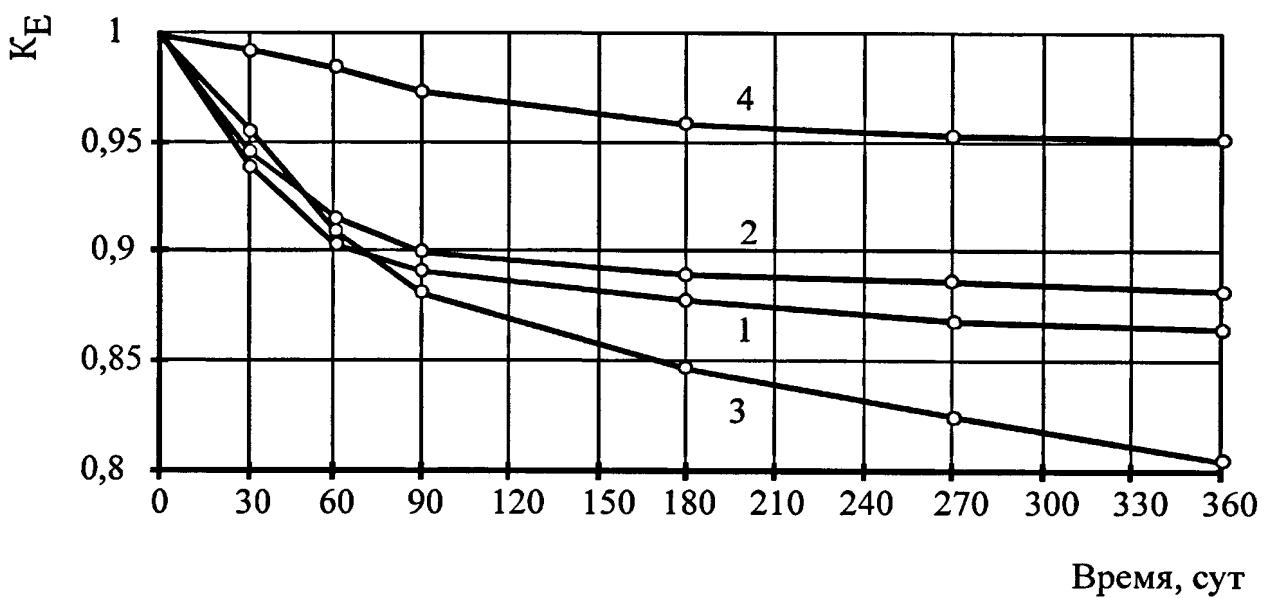
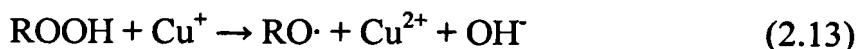
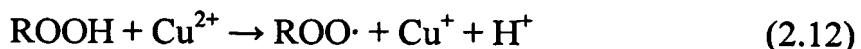


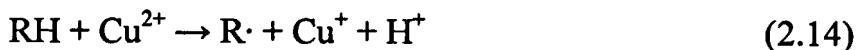
Рис 2.21. Изменение модуля деформаций каутона в зависимости от времени его экспонирования в: 1 – дизельном топливе, 2 – ацетоне, 3 – 30 %-ном медном купоросе, 4 – насыщенном растворе хлорида натрия.

Меньшая стойкость каутона в 30 %-ном растворе медного купороса, по сравнению с раствором хлорида натрия, объясняется тем, что соли металлов переменной валентности (Fe, Co, Mn, Cu и др.) являются активными ускорителями процессов окисления каучуков и его вулканизатов [41]. Активность катализатора зависит от его растворимости в эластомере и от структуры последнего, так диеновые каучуки с двойными связями в главных цепях, к которым относится и каучук марки ПБН, больше подвержены окислительной деструкции в присутствии катализаторов, нежели с 1,2-полидиенами. Растворимые соли Fe, Co, Mn и Cu являются ядами, их каталитическое влияние на окисление полибутадиенового каучука сказывается уже при содержании  $10^{-3}$ - $10^{-4}\%$  [41].

Каталитическое действие соединений металлов связано с их способностью активно разлагать гидропероксиды на радикалы [41, 170]:



Возможны и другие реакции каталитического действия металлов, вплоть до отрыва подвижного водорода молекулы каучука или его вулканизата [41, 170], например:



Процессы, описанные (2.12...2.14), и вызывают окислительную деструкцию каутона под действием 30 %-ного раствора медного купороса.

Ацетон и дизельное топливо по отношению к каучукам являются физически активными средами (растворителями) [41, 168], которые вызывают сильное набухание вулканизатов на их основе. Вулканизат только набухает, поскольку его пространственная сетка препятствует растворению. Чем выше средство каучука и растворителя, тем выше степень набухания. Взаимодействие каучука и растворителя зависит от характера межмолекулярного взаимодействия и соотношения молярных объемов каучука и растворителя.

Для высоконаполненных вулканизатов, к которым относится и каутон, скорость набухания гораздо ниже, чем ненаполненных. При набухании снижение физико-механических характеристик происходит за счет уменьшения меж-

молекулярного взаимодействия на границе полимер-наполнитель. После года испытаний образцов каутона в ацетоне и дизельном топливе прочность при сжатии и модуль упругости снизились на 12,2 и 13,6 % в дизельном топливе и на 11,9 и 11,8 % в ацетоне соответственно. Массопоглощение за этот период составило 0,28 и 0,25 % для дизельного топлива и ацетона соответственно [18].

Как видно из рис. 2.20, глубина проникновения ацетона и дизельного топлива практически в два с половиной раза больше, чем растворов солей, и после года испытаний составила 2,25 мм для дизтоплива и 1,77 мм для ацетона.

По результатам исследования химической стойкости каутона к действию растворов солей, растворителей (ацетон) и нефтепродуктов (дизельное топливо) можно сделать вывод, что к действию этих сред каутон высоко химически стойкий, поскольку коэффициент его химической стойкости равен для: 30 %-ного раствора медного купороса  $K_{xc} = 0,806$ ; насыщенного раствора хлорида натрия  $K_{xc} = 0,957$ ; ацетона  $K_{xc} = 0,881$ ; дизельного топлива  $K_{xc} = 0,878$  – больше 0,8.

## 2.4. Выводы

1. Установлено, что каутон обладает универсальной химической стойкостью, коэффициенты химической стойкости выше 0,8, кроме 36 %-ной соляной кислоты, где он равен 0,69.

2. Вода, растворы кислот, щелочей, солей, растворители и нефтепродукты изменяют структуру каутона, что ведет к снижению его физико-механических характеристик. При действии агрессивных сред со временем происходит увеличение массосодержания их в полимере.

3. Выявлено, что коррозионная стойкость каутона в общем случае определяется физическим и химическим воздействием агрессивных сред.

4. Проанализирован процесс деструкции каутона с точки зрения химических превращений его структуры.

### 3. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ КАУТОНА

#### 3.1. Аналитическая оценка химической стойкости при действии агрессивных сред

В некоторых работах [99, 103, 105, 140, 146, 148] указывается на то, использование в расчетах коэффициентов химической стойкости, определенных по формуле (1.1), необоснованно, поскольку эта величина является функцией параметров массопереноса, интенсивности реакции, размеров изделий, длительности воздействия агрессивных сред и других факторов.

В общем случае стойкость полимербетона в агрессивных средах можно выразить [135]:

$$C_t = f(v_m, v_x, L_t, t), \quad (3.1)$$

где  $v_m$  – скорость массопереноса,  $v_x$  – скорость химической реакции,  $L_t$  – характерный размер тела,  $t$  – время воздействия агрессивной среды.

При этом предполагается, что влияние концентраций, температуры среды и других факторов учтено в скоростях  $v_m$  и  $v_x$ .

Стойкость полимербетонов в любой момент времени может быть количественно охарактеризована скоростью разрушения химических связей и межмолекулярного взаимодействия или их ослаблением, а также влиянием вновь созданных связей на структуру. Очевидно, что это правомерно и для каутона.

С учетом сказанного стойкость каутона к агрессивным средам можно выразить как:

$$C_t = 1 \pm \Delta_t^\phi \pm \Delta_t^x = \frac{\sigma_0 \pm \sigma_t}{\sigma_0}, \quad (3.2)$$

где  $\Delta_t^\phi$  – снижение или повышение стойкости за счёт физических явлений,  $\Delta_t^x$  – снижение или повышение стойкости за счёт химических явлений,  $\sigma_0$  – первоначальная прочность композита,  $\sigma_t$  – изменение прочности композита за

время действия среды  $t$ .

Для количественного выражения стойкости любого материала необходимо знать распределение концентрационного поля внутри тела в заданный момент времени. Оценить и математически выразить распределение концентрационного поля возможно при помощи теории тепло- и массопереноса [68]. Массоперенос в твердом теле (неподвижной среде) в прямоугольной декартовой системе координат, сопровождающийся химической реакцией, в общем случае описывается дифференциальным уравнением с частными производными вида [95]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} \right) + k_x \cdot C, \quad (3.3)$$

где  $C$  – концентрация агрессивной среды,  $D$  – коэффициент диффузии,  $t$  – время,  $x, y, z$  пространственные координаты.

Для краткости уравнение (3.3) часто записывают следующим образом:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C + k_x \cdot C, \quad (3.4)$$

где  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  – оператор Лапласа,  $k_x$  – константа скорости химической реакции. Случай, когда  $k_x > 0$  соответствует выделению вещества в процессе реакции, а  $k_x < 0$  – поглощению.

В том случае, когда процесс массопереноса осуществляется без объемной химической реакции, он описывается следующим уравнением:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C. \quad (3.5)$$

Общее решение выражения (3.5) можно записать в виде [140]:

$$C(x, t) = f\left(\frac{x}{R}, B_i, F_0\right), \quad (3.6)$$

где  $\frac{x}{R}$  – текущая координата точки,  $R$  – половина толщины пластины,

$B_i = \frac{a}{D}$  – массообменный критерий Био, характеризующий соотношение между

процессами массообмена и диффузии жидкости на поверхности тела;  $F_0 = \frac{D \cdot t}{R^2}$

– критерий гомохронности Фурье, называемый также экспоненциальной функцией времени диффузии;  $a$  – коэффициент массообмена тела со средой в см/сек.

Как было отмечено в первом разделе настоящей работы, перенос вещества в полимербетонах характеризуется высокими значениями критерия Био и малыми величинами критерия Фурье. В настоящее время имеются решения (3.6) для тел различной формы при граничных условиях третьего и первого рода, удовлетворяющих массообмену полимербетонных поверхностей с окружающей средой [67, 68].

Для описания диффузии растворов в полимербетонах, и, в частности, в каутоне важное значение имеет задача двусторонней диффузии агрессивной жидкости в неограниченную пластину толщиной  $2R$  (рис. 3.1, а). Для нахождения концентрационного поля внутри полимербетонных пластин на поверхности, где поддерживается постоянная начальная концентрация агрессивной жидкости  $c_0$ , при граничных и начальных условиях первого рода ( $C=0$  при  $t=0$ ,  $C=c_0$  при  $x=0$ ,  $C=c_c$  при  $x=\pm R$ ) решение уравнения (3.6) может быть представлено в виде бесконечного ряда произведений тригонометрических функций координаты точки, критерия Био и экспоненциальной функции времени (критерия Фурье) [140]:

$$\frac{c(x,t) - c_0}{c_c - c_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \cos \mu_n \frac{x}{R} \cdot \exp(-\mu_n^2 F_0), \quad (3.7)$$

$$\text{где } A_n = \frac{2}{\mu_n} (-1)^{n+1} = (-1)^{n+1} \cdot \frac{2B_i \sqrt{B_i^2 + \mu_n^2}}{\mu_n (B_i^2 + B_i + \mu_n^2)}, \quad \mu_n = (2n-1) \frac{n}{2},$$

$c_c$  – равновесное массосодержание с окружающей средой в конце нестационарного процесса.

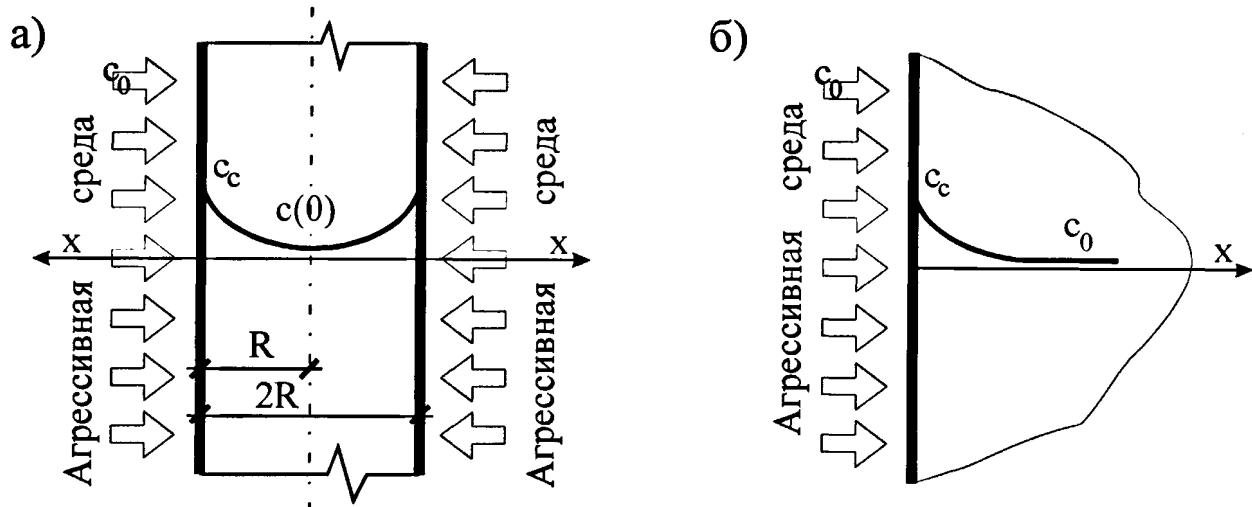


Рис. 3.1. К задаче о диффузии жидкости: а) в пластину, б) в полубесконечное тело.

При бесконечно длительном выравнивании массосодержания, которое применительно к плотным полимербетонам или временам, когда фронт диффундирующего вещества не достигает границ тела, массоперенос рассматривается как перемещение вещества в полуограниченном теле (рис. 3.1, б) [68]. Решение (3.5) в этом случае имеет вид:

$$c(x, t) = c_c \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right), \quad (3.8)$$

где  $\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$  – интеграл ошибок Гаусса, значение которого табулированы [68, 121].

Практический интерес представляет получение распределения концентрационного поля внутри тела, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда. В этом случае появляется возможность более полной оценки стойкости композита путем одновременных диффузионных и механических испытаний одних и тех же изделий.

Рассмотрим процесс массопереноса в прямоугольный параллелепипед со сторонами длиной \$2R\_1, 2R\_2, 2R\_3\$, на поверхности которого поддерживается

постоянная начальная концентрация агрессивной жидкости  $c_0$ . При граничных и начальных условиях первого рода:

$$C = 0 \quad \text{при } t = 0 \quad (\text{начальное условие}) \quad (3.9)$$

$$C = c_0 \quad \text{при } x, y, z = 0 \quad (\text{граничное условие}) \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} & x = \pm R_1 \\ C = c_c & \quad \text{при } y = \pm R_2 \quad (\text{граничное условие}) \\ & z = \pm R_3 \end{aligned} \quad (3.11)$$

В том случае, когда массоперенос осуществляется без объемной химической реакции, т.е.  $\Delta_t^x = 0$  и  $k_x = 0$  решение уравнения (3.3) можно записать следующим образом [95, 105]:

$$\frac{c(x, y, z, t) - c_0}{c_c - c_0} = 1 - \sum_{n,m,k=1}^{\infty} \left( A_n A_m A_k \cos \mu_n \frac{x}{R_1} \cos \mu_m \frac{x}{R_2} \cos \mu_k \frac{x}{R_3} \times \right. \\ \left. \times \exp \left[ - \left( k_1^2 \mu_n^2 + k_2^2 \mu_m^2 + k_3^2 \mu_k^2 \right) F_0 \right] \right) \quad (3.12)$$

где  $c(x, y, z, t)$  – концентрация агрессивной жидкости в любой точке параллелепипеда с координатами  $x, y, z$  в момент времени  $t$ ,  $c_0$  и  $c_c$  – начальная и равновесная концентрация агрессивной жидкости в полимербетоне,  $F_0$  – критерий Фурье,  $R_1, R_2, R_3$  – половины сторон параллелепипеда,  $R$  – обобщенный размер,  $k_1 = \frac{R}{R_1}$ ,  $k_2 = \frac{R}{R_2}$ ,  $k_3 = \frac{R}{R_3}$ ,

$$F_0 = \frac{D \cdot t}{R^2}, \quad \frac{1}{R^2} = \frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{R_2^2} + \frac{1}{R_3^2}, \quad A_u = \frac{2}{\mu_u} (-1)^{u+1}, \quad \mu_u = (2u-1) \frac{u}{2}, \quad u = n, m, k.$$

Проинтегрировав выражение (3.12) по объему параллелепипеда, получим уравнение количества вещества, проникшего в тело образца в виде призмы к моменту времени  $t$ :

$$M_t = M_{\max} \left( 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} B_n B_m B_k \cdot e^{-\lambda} \right), \quad (3.13)$$

где  $M_t$  – относительное изменение массы параллелепипеда в момент

времени  $t$ ,  $M_{\max}$  – максимальное изменение массы параллелепипеда при полном насыщении его агрессивной средой,  $\lambda = \left[ - (k_1^2 \mu_n^2 + k_2^2 \mu_m^2 + k_3^2 \mu_k^2) \cdot F_0 \right]$ ,

$$B_u = \frac{2}{\mu_u^2}, \quad u = n, m, k.$$

Если критерий Фурье  $F_0 > 0,1$ , то с достаточной точностью уравнение (3.13) можно записать [138, 140, 142]:

$$M_t = M_{\max} \left( 1 - \frac{8^3}{\pi^6} \cdot \exp \left( - \frac{\pi^2}{4} F_0 \right) \right). \quad (3.14)$$

Данное выражение, полученное из уравнения (3.13) путем разложения бесконечного ряда и отбрасывания всех членов разложения кроме первого, используется для нахождения коэффициента диффузии по экспериментальным данным массопоглощения.

В том случае, когда массоперенос осуществляется с объемной химической реакцией, т.е.  $\Delta_t^x \neq 0$  и  $k_x \neq 0$  в общем случае решение уравнения (3.4) можно представить в следующем виде [95]:

$$\frac{c(x, y, z, t) - c_0}{c_c - c_0} = k_x \int_0^t \exp(-k_x \tau) \cdot \tilde{C}(x, y, z, \tau) d\tau + \exp(-k_x t) \cdot \tilde{C}(x, y, z, t), \quad (3.15)$$

где –  $\tilde{C}(x, y, z, t)$  решение более простого вспомогательного уравнения без объемной химической реакции:

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial \tilde{C}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} \right), \quad (3.16)$$

с теми же начальными и граничными условиями (3.9)...(3.11) (в которых С следует заменить на  $\tilde{C}$ ).

В случае применительно к параллелепипеду при задании граничных условий первого рода решение уравнения (3.15) может быть представлено в виде [99, 103, 105]:

$$\frac{c(x,y,z,t) - c_0}{c_c - c_0} = 1 - \sum_{n,m,k=1}^{\infty} \left\{ A_n A_m A_k \cos \mu_n \frac{x}{R_1} \cos \mu_m \frac{x}{R_2} \cos \mu_k \frac{x}{R_3} \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{k_x + a_{n,m,k} \cdot \exp(-t \cdot (k_x + a_{n,m,k}))}{k_x + a_{n,m,k}} \right] \right\}, \quad (3.17)$$

где  $c(x,y,z,t)$  – концентрация агрессивной жидкости в любой точке параллелепипеда с координатами  $x, y, z$  в момент времени  $t$ ,  $c_0$  и  $c_c$  – начальная и равновесная концентрация агрессивной жидкости в полимербетоне,  $k_x$  – константа объемной химической реакции. Случай, когда  $k_x > 0$ , соответствует выделению вещества в процессе реакции, а  $k_x < 0$  – поглощению,  $R_1, R_2, R_3$  – половины сторон параллелепипеда,

$$a_{n,m,k} = \frac{\pi^2 D}{4} \left[ \frac{(2n-1)^2}{R_1^2} + \frac{(2m-1)^2}{R_2^2} + \frac{(2k-1)^2}{R_3^2} \right], \quad \mu_u = (2u-1) \frac{u}{2}, \quad u = n, m, k, \\ A_u = \frac{2}{\mu_u} (-1)^{u+1}.$$

Если же массоперенос проходит без связывания, то, приняв  $k_x = 0$ , получим решение, полученное академиком Лыковым А.В. [68]:

$$\frac{c(x,y,z,t) - c_0}{c_c - c_0} = 1 - \sum_{n,m,k=1}^{\infty} \left\{ A_n A_m A_k \cos \mu_n \frac{x}{R_1} \cos \mu_m \frac{x}{R_2} \cos \mu_k \frac{x}{R_3} \times \right. \\ \left. \times \exp(-t \cdot a_{n,m,k}) \right\}. \quad (3.18)$$

Проинтегрировав (3.17) по объему параллелепипеда для массосодержания агрессивной среды в полимербетоне в любой момент времени с учетом химического действия среды, имеем выражение:

$$M_t^x = M_{max} \left\{ 1 - \sum_{n,m,k=1}^{\infty} B_n B_m B_k \left[ \frac{k_x + a_{n,m,k} \cdot \exp[-t(k_x + a_{n,m,k})]}{k_x + a_{n,m,k}} \right] \right\} \quad (3.19)$$

По полученным выражениям (3.13, 3.19) можно в любой момент времени определить массопоглощение каутона. Для этого необходимо знать две величи-

ны: максимальное массопоглощение  $M_{max}$  и коэффициент диффузии  $D$ .

Из анализа литературных данных [137, 140, 157] снижение стойкости полимербетонного изделия пропорционально относительному увеличению массосодержания, очевидно, что данное высказывание будет иметь силу и для каутонов:

$$C_t = 1 - k_f \cdot M_t, \quad (3.20)$$

где  $k_f$  – коэффициент пропорциональности, именуемый в дальнейшем коэффициентом физического воздействия среды.

Снижение физической стойкости, как показали наши исследования (раздел 3), пропорционально относительному увеличению массосодержания, в результате чего из (3.20) с учетом (3.13) можно получить формулу, позволяющую определить снижение стойкости каутона в любой момент времени:

$$C_t = 1 - k_f \cdot M_{max} \left( 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} B_n B_m B_k \cdot e^{-\lambda} \right). \quad (3.21)$$

Для вычисления стойкости каутона по (3.21) необходимо определить для него коэффициент диффузии. Анализ литературных источников [12, 46, 90, 132, 142, 147, 149] показывает, что численное значение коэффициента диффузии  $D$  можно найти различными способами: методом меченых изотопов [121], амперометрическим [79], мембранным [48] методом и т.д. Однако большого применения эти методы при определении диффузионных характеристик полимербетонов не нашли. Наиболее широкое распространение получил сорбционный метод определения коэффициента диффузии. Согласно этому методу коэффициент диффузии можно определить, описав экспериментальную кривую массопоглощения, с помощью уравнения (3.13). Численно значение коэффициента диффузии будет соответствовать значению, при котором теоретическая кривая максимально соответствует экспериментальным данным.

В табл. 3.1 представлены сравнительные значения относительного массопоглощения, вычисленные по формуле (3.13) при нескольких членах разложения, и экспериментальные данные массопоглощении каутона в насыщенном

растворе хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ). Так же определены коэффициенты диффузии, при которых достигается максимальная сходимость экспериментальных и теоретических значений.

Таблица 3.1

## Сравнительные значения относительного массопоглощения каутона

Время выдержки в среде, сут.	Массопоглощение, вычисленное по:				
	экспери-менту	3.13 (1 чл. раз- ложения)	3.13 (3 чл. раз- ложения)	3.13 (5 чл. Раз- ложения)	3.23
0	0	0,036	0,017	0,015	0
30	0,02	0,041	0,034	0,032	0,022
60	0,04	0,048	0,043	0,042	0,038
90	0,05	0,053	0,05	0,049	0,051
180	0,063	0,062	0,065	0,066	0,073
270	0,08	0,067	0,075	0,077	0,084
360	0,09	0,069	0,081	0,088	0,088
Единица достоверности аппроксимации $R^2$		0,884	0,97	0,98	0,985
Коэффициент диффузии $D$ , $\text{см}^2/\text{с}$		$7,174 \times 10^{-8}$	$4,52 \times 10^{-8}$	$3,993 \times 10^{-8}$	$8,108 \times 10^{-8}$

Теоретические кривые массопоглощения, вычисленные по (3.13) графически изображены на рис. 3.2.

Как видно из табл. 3.1 и рис. 3.2, уравнение (3.13) при пяти и трех членах разложения с достаточной точностью описывают кривую массопоглощения каутона при длительных сроках его выдержки. При критериях Фурье  $F_0 \leq 0,1$  (на начальном этапе кривой массопоглощения) (рис. 3.2), описание массопоглощения, а, следовательно, и стойкости по (3.21) вызывает трудности ввиду того, что для получения достоверных результатов надо брать несколько, иногда

десятки и сотни членов разложения, что является сложным, трудоемким и технически мало доступным процессом. В связи с этим нами предлагается решение уравнение (3.12) записать в виде [53, 68, 90]:

$$\frac{C(x, y, z, t) - c_0}{c_c - c_0} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{D \cdot t}{R^2}\right). \quad (3.22)$$

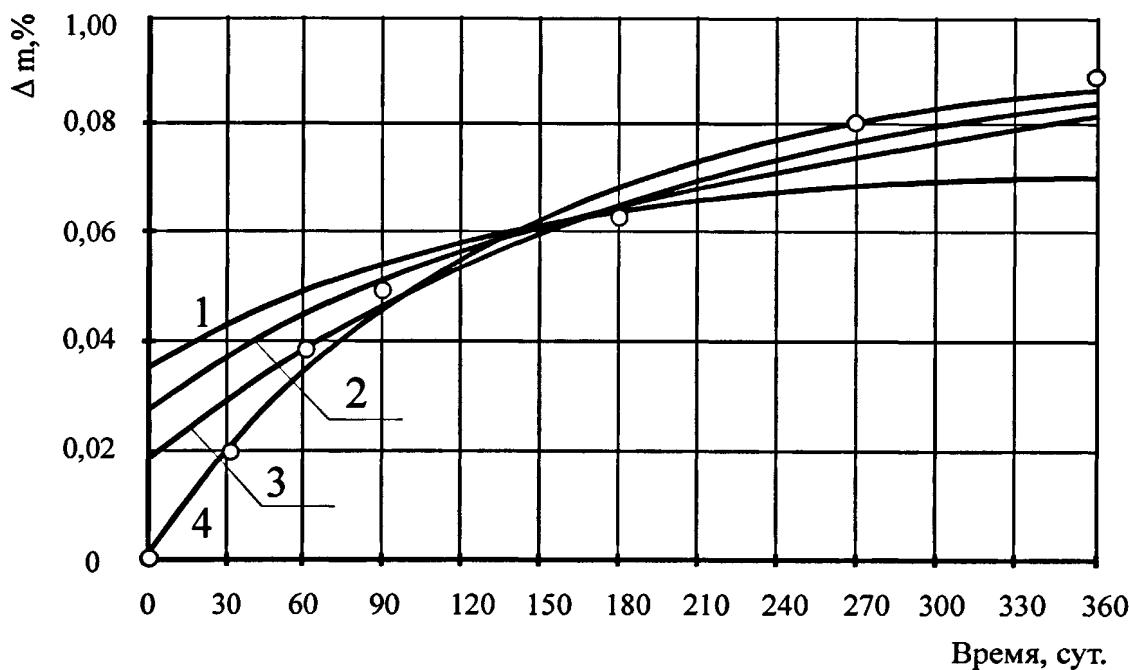


Рис. 3.2. Кривые массопоглощения каутона в насыщенном растворе хлорида натрия, вычисленные по формуле (3.13): 1 – один член разложения, 2 – три члена разложения, 3 – пять членов разложения; 4 – вычисленные по (3.23); о – экспериментальные данные.

Проинтегрировав (3.22) по объему параллелепипеда, получим выражение для определения массосодержания в любой момент времени:

$$M_t = M_{\max} \left( 1 - \exp\left(-\frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{D \cdot t}{R^2}\right) \right). \quad (3.23)$$

Данное уравнение позволяет определить коэффициент диффузии  $D$ , а также описать кривую массопоглощения в любой момент времени (табл. 3.1, рис. 3.2). Из анализа табл. 3.1 и рис. 3.2, видно, что кривая, вычисленная по

(3.23), имеет большую сходимость, нежели вычисленная по (3.13). Однако коэффициент диффузии, вычисленный по (3.23), отличается от его истинного значения, определенного по (3.13) в два раза. Принято считать [138, 142], что если в ходе эксперимента установленное значение коэффициента диффузии отличается от истинного значения менее, чем в 3 раза, то можно говорить об их сходимости, поскольку ошибки при определении массопоглощения вносят кардинально более значимую погрешность в проводимые вычисления. Таким образом, применение уравнения (3.13) позволяет вычислить коэффициент диффузии и описать кривую массопоглощения с достаточной для этого точностью.

На основе изложенного, подставив (3.23) в (3.20) нами получено окончательное решение, позволяющее вычислить стойкость каутона в любой момент времени при физическом действии среды:

$$St = 1 - k_f \cdot M_{\max} \left( 1 - \exp\left(-\frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{D \cdot t}{R^2}\right) \right). \quad (3.24)$$

Известно, что полимербетоны, находящиеся в агрессивных средах также подвергаются и химическому воздействию среды, поэтому необходимо учитывать снижение стойкости за счет химического воздействия среды [4].

При химическом действии агрессивной среды вычисление массопоглощения по (3.19) вызывает те же трудности, что и вычисления по (3.13), ввиду того, что надо брать несколько, десятки, сотни членов разложения.

Поэтому в качестве решения вспомогательного уравнения (3.16) примем выражение (3.22). Подставив его в выражение (3.15), и проинтегрировав по времени, после математических преобразований нами получено выражение, позволяющее описать концентрацию агрессивной жидкости в полимербетоне в любой момент времени  $t$  в точке с координатами  $x, y, z$  с учетом объемной химической реакции:

$$\frac{c(x, y, z, t) - c_0}{c_c - c_0} = \pi^2 D \frac{1 - \exp\left(-\frac{1}{4} t \frac{(\pi^2 D + 4k_x R^2)}{R^2}\right)}{(\pi^2 D + 4k_x R^2)}. \quad (3.25)$$

Проинтегрировав полученное выражение по объему параллелепипеда, получили окончательное выражение, описывающее массоперенос в полимербетоне с учетом физического и химического воздействия среды:

$$M_t^x = M_{\max} \cdot \pi^2 \cdot D \frac{1 - \exp\left(-\frac{1}{4} t \frac{(\pi^2 D + 4k_x R^2)}{R^2}\right)}{(\pi^2 D + 4k_x R^2)}. \quad (3.26)$$

Если  $k_x = 0$ , т.е. не происходит химической реакции между полимербетоном и агрессивной средой, уравнение (3.26) примет вид (3.23), аналогично тому, как выражение (3.19) принимает вид (3.12), что говорит о подобии выражений (3.26) и (3.19).

Известно [10, 79], что в начальные периоды выдержки в агрессивных средах снижение стойкости происходит за счет адсорбции полимербетоном агрессивной среды. Данное снижение стойкости носит обратимый характер, и после высушивания образцов их прочность, как правило, восстанавливается. В этом случае можно говорить, что снижение стойкости происходит за счет физического воздействия среды. При больших сроках выдерживания в агрессивных средах снижение стойкости носит необратимый характер. Это снижение объясняется химическим воздействием агрессивной среды на полимербетон.

В связи с этим для описания стойкости каучукового бетона в агрессивных средах сделаем следующие предположения:

1. В начальный период выдержки в агрессивных средах снижение стойкости каутонта происходит только за счет физического воздействия агрессивной среды. Стойкость каутонта в данный период описывается уравнением (3.23);
2. При более длительных сроках выдержки снижение стойкости происходит как за счет физического, так и за счет химического действия среды.

При этом параметры массопереноса, такие как коэффициент диффузии  $D$  и максимальное массосодержание  $M_{\max}$  остаются теми же, что и на начальном этапе выдержки в агрессивных средах. Физическое действие среды остается постоянным на всем протяжении действия агрессивной среды, т.е. коэффициент

физического воздействия среды  $k_\phi = \text{const}$ . Данные параметры определяются из уравнения (3.23, 3.24).

В связи с этими предположениями стойкость каутона в агрессивных средах при физико-химическом действии среды можно представить следующим образом:

$$C_t = 1 - k_\phi \cdot M_t^x, \quad (3.27)$$

где  $M_t^x$  – масопоглощение в любой момент времени с учетом химического действия среды.

С учетом (3.26) стойкость каутона в любой момент времени при физико-химическом действии агрессивной среды можно выразить:

$$C_t = 1 - k_\phi \cdot M_{\max} \cdot \pi^2 \cdot D \frac{1 - \exp\left(-\frac{1}{4} t \frac{(\pi^2 D + 4k_x R^2)}{R^2}\right)}{(\pi^2 D + 4k_x R^2)}, \quad (3.28)$$

где  $M_{\max}$  – максимальное изменение массы каутона, определенное из (3.23),  $D$  – коэффициент диффузии каутона, определенный из (3.23).

Для описания стойкости каутона в различных агрессивных средах при физико-химическом действии среды из уравнения (3.23) были определены параметры массопереноса, а из уравнения (3.24) коэффициент физического воздействия, значения которых представлены в табл. 3.2.

На рис 3.3...3.18 пунктирными линиями представлены кривые стойкости каутона (1), вычисленные по формуле (3.24), и кривые массопоглощения (2), вычисленные из уравнения (3.23) для различных агрессивных сред. Как видно из этих рисунков, кривые стойкости и массопоглощения с достаточной точностью описывают экспериментальные данные лишь в начальный период времени (60...90 сут.), в дальнейшем, расхождение между экспериментальными и теоретическими кривыми с увеличением сроков выдержки увеличивается. По нашему мнению, эти расхождения – следствие протекания химической реакции между каучуковым бетоном и агрессивной жидкостью, т.е физико-химического

воздействия агрессивных сред на каутон.

Таблица 3.2.

Значения параметров массопереноса и коэффициента физического действия, вычисленные баз учета химического действия среды.

Наименование среды	Показатели		
	D см <sup>2</sup> /с, ×10 <sup>-8</sup>	M <sub>max</sub> , %	k <sub>φ</sub>
30 %-ный раствор серной кислоты	10,01	0,253	0,182
70 %-ный раствор серной кислоты	10,09	0,286	0,24
5 %-ный раствор фосфорной кислоты	17,09	0,124	0,448
3 %-ный раствор азотной кислоты	2,776	1,53	0,349
5 %-ный раствор соляной кислоты	12,99	0,109	1,569
36 %-ный раствор соляной кислоты	1,313	4,32	0,315
5 %-ный раствор уксусной кислоты	9,532	0,232	1,019
10 %-ный раствор молочной кислоты	6,401	0,356	0,178
10 %-ный раствор лимонной кислоты	12,09	0,154	0,858
25 %-ный водный раствор аммиака	13,07	0,236	0,626
10 %-ный раствор едкого натрия	7,488	0,264	0,533
10 %-ный раствор едкого калия	8,758	0,196	0,232
Дизельное топливо	11,68	0,417	0,502
Ацетон	17,67	0,221	0,519
30 %-ный раствор медного купороса	7,446	0,183	0,858
Насыщенный раствор хлорида натрия	8,108	0,092	0,539

По экспериментальным данным с помощью математического комплекса MathCAD из уравнения (3.26) по кривым массопоглощения были получены коэффициенты химического действия среды  $k_x$ , необходимые для расчета и прогнозирования стойкости каутона в различных агрессивных средах в любой момент времени.

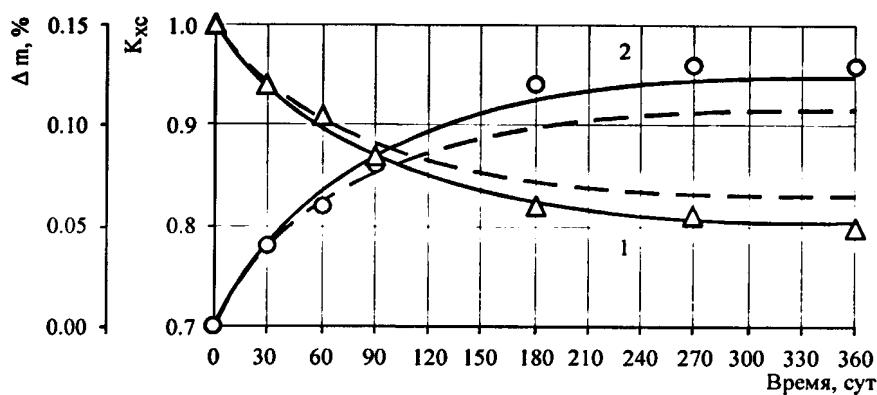


Рис. 3.3. Изменение стойкости (1) и кинетики массопоглощения (2) каутона от длительности выдержки в 5 %-ном растворе соляной кислоты: ( - - ) – вычисленные по формулам (3.23, 3.24), (—) – по формулам (3.26, 3.28)

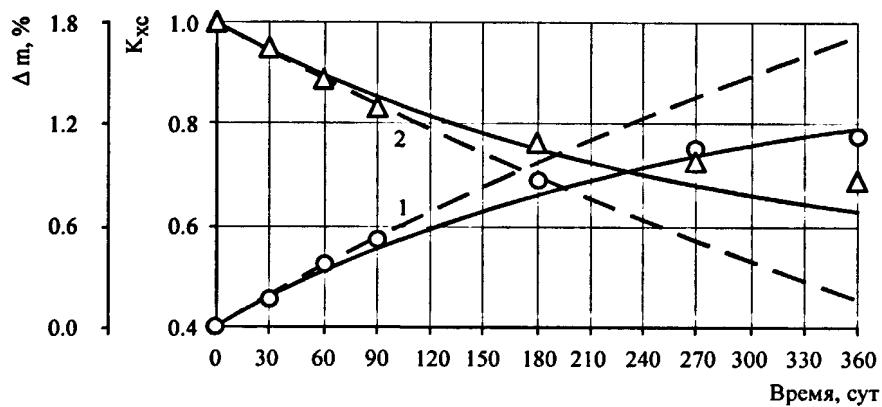


Рис. 3.4. Изменение стойкости (1) и кинетики массопоглощения (2) каутона от длительной выдержки в 36 %-ном растворе соляной кислоты: ( - - ) – вычисленные по формулам (3.23, 3.24), (—) – по формулам (3.26, 3.28)

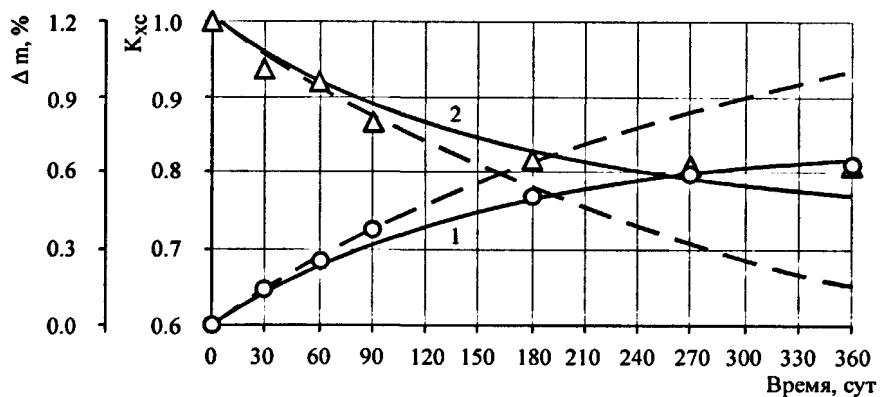


Рис. 3.5. Изменение стойкости (1) и кинетики массопоглощения (2) каутона от длительности выдержки в 3 %-ном растворе азотной кислоты: ( - - ) – вычисленные по формулам (3.23, 3.24), (—) – по формулам (3.26, 3.28)

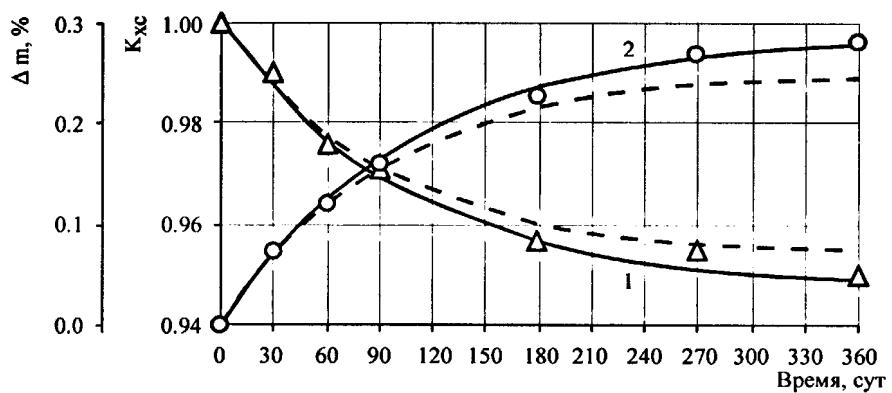


Рис. 3.6. Изменение стойкости (1) и кинетики массопоглощения (2) кайтона от длительности выдержки в 30 %-ном растворе серной кислоты: ( - - ) – вычисленные по формулам (3.23, 3.24), ( — ) – по формулам (3.26, 3.28)

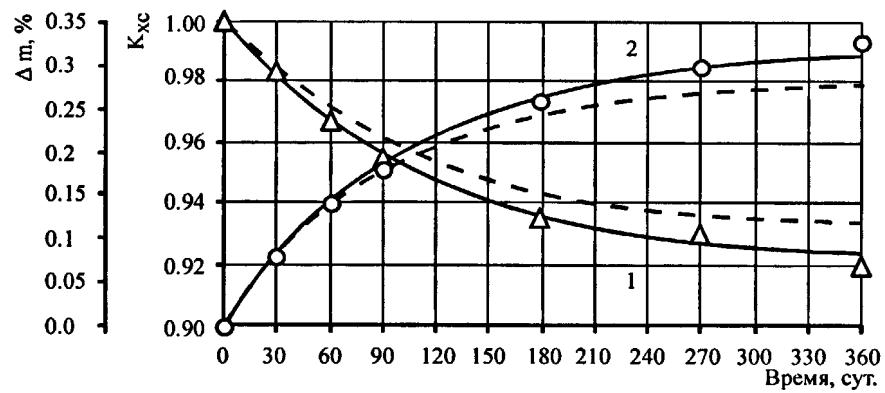


Рис. 3.7. Изменение стойкости (1) и кинетики массопоглощения (2) кайтона от длительности выдержки в 70 %-ном растворе серной кислоты: ( - - ) – вычисленные по формулам (3.23, 3.24), ( — ) – по формулам (3.26, 3.28)

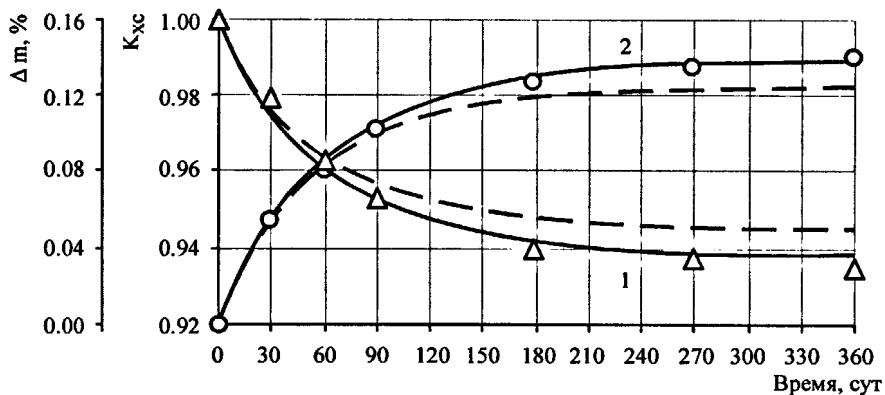


Рис. 3.8. Изменение стойкости (1) и кинетики массопоглощения (2) кайтона от длительности выдержки в 5 %-ной фосфорной кислоте: ( - - ) – вычисленные по формулам (3.23, 3.24), ( — ) – по формулам (3.26, 3.28)

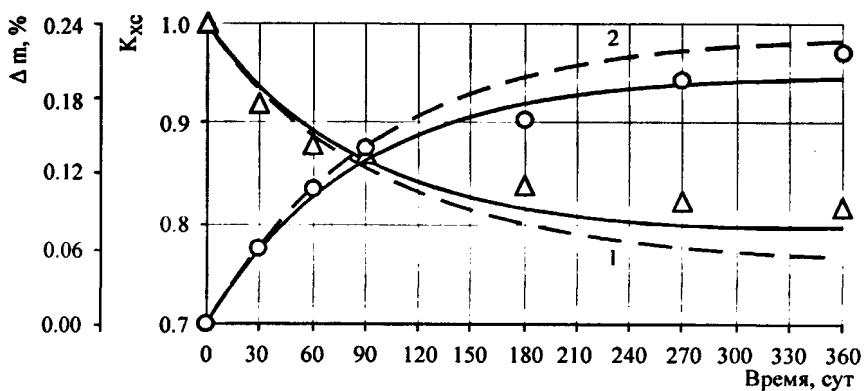


Рис. 3.9. Изменение стойкости (1) и кинетики массопоглощения (2) каутона от длительности выдержки в 5 %-ной уксусной кислоте: (---) – вычисленные по формулам (3.23, 3.24), (—) – по формулам (3.26, 3.28)

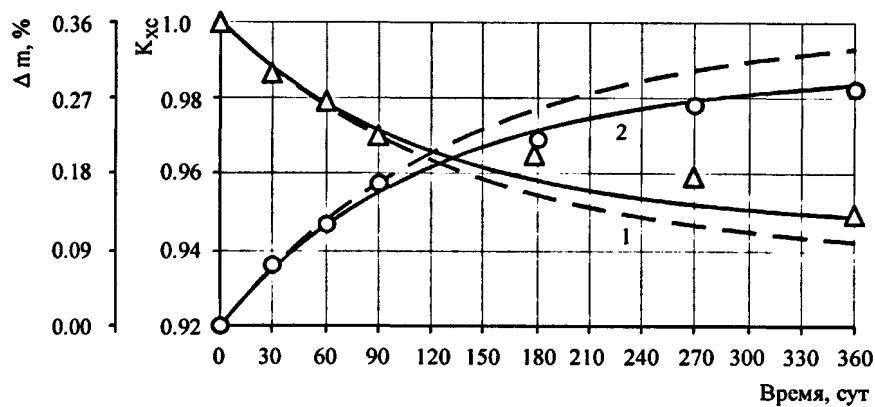


Рис. 3.10. Изменение стойкости (1) и кинетики массопоглощения (2) каутона от длительности выдержки в 10 %-ной молочной кислоте: (---) – вычисленные по формулам (3.23, 3.24), (—) – по формулам (3.26, 3.28)

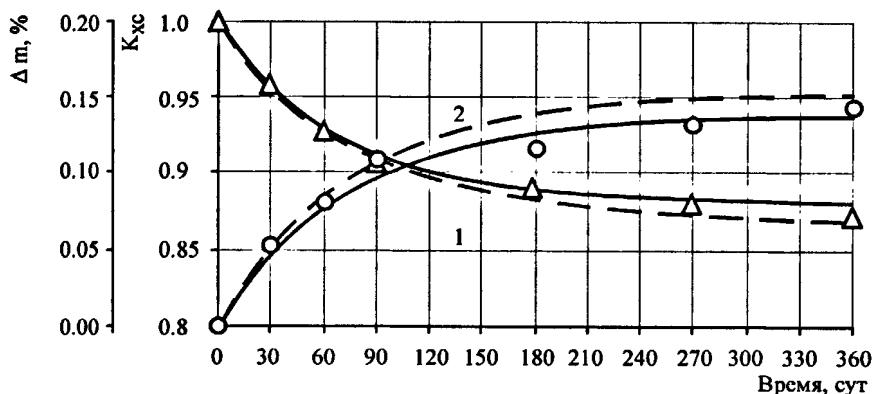


Рис. 3.11. Изменение стойкости (1) и кинетики массопоглощения (2) каутона от длительности выдержки в 10 %-ной лимонной кислоте: (---) – вычисленные по формулам (3.23, 3.24), (—) – по формулам (3.26, 3.28)

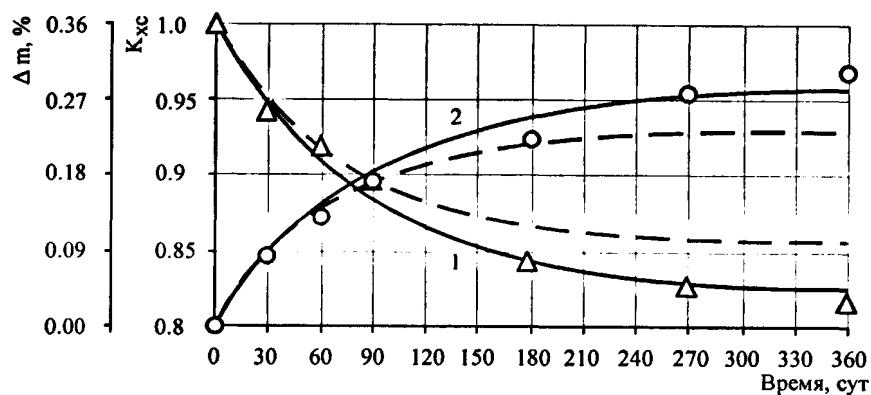


Рис. 3.12. Изменение стойкости (1) и кинетики массопоглощения (2) каутона от времени его в выдержки в 25 %-ном водном растворе аммиака: (---) – вычисленные по формулам (3.23, 3.24), (—) – по формулам (3.26, 3.28)

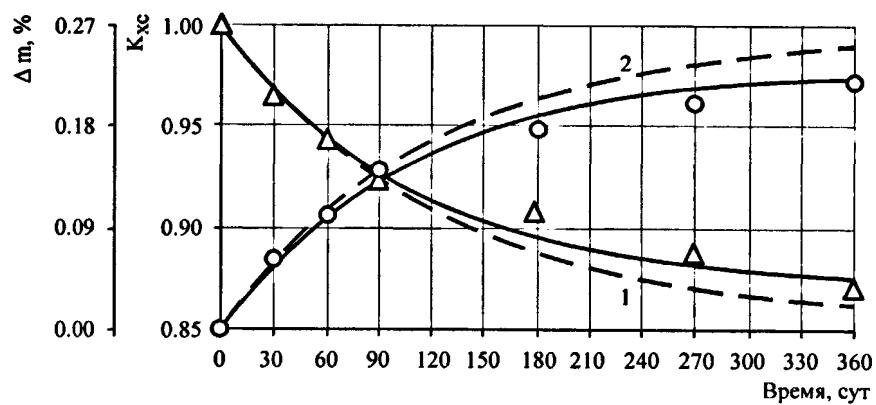


Рис. 3.13. Изменение стойкости (1) и кинетики массопоглощения (2) каутона от длительности выдержки в 10 %-ном растворе едкого натрия: (---) – вычисленные по формулам (3.23, 3.24), (—) – по формулам (3.26, 3.28)

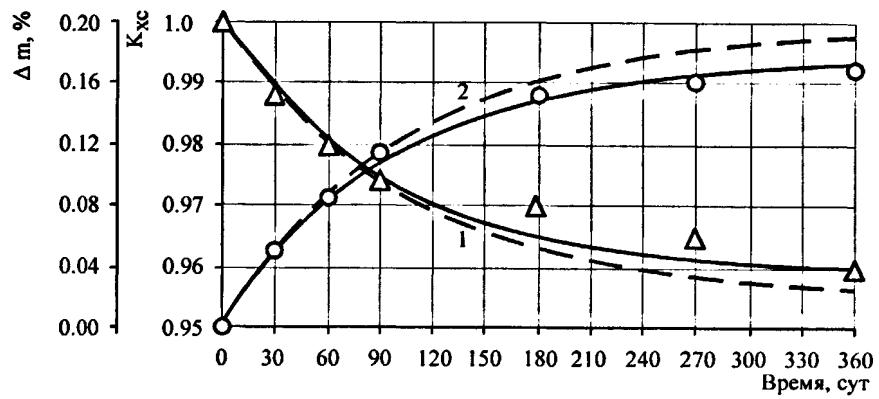


Рис. 3.14. Изменение стойкости (1) и кинетики массопоглощения (2) каутона от длительности выдержки в 10 %-ном растворе едкого калия: (---) – вычисленные по формулам (3.23, 3.24), (—) – по формулам (3.26, 3.28)

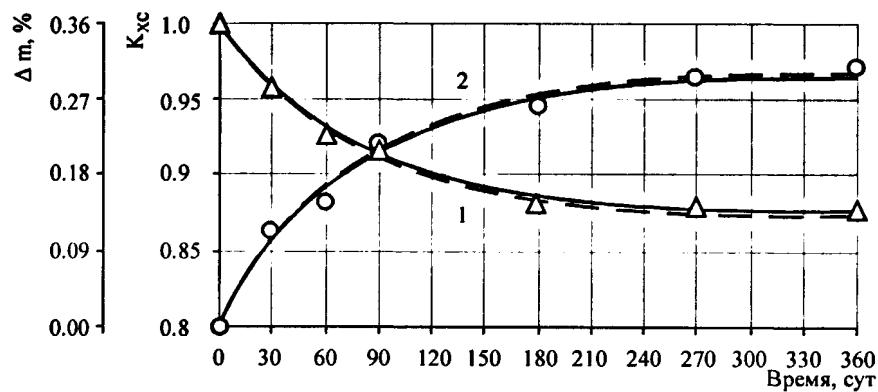


Рис. 3.15. Изменение стойкости (1) и кинетики массопоглощения (2) каутона от длительности выдержки в дизельном топливе: (---) – вычисленные по формулам (3.23, 3.24), (—) – по формулам (3.26, 3.28)

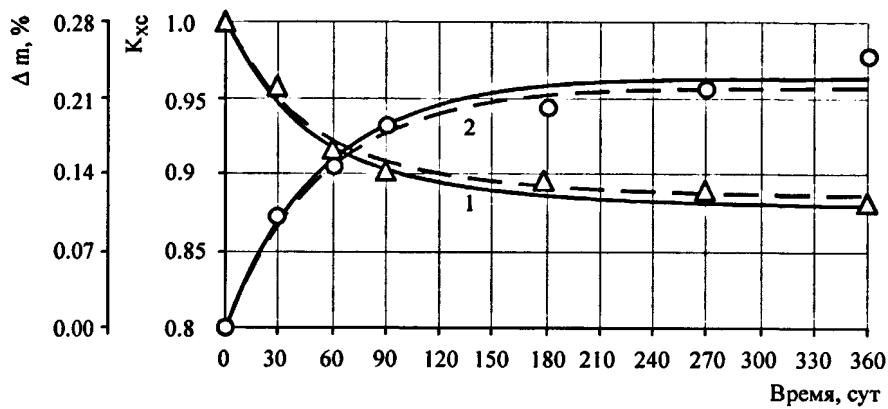


Рис. 3.16. Изменение стойкости (1) и кинетики массопоглощения (2) каутона от длительности выдержки в ацетоне: (---) – вычисленные по формулам (3.23, 3.24), (—) – по формулам (3.26, 3.28)

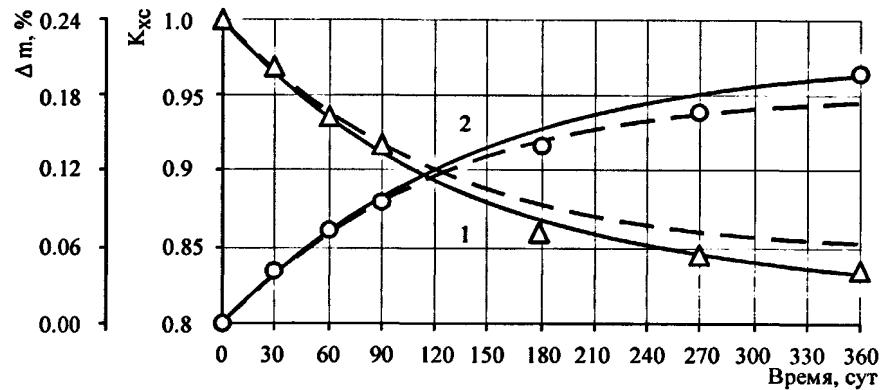


Рис. 3.17. Изменение стойкости (1) и кинетики массопоглощения (2) каутона от длительности выдержки в 25 %-ном медном купоросе: (---) – вычисленные по формулам (3.23, 3.24), (—) – по формулам (3.26, 3.28)

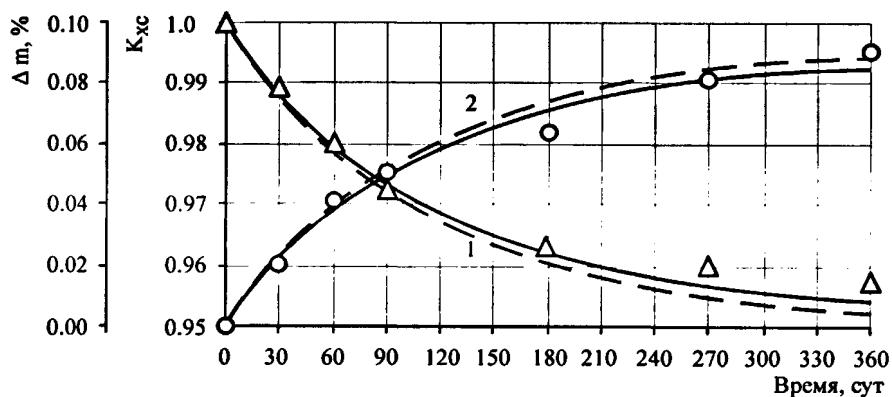


Рис. 3.18. Изменение стойкости (1) и кинетики массопоглощения (2) кауттона от длительности выдержки в насыщенном растворе хлорида натрия: (---) – вычисленные по формулам (3.23, 3.24), (—) – по формулам (3.26, 3.28).

Значения коэффициентов химического действия среды  $k_x$  на каутон для различных сред приведены в табл. 3.3. Если коэффициент химического действия  $k_x > 0$  – это соответствует выделению вещества в процессе реакции, а  $k_x < 0$  – поглощению. Значения стойкости и массопоглощения, вычисленные по формулам (3.26) и (3.28), представлены в табл. 1 прил. 2 и графически отображены на рис 3.3...3.18.

На рис 3.3...3.18 сплошными линиями представлены кривые стойкости каутона (1), вычисленные по формуле (3.28), и кривые массопоглощения (2), вычисленные из уравнения (3.26) для различных агрессивных сред. Как видно из этих рисунков, кривые стойкости и массопоглощения с достаточной точностью описывают экспериментальные данные.

Как видно из таблицы 3.3, наибольшее химическое воздействие на каутон оказывают: 3 %-ный раствор азотной кислоты, 5 и 36 %%-ные растворы соляной кислоты, 5 %-ный раствор фосфорной кислоты и 25 %-ный водный раствор аммиака. Коэффициенты химического действия дизельного топлива и насыщенного раствора хлорида натрия малы, следовательно, можно утверждать, что эти среды воздействуют на каутон только физически.

Таблица 3.3

Коэффициенты химического воздействия среды на каутон  
для различных агрессивных сред

Наименование среды	$k_x \times 10^{-8}$
30 %-ный раствор серной кислоты	-1,593
70 %-ный раствор серной кислоты	-1,606
5 %-ный раствор фосфорной кислоты	-2,841
3 %-ный раствор азотной кислоты	3,841
5 %-ный раствор соляной кислоты	-2,299
36 %-ный раствор соляной кислоты	3,017
5 %-ный раствор уксусной кислоты	1,847
10 %-ный раствор молочной кислоты	1,525
10 %-ный раствор лимонной кислоты	1,524
25 %-ный водный раствор аммиака	-2,992
10 %-ный раствор едкого натрия	1,322
10 %-ный раствор едкого калия	1,246
Дизельное топливо	0,119
Ацетон	-1,002
30 %-ный раствор медного купороса	-1,317
Насыщенный раствор хлорида натрия	0,43

Следует также отметить, что числовое значение коэффициентов химического действия имеют примерно тот же порядок, что и коэффициенты диффузии. Это говорит о том, что химические процессы, протекающие в композите при воздействии агрессивных сред, соизмеримы с процессами диффузии, и, согласно [147, 157] эти процессы происходят в переходной области.

Как видно из рис. 3.6 и 3.7, при химическом действии серной кислоты происходит дополнительно ее поглощение, причем с увеличением концентрации это действие увеличивается. При химическом действии серной кислоты

преобладают процессы окисления, которые разуплотняют структуру каутона, за счет чего увеличивается диффузия молекул агрессивной среды. Схожие процессы, видимо, происходят и при действии 5 %-ных растворов соляной и фосфорной кислоты, 25 %-ного водного раствора аммиака и 30 %-ного раствора медного купороса. Подтверждением этому может служить доказанность во 2 разделе окислительных процессов, происходящих в каутоне при действии на него 30 %-ного медного купороса.

Из рис. 3.4 и 3.5 видно, что при действии 36 %-ного раствора соляной кислоты и 3 %-ного раствора азотной кислоты химическая реакция идет с выделением продуктов реакции. Действительно, действие азотной кислоты сопровождается нитрированием, при котором образуется желтый осадок, препятствующий дальнейшему проникновению агрессивной среды. Действие соляной кислоты вызывает хлорирование вулканизата, при котором образуется более плотный слой из продуктов хлорирования [168], также препятствующий дальнейшему поглощению агрессивной среды. Продукты взаимодействия среды и вулканизата, а также изомеризация, возникающая при действии азотной и соляной кислот, приводят к уплотнению поверхности каутона и тем самым, способствуют замедлению диффузии среды вглубь материала.

Если параллельно рассматривать действие 5 и 36 %-ных растворов соляной кислоты (рис. 3.3, 3.4), то видно, что при малых концентрациях происходит дополнительное поглощение агрессивной среды. Видимо, при действии малоконцентрированной соляной кислоты в структуре вулканизата не происходят процессы изомеризации и хлорирования, а идет только окисление макромолекулы каутона. С ростом же концентрации соляной кислоты в структуре вулканизата начинают преобладать процессы изомеризации и хлорирования, которые вызывают, как указано выше, уплотнение структуры вулканизата.

Установлено, что при действии на каутон органических кислот (рис. 3.9...3.11) и растворов щелочей (рис. 3.13...3.14) также происходит выделение продуктов реакции, которые препятствуют продвижению агрессивной среды

вглубь, при этом процессы окисления макромолекулы вулканизата, имеющие место при действии органических кислот и щелочей, скорее всего незначительны и не оказывают сильного влияние на деструкцию полимера.

Противоположная картина наблюдается при действии 25 %-ного водного раствора аммиака. Как видно из рис 3.12, химическая реакция происходит со значительным поглощением агрессивной жидкости, что свидетельствует о сильных окислительных процессах, описанных в 3 разделе, происходящих при действии аммиака на каутон.

Общий анализ рис. 3.3...3.18 показывает, что физическое воздействие агрессивных сред на каутон гораздо более значимо, нежели химическое. Следовательно, любые мероприятия, понижающие проницаемость композита, будут вести к увеличению общей стойкости композита. Из таблицы прил. 2 и рис. 3.3...3.18 видно, что уравнения (3.26) и (3.28) с большой точностью описывают процесс массопоглощения агрессивной жидкости и процессы снижения стойкости каутона под действием агрессивных сред. Данные уравнения при использовании найденных коэффициентов физического и химического действия среды, а также параметров массопереноса позволяют прогнозировать стойкость каутона в любой момент времени.

Следует отметить, что в случае несовершенства структуры композита, например, наличие микропор, трещин, рыхлых включений, то есть в случаях, когда возможен фазовый перенос агрессивной среды, приведенные обоснования начинают терять смысл.

### **3.2. Прогнозирование долговечности каутона в условиях воздействия агрессивных сред**

При изучении химического сопротивления материала важно не только определить коэффициент его химической стойкости, изменения массы и т.д., но и суметь, исходя из конкретных условий эксплуатации, рассчитать экономически целесообразный срок его службы. В связи с этим для прогнозирования долговечности каутона в условиях действия агрессивных сред был определен для

каждого используемого вида среды длительный коэффициент химической стойкости. Экономически целесообразный срок службы каутона принят равным  $\tau = 10$  лет, при этом допустимое снижение прочности за 10 лет (3600 сут) должно быть согласно ГОСТ 25881-83 не более  $c = 0,5$  [32]. Расчет производился (см. приложение 3) по методике, изложенной в разделе 2 настоящей работы. Его обобщенные результаты сведены в табл. 3.4.

Параллельно с целью сопоставления точности методик прогнозирование коэффициента химической стойкости каутона на экономически целесообразный срок службы, равный  $\tau = 10$  лет, осуществляли по формуле (3.28), позволяющей описать снижение стойкости каутона в любой момент времени с учетом физико-химического действия агрессивной среды.

Необходимые при расчете коэффициенты физического воздействия среды  $k_f$ , коэффициенты диффузии  $D$  и максимальное массопоглощение  $M_{max}$  каутона были рассчитаны в п. 3.1. и приведены в табл. 3.2, коэффициенты химического воздействия среды  $k_x$ , сведены в табл. 3.3. Результаты расчета приведены в табл. 3.4.

Из табл. 3.4 видно, что прогнозируемое за 10 лет эксплуатации значение коэффициента химической стойкости  $K_{xc}^{10\text{лет}}$  выше допустимого по ГОСТ 25881-83 [32] значения, равного 0,5.

Как видно из таблицы 3.4, расхождения между полученными прогнозируемыми коэффициентами химической стойкости по приведенным методикам лежат в интервале от 0,9 до 9,1 %, что в среднем составляет 5,97 %. Эти данные позволяет говорить о сходимости полученных результатов и возможности применения методики прогнозирования долговечности каутона при работе его в различных агрессивных средах, изложенной в пункте 3.1 настоящей работы.

Представленные в табл. 3.4 данные свидетельствуют о том, что каутон может обеспечить надежную эксплуатацию конструкций и изделий в условиях воздействия данных агрессивных сред в течение, как минимум, 10 лет и является, таким образом, высококоррозионностойким материалом.

Таблица 3.4

Прогнозируемый коэффициент химической стойкости каутона  
на срок  $\tau = 10$  лет в различных агрессивных средах.

Наименование среды	$K_{xc}^{10\text{ лет}}$		
	По ГОСТ 25881-83	По формуле (3.23)	Расхождение, %
30 %-ный раствор серной кислоты	0,914	0,947	3,5
70 %-ный раствор серной кислоты	0,865	0,922	6,2
5 %-ный раствор фосфорной кислоты	0,892	0,937	4,8
3 %-ный раствор азотной кислоты	0,682	0,744	8,3
5 %-ный раствор соляной кислоты	0,706	0,771	8,4
36 %-ный раствор соляной кислоты	0,521	0,516	0,9
5 %-ный раствор уксусной кислоты	0,728	0,795	8,4
10 %-ный раствор молочной кислоты	0,923	0,947	2,6
10 %-ный раствор лимонной кислоты	0,799	0,879	9,1
25 %-ный водный раствор аммиака	0,724	0,789	7,1
10 %-ный раствор едкого натрия	0,800	0,872	8,3
10 %-ный раствор едкого калия	0,937	0,959	2,3
Дизельное топливо	0,800	0,874	8,5
Ацетон	0,820	0,880	6,8
30 %-ный раствор медного купороса	0,737	0,798	7,6
Насыщенный раствор хлорида натрия	0,927	0,952	2,7

### 3.3. Расчет и прогнозирование глубины проникновения агрессивных сред в композит

В строительной практике конструкции из полимербетонов целесообразно армировать. Но в условиях воздействия агрессивных сред одной из первостепенных задач становится защита металлической арматуры от соприкосновения с агрессивными средами. Эта задача может быть решена путем создания за-

щитного слоя полимербетона, препятствующего проникновению агрессивных сред и соприкосновения их с арматурой. Очевидно, что защитный слой должен быть больше глубины проникновения агрессивных сред вглубь материала в течение заданного срока службы строительных конструкций, выполненных из каутона.

Продвижение фронта агрессивной жидкости вглубь бетона, до некоторой границы, на которой появляется диффундирующее вещество, можно определить в любой момент времени согласно [105] по формуле:

$$x = \sqrt{4 \cdot A \cdot D \cdot t}, \quad (3.29)$$

где  $x$  – глубина проникновения агрессивной жидкости, см,  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{сек.}$ ,  $t$  – время воздействия агрессивных сред,  $A$  – постоянная величина для конкретной агрессивной жидкости.

Зная значения коэффициента диффузии  $D$  и величины  $A$ , можно вычислить или спрогнозировать глубину проникновения агрессивной жидкости вглубь материала.

Коэффициенты диффузии различных агрессивных сред для каутона были определены ранее (табл. 3.2), значения постоянной величины  $A$  получены по экспериментальным данным о глубине проникновения агрессивных сред в каутон (раздел 2 настоящей работы). Значения  $A$  сведены в табл. 3.5.

С помощью постоянных величин  $A$  были описаны кривые изменения глубины проникновения агрессивной среды вглубь материала. Полученные результаты представлены в табл. 3.6.

С помощью уравнения (3.29) и полученных постоянных величин для каждой среды, были получены прогнозируемые глубины проникновения агрессивных сред за экономически целесообразный срок службы каутона, равный  $t = 10$  лет.

Как видно из табл. 3.6, с помощью формулы (3.29) и полученных значений величины  $A$ , а также известного коэффициента диффузии  $D$  можно с достаточной точностью описать кривые изменения глубины проникновения агрес-

сивной жидкости вглубь каутона в любой момент времени.

Таблица 3.5

Постоянная величина А для каутона,  
эксплуатирующегося в различных агрессивных средах

Наименование среды	A
3 %-ный раствор азотной кислоты	0,426
Ацетон	0,201
Дизтопливо	0,247
10 %-ный раствор едкого калия	0,176
10 %-ный раствор едкого натрия	0,194
10 %-ный раствор лимонной кислоты	0,156
30 %-ный раствор медного купороса	0,162
10 %-ный раствор молочной кислоты	0,235
25 %-ный водный раствор аммиака	0,214
30 %-ный раствор серной кислоты	0,194
70 %-ный раствор серной кислоты	0,18
36 %-ный раствор соляной кислоты	0,627
5 %-ный раствор соляной кислоты	0,142
5 %-ный раствор уксусной кислоты	0,194
5 %-ный раствор фосфорной кислоты	0,142
36 %-ный раствор хлорида натрия	0,112

На основании полученных данных следует сделать вывод о том, что величину защитного слоя арматуры следует назначать с учетом конкретных условий эксплуатации конструкций, выполненных из каутона, т.е вида агрессивных сред и срока эксплуатации (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Экспериментальная и теоретическая глубины проникновения различных агрессивных сред в каутон

Наименование среды	Глубина проникновения (х, мм) агрессивной жидкости за время τ, сут							Прогноз за 10 лет
	0	30	60	90	180	270	360	
Насыщенный раствор хлорида натрия	Эксперт.	0,11	0,14	0,23	0,28	0,34	0,40	-
	Теор.	0,115	0,163	0,199	0,282	0,345	0,399	1,261
30 %-ный раствор медного купороса	Эксперт.	0,22	0,32	0,44	0,55	0,69	0,81	-
	Теор.	0,232	0,328	0,402	0,568	0,696	0,804	2,542
5 %-ный раствор соляной кислоты	Эксперт.	0,23	0,33	0,41	0,57	0,70	0,81	-
	Теор.	0,234	0,330	0,405	0,572	0,701	0,809	2,559
10 %-ный раствор щелкого калия	Эксперт.	0,27	0,38	0,46	0,65	0,80	0,92	-
	Теор.	0,266	0,376	0,461	0,652	0,798	0,922	2,91
5 %-ный раствор уксусной кислоты	Эксперт.	0,38	0,54	0,66	0,86	1,14	1,32	-
	Теор.	0,375	0,531	0,650	0,919	1,126	1,300	4,11
5 %-ный раствор фосфорной кислоты	Эксперт.	0,24	0,35	0,49	0,65	0,84	0,93	-
	Теор.	0,270	0,382	0,468	0,662	0,811	0,936	2,96
10 %-ный раствор щелкого натрия	Эксперт.	0,33	0,47	0,58	0,81	1,00	1,15	-
	Теор.	0,332	0,470	0,576	0,814	0,997	1,151	3,641
70 %-ный раствор серной кислоты	Эксперт.	0,33	0,47	0,62	0,82	0,98	1,12	-
	Теор.	0,330	0,467	0,572	0,809	0,991	1,144	3,617

### Продолжение табл 3.6

Наименование среды	Глубина проникновения (x, мм) агрессивной жидкости за время t, сут							Прогноз за 10 лет
	0	30	60	90	180	270	360	
10 %-ный раствор лимонной кислоты	Эксперт.	0	0,28	0,40	0,46	0,65	0,85	0,92
	Теор.	0	0,272	0,384	0,471	0,666	0,816	0,942
30 %-ный раствор серной кислоты	Эксперт.	0	0,38	0,54	0,66	0,94	1,15	1,33
	Теор.	0	0,383	0,542	0,664	0,939	1,150	1,328
10 %-ный раствор молочной кислоты	Эксперт.	0	0,45	0,64	0,84	1,11	1,30	1,57
	Теор.	0	0,451	0,637	0,780	1,104	1,352	1,561
25 %-ный водный раствор аммиака	Эксперт.	0	0,54	0,76	0,93	1,31	1,61	1,85
	Теор.	0	0,536	0,757	0,928	1,312	1,607	1,855
Ацетон	Эксперт.	0	0,43	0,79	1,07	1,36	1,67	1,83
	Теор.	0	0,548	0,775	0,949	1,342	1,644	1,898
Дизельное топливо	Эксперт.	0	0,84	0,93	1,30	1,61	1,97	2,27
	Теор.	0	0,670	0,948	1,161	1,642	2,011	2,322
3 %-ный раствор азотной кислоты	Эксперт.	0	0,72	1,39	1,70	2,41	2,95	3,40
	Теор.	0	0,975	1,378	1,688	2,387	2,924	3,376
36 %-ный раствор соляной кислоты	Эксперт.	0	0,98	2,07	2,53	3,58	4,39	5,07
	Теор.	0	1,448	2,048	2,508	3,547	4,345	5,017

### 3.4. Выводы

1. Каутон является конструкционным и стойким материалом, может быть рекомендован для изделий и конструкций, работающих в условиях агрессивных технологических сред различного характера.

2. Получены математические зависимости, позволяющие аналитически описать массопоглощение каутона и его стойкость при физико-химическом воздействии агрессивных сред в любой момент времени.

3. Получена зависимость и определены постоянные величины  $A$  для исследованных агрессивных сред, позволяющие описать изменение глубины проникновения агрессивных сред в любой момент времени. Полученные прогнозируемые глубины проникновения агрессивных сред, позволяют назначить величину защитного слоя арматуры.

4. С помощью полученных формул спрогнозированы длительные коэффициенты химической стойкости каутона на экономически целесообразный срок службы, равный  $\tau = 10$  лет.

5. Доказано, что каутон возможно применять в условиях действия различных агрессивных сред, поскольку прогнозируемое снижение прочности после 10 лет эксплуатации не превышает 50 %.

## 4. СТОЙКОСТЬ КАУТОНА ПРИ СОВМЕСТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НЕГО ФАКТОРОВ ВРЕМЕНИ И СРЕДЫ

### 4.1. Прочность и деформативность каутона при одновременном воздействии длительно приложенной сжимающей нагрузки и агрессивной среды

Строительные конструкции, выполненные из химически стойких материалов, в условиях действия агрессивных сред испытывают, как правило, воздействие не только агрессивных сред, но одновременно и длительно приложенных нагрузок. При этом их механические свойства (прочность и деформативность) под действием длительно приложенных нагрузок претерпевают существенные изменения, которые вызваны ползучестью материала под нагрузкой, в результате чего прочность снижается, а деформативность повышается. Для того, чтобы судить о надежности каутоновых конструкций проводили испытания образцов этого материала, испытывающих одновременно длительное воздействие нагрузки и агрессивной среды.

Каутон, согласно имеющимся данным [13], имеет высокое значение длительной прочности. Его коэффициент длительности равен  $k_{дл} = 0,77$ .

Однако при совместном действии длительной сжимающей нагрузки и агрессивной среды можно ожидать ухудшения его механических свойств, поскольку совместное действие этих факторов сопровождается, как правило, синергетическим эффектом [128, 147]. В этом случае для определения длительного сопротивления каутона нельзя автоматически снижать коэффициент длительности  $K_{дл}$  его образцов, подвергнутых действию только механических нагрузок в  $n$  раз ( $n = K_{xc}$ ).

Для этого нужно провести испытания образцов каутона при длительном действии нагрузок непосредственно в этих средах. Наиболее распространенными агрессивными средами являются: вода, растворы кислот и щелочи, среди которых можно выделить серную кислоту и едкий натрий. В связи с этим была

определенена ползучесть каутона при действии сжимающей нагрузки в воде, 30 %-ном растворе серной кислоты и 10 %-ном растворе едкого натрия.

Изучение ползучести каутона при действии агрессивных сред проводили на образцах размером 4x4x16 см, в специально оборудованной для этого лаборатории с постоянно поддерживаемой температурой  $20\pm2^{\circ}\text{C}$ . Для наблюдения за изменением температуры и влажности были установлены термометр и психрометр. Образцы изготавливали из материалов и по технологии, изложенной в пункте 2.1 настоящей работы. Было испытано три серии образцов, по семь в каждой. Образцы первой серии испытывали при совместном действии воды и длительной сжимающей нагрузки, второй – при совместном действии 30 %-ного раствора серной кислоты и длительной сжимающей нагрузки. На образцах третьей серии изучали ползучесть в 10 %-ном растворе едкого натрия.

Перед началом испытаний образцы погружали в полиэтиленовые чехлы, заполненные агрессивной средой. Индикаторы часового типа МГП-2 точностью один микрон, при помощи которых измеряли деформации, укрепляли попарно при помощи специальных зажимов поверх чехлов. Зажимы представляли собой две пары пластин с винтами для фиксирования базы. Пластины стягивали попарно и прижимали к образцу при помощи шпилек. В верхней пластине имелось отверстие с винтом для крепления индикатора, в нижней – ввинчивался для удлинения базы специальный винт-столик, на который опиралась головка индикатора.

Для испытаний образцов каутона на сжатие при длительном действии нагрузки применяли специальные пресс-рычаги с двойной передачей, дающие выигрыш в силе в пятьдесят раз. Они были установлены на отдельные фундаменты с эластичной прокладкой и уравновешены.

Для загружения образцов применяли чугунные разновесы массой 1,2; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 кг. Нагрузку на образец передавали через систему рычагов и шаровые опоры, что давало возможность получить осевое сжатие.

Центрирование образца производили по показаниям индикаторов пробным загружением малой нагрузкой. Однаковые показания обоих индикаторов

при пробном загружении, вызывающие деформации 20...30 мкм, свидетельствовали о приложении к образцу нагрузки без эксцентризитета в одной плоскости. Для исключения эксцентризитета относительно другой плоскости образец поворачивали на 90° и повторяли операцию.

База измерения деформаций была равна 100 мм и отстояла от торцов образца на расстоянии 3 см (больше чем 0,6 размера поперечного сечения образца). Таким образом, исключали влияние опорного трения и обмятие образца у опор. Установка приборов непосредственно на образец, а не на опорные приспособления, исключала из измерения контактные деформации.

Загружение образцов производили плавно, без рывков со скоростью 60 МПа в минуту. Конец передачи нагрузки фиксировали, и в этот момент снимали показания индикаторов. Усредненный первый отсчет практически давал упругую (начальную) деформацию, по которой определяли модуль деформаций каутона. Далее отсчеты снимали через 15, 30 мин, 1 ч, 3 ч, ежедневно в течение недели, далее один раз в десять дней. Всего имелось семь рычажных установок, что обеспечивало возможность вести наблюдение одновременно за семью образцами, загруженными разными нагрузками.

Серии образцов нагружали постоянно действующим сжимающим напряжением, составляющим определенную часть от предела прочности, полученного при кратковременных испытаниях контрольных образцов. Испытывали по семь образцов в серии, загруженных на 80, 75, 70, 60, 50, 40, и 30 % от предела прочности.

При длительном действии постоянной сжимающей нагрузки исследовали изменение прочностных и деформационных показателей каутона в зависимости от продолжительности действия нагрузки, то есть определяли величину коэффициента длительности, на основании которой вычисляли значения длительной прочности каутона при сжатии и величину длительного модуля деформаций. Кроме того, экспериментальные данные анализировали с позиций феноменологической теории структурных диаграмм, предложенной А.М. Ивановым для древесины и высоконаполненных пластиков [51, 52].

Образцы каутона первой серии, испытанные в воде, имели кратковременную прочность при сжатии 95,5 МПа. Кривые ползучести этих образцов при сжатии приведены на рис. 4.1, из которого видно, что кривые ползучести каутона в воде имеют различный характер. Выпукло-вогнутый характер кривой имеет образец ОВ-7 ( $0,8\sigma_{\text{пч}}$ ) с незатухающей ползучестью, он разрушился через 235 суток. Образцам ОВ-6 ( $0,75\sigma_{\text{пч}}$ ), ОВ-5 ( $0,7\sigma_{\text{пч}}$ ), ОВ-4 ( $0,6\sigma_{\text{пч}}$ ), ОВ-3 ( $0,5\sigma_{\text{пч}}$ ), ОВ-2 ( $0,4\sigma_{\text{пч}}$ ), ОВ-1 ( $0,3\sigma_{\text{пч}}$ ) свойственны большие деформации в течение первого месяца, после чего наблюдается значительное снижение скорости деформирования. Эти образцы имеют затухающую ползучесть. Они практически прекратили деформирование во времени через 340, 310, 190, 150, 130, 80 суток соответственно [16]. Установлено [16, 93], что процесс ползучести каутона в воде происходит аналогично ползучести каутона в нормальных условиях.

Кривые ползучести образцов второй серии (30 %-ный раствор серной кислоты) строили в осях «деформации (%) – время (сут.)» (рис. 4.2). Как видно из этого рисунка, деформации ползучести образцов, находившихся под напряжениями 67,48 МПа (70 % от прочности) и ниже, имеют затухающий во времени характер. Деформирование этих образцов практически прекращается по истечении: ОСК-1 (30 % от  $\sigma_{\text{пч}}$ ) – 120 суток, ОСК-2 (40 % от  $\sigma_{\text{пч}}$ ) – 160 суток, ОСК-3 (50 % от  $\sigma_{\text{пч}}$ ) – 200 суток, ОСК-4 (60 % от  $\sigma_{\text{пч}}$ ) – 250 суток, ОСК-5 (70 % от  $\sigma_{\text{пч}}$ ) – 310 суток. Деформации ползучести образцов, находившихся под напряжениями 72,3 МПа (75 % от  $\sigma_{\text{пч}}$ ) и выше, не затухают. После некоторой стабилизации скорость деформирования их возрастила, затем образцы разрушились. Например, разрушение образца ОСК-6 (75 % от  $\sigma_{\text{пч}}$ ) произошло через 240 суток после загружения, ОСК-7 (80 % от  $\sigma_{\text{пч}}$ ) – через 40 суток.

На рис. 4.3 изображены кривые ползучести каутона в 10 %-ном растворе едкого натра. Как видно из рисунка, образцы этой серии имеют схожий характер деформирования во времени, что и образцы второй серии.

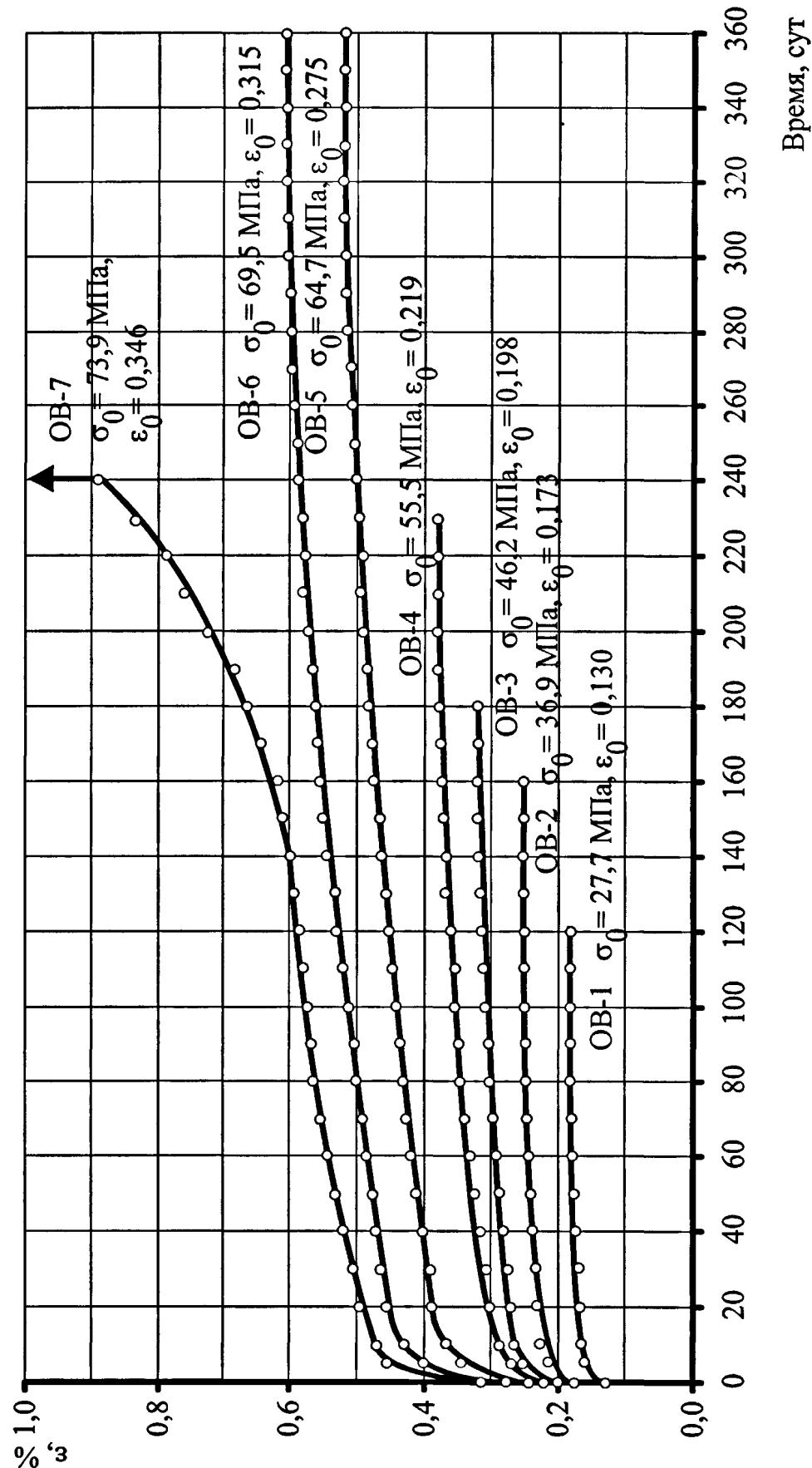


Рис. 4.1. Кривые ползучести каутона ПБН в воде

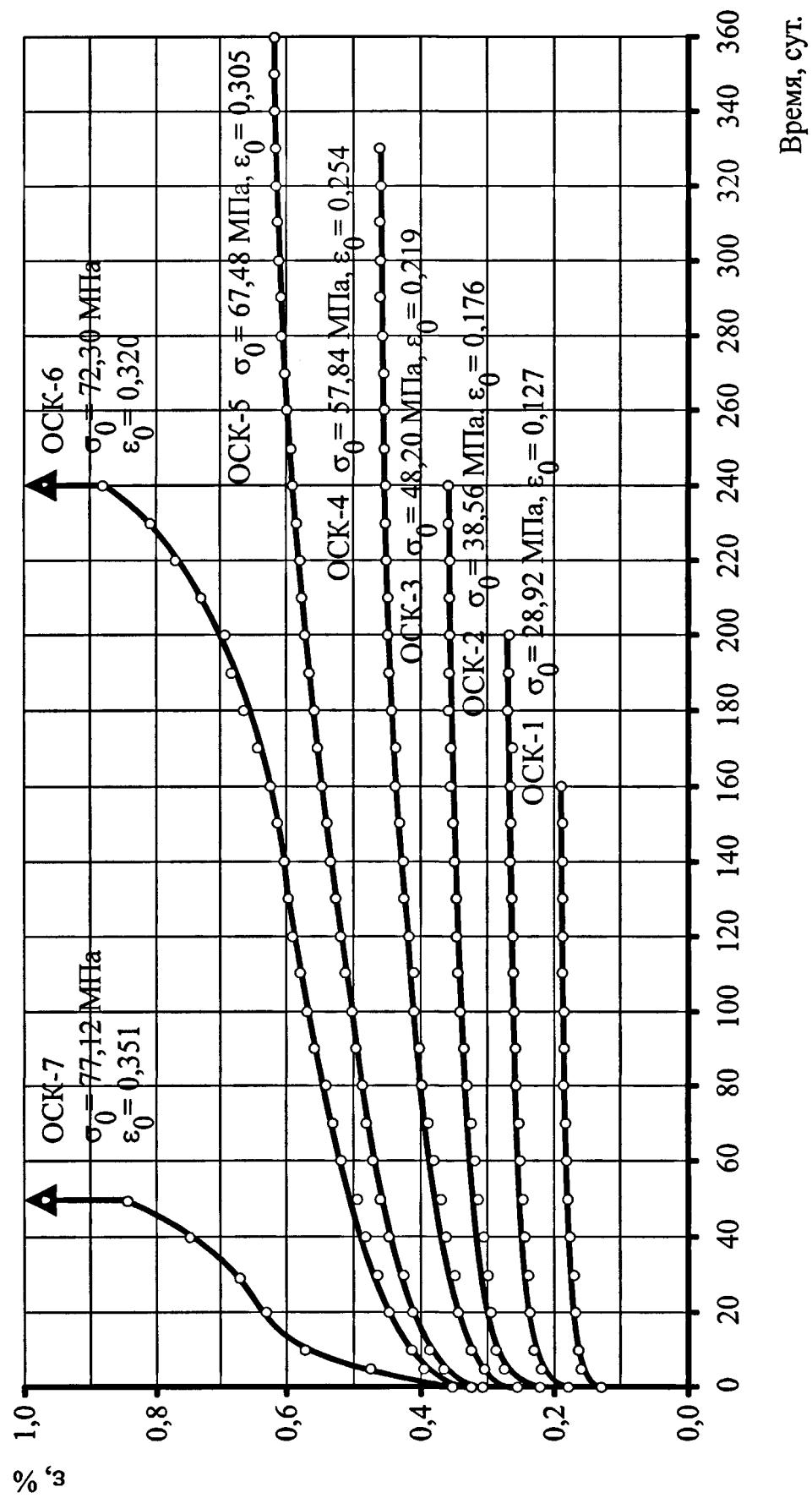


Рис. 4.2. Кривые ползучести каутона ПБН в 30 %-ном растворе серной кислоты

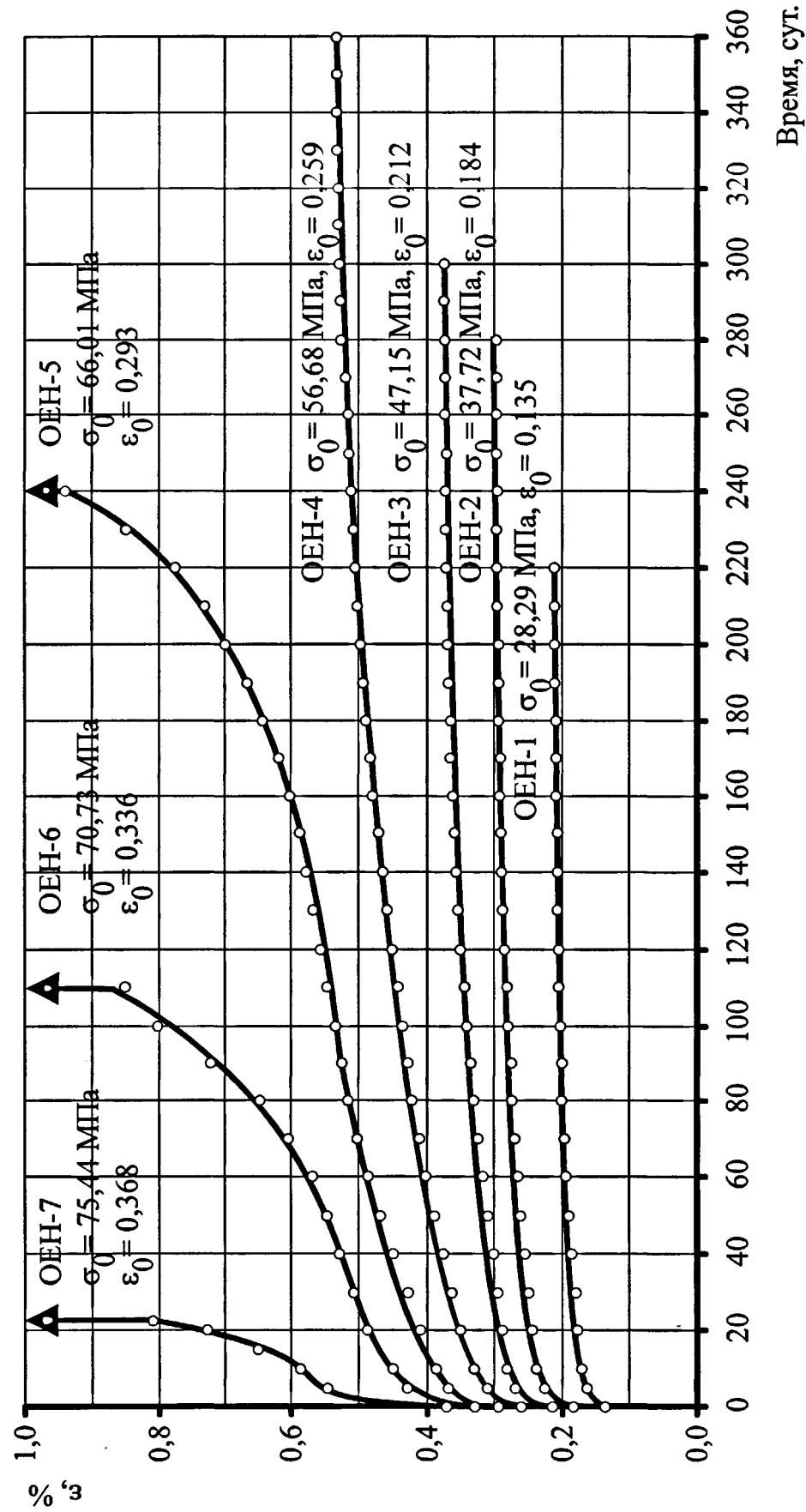


Рис. 4.3. Кривые ползучести каутона ПБН в 10 %-ном растворе едкого натра

Выпукло-вогнутый характер кривых свойственен образцам с незатухающей ползучестью – ОЕН-7 ( $0,8\sigma_{\text{пч}}$ ), ОЕН-6 ( $0,75\sigma_{\text{пч}}$ ) и ОЕН-5 ( $0,8\sigma_{\text{пч}}$ ), которые разрушились на 23, 110 и 240 сутки соответственно. Образцам ОЕН-1 ( $0,3\sigma_{\text{пч}}$ ), ОЕН-2 ( $0,4\sigma_{\text{пч}}$ ), ОЕН-3 ( $0,5\sigma_{\text{пч}}$ ) свойственны большие деформации в течение первого месяца, после чего наблюдается значительное снижение скорости деформирования. Эти образцы имеют затухающую ползучесть. Они практически прекратили деформирование во времени через 180, 220, 260 суток соответственно. Деформирование образца ОЕН-4 ( $0,6\sigma_{\text{пч}}$ ) происходило более интенсивно, но оно также имеет затухающий характер и практически прекратилось к 330 суткам [114].

На рис. 4.4 представлены кривые ползучести каутона при уровне загружения  $0,8\sigma_{\text{пч}}$ ;  $0,75\sigma_{\text{пч}}$ ;  $0,7\sigma_{\text{пч}}$ ;  $0,6\sigma_{\text{пч}}$  для различных сред. Как видно из этого рисунка, в различных агрессивных средах меняется характер кривых ползучести. В воде и нормальных условиях кривые ползучести имеют одинаковый характер [16, 93]. При уровне загружения  $0,75\sigma_{\text{пч}}$  для 30 %-ного раствора серной кислоты (рис. 4.4, б, кривая 3), а также при уровне  $0,75\sigma_{\text{пч}}$  и  $0,7\sigma_{\text{пч}}$  для 10 %-ного раствора едкого натрия (рис. 4.4, б, в; линии 4) кривые ползучести меняют свой характер по сравнению с кривыми ползучести, полученными при исследовании ползучести в воде и в нормальных условиях. Они имеют выпукло-вогнутый характер, и через определенные сроки образцы разрушились. Изменение характера кривых ползучести вызвано снижением прочности каутона за счет действия агрессивных жидкостей и увеличением его деформативности из-за деструкции поверхностного слоя образцов в данных агрессивных жидкостях.

На рис. 4.5, 4.6 изображены деформации образцов, имеющих затухающую ползучесть, полученных на начало (начальные деформации) и конец испытаний (конечные деформации), в зависимости от уровня напряжений. Сплошными линиями изображены зависимости начальных деформаций от напряжений, а прерывистыми – конечных, то есть полных (с учетом ползучести) деформаций образцов.

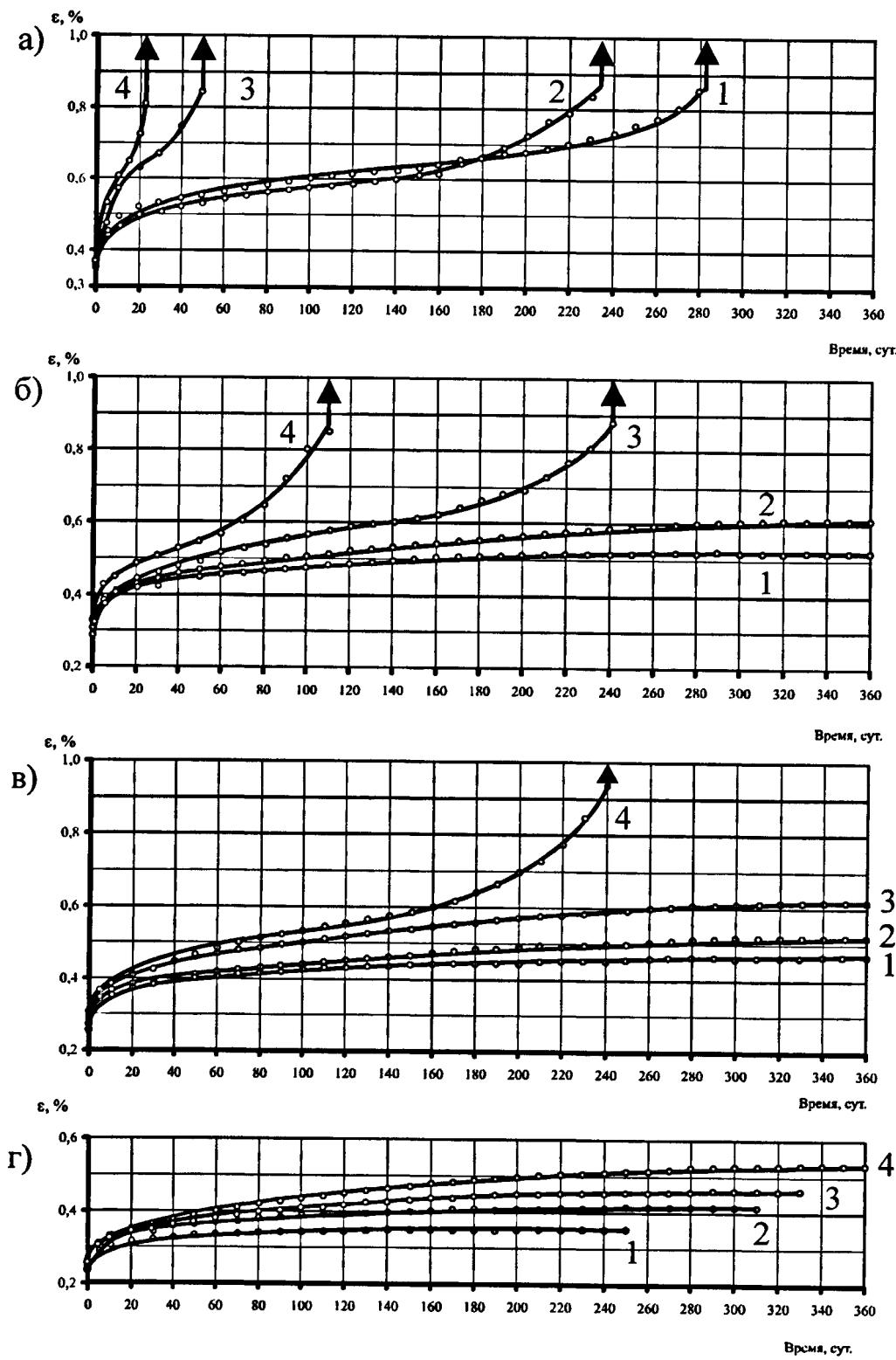


Рис. 4.4. Характер кривых ползучести каутона при различных уровнях загружения: а)  $0,8\sigma_{pc}$ , б)  $0,75\sigma_{pc}$ , в)  $0,7\sigma_{pc}$ , г)  $0,6\sigma_{pc}$ ; в различных средах: 1 – в нормальных условиях, по данным [14], 2 – в воде, 3 – в 30 %-ном растворе серной кислоты, 4 – в 10 %- растворе едкого натра.

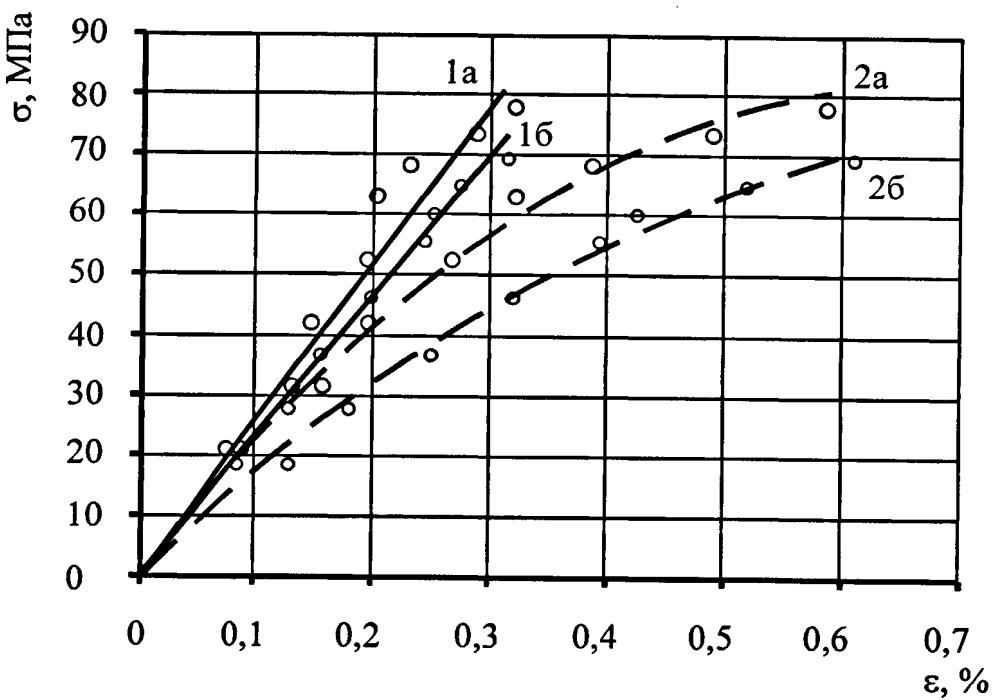


Рис. 4.5. Зависимость начальных (а) и конечных (б) деформаций каутона при ползучести на сжатие: 1 – в нормальных условиях, по данным [14], 2 – в воде.

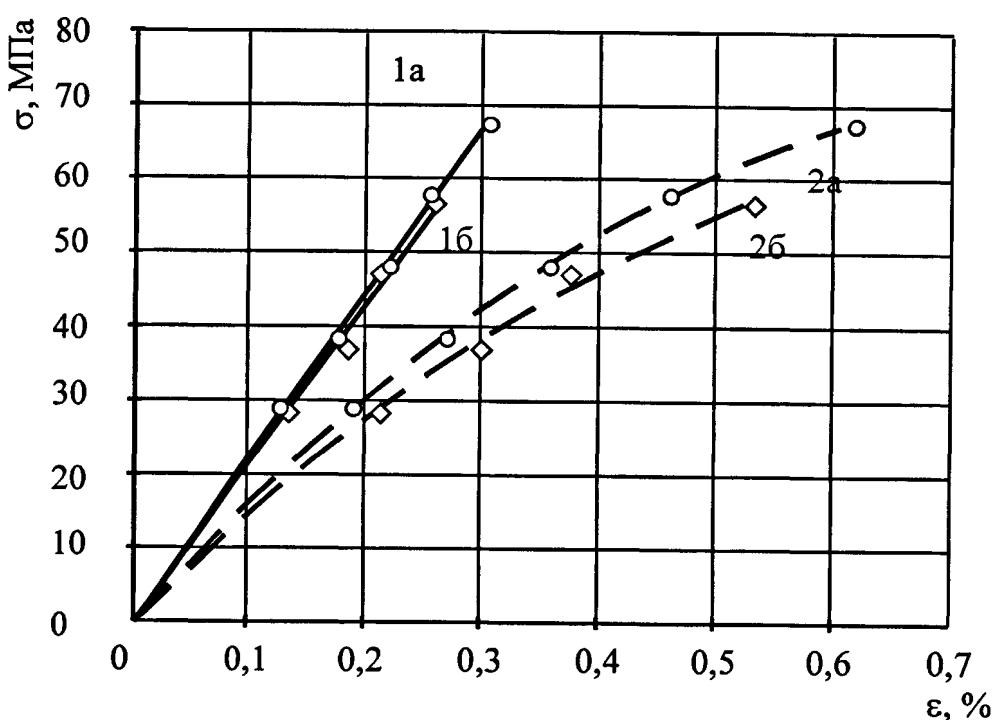


Рис. 4.6. Зависимость начальных (а) и конечных (б) деформаций каутона при ползучести на сжатие: 1 – в 30 %-ном растворе серной кислоты, 2 – в 10 %-ном растворе едкого натра

Из рис. 4.5, 4.6 видно, что зависимости начальных деформаций от напряжений имеют линейный характер, что подтверждается зависимостью « $\sigma$ - $\epsilon$ » при кратковременном воздействии нагрузки на образцы [93], которая имеет криволинейный участок лишь в конце загружения. Зависимости полных деформаций от напряжений имеют криволинейный характер, т.е. деформации ползучести нелинейно зависят от уровня нагрузки. Это обусловлено тем, что деформации ползучести характеризуются высокоэластическим деформированием. Криволинейный характер зависимости полных деформаций от напряжений позволяет сделать вывод, что каутон при ползучести, как в нормальных условиях, так и в агрессивных средах, изменяет механические характеристики как в количественном и в качественном отношении.

При ползучести каутона в агрессивных средах начальные деформации практически одинаковы (рис. 4.5, 4.6). Имеющиеся расхождения можно отнести на ошибки эксперимента и различия между физико-механическими характеристиками различных серий образцов. Деформации ползучести в агрессивных средах при одинаковом уровне загружения больше, чем при действии только длительной сжимающей нагрузки. Причем эти деформации тем выше, чем агрессивнее среда. Увеличение деформаций происходит за счет того, что при действии агрессивных сред изменяется структура и реологические свойства каутона, т.е. происходит увеличение его деформативности.

Зависимость полных деформаций от начального напряжения может быть описана уравнением [99]:

$$\epsilon = \frac{\sigma_0}{E} (1 + \varphi_t), \quad (4.1)$$

где  $\varphi_t = \epsilon_n / \epsilon_0$  – характеристика ползучести,  $\epsilon_n$  – деформации ползучести,  $\epsilon_0$  – начальные деформации.

Характеристика ползучести для каждого уровня нагружения выражается непосредственно из проведенного опыта и изменяется для каждого образца. Значение полных деформаций ползучести образцов каутона в нормальных ус-

ловиях [13] и воде, определенные экспериментально и вычисленные по формуле (4.1), представлены в табл. 4.1, 4.2, для 30 %-ного раствора серной кислоты и в 10 %-ного раствора едкого натрия в табл. 4.3, 4.4. Как видно из табл. 4.1...4.4, выражение (4.1) с достаточной точностью описывает полные деформации ползучести, имеющие затухающий характер. Преимуществом такого способа определения полных деформаций является его простота и минимальное количество контролируемых характеристик. Однако, характеристика ползучести, определенная по результатам эксперимента, не всегда может с достаточной точностью описывать поведение материала в условиях, отличающихся от принятого режима испытаний, требует проведение дополнительных исследований для получения длительных физико-механических характеристик.

На рис. 4.7 представлены кривые длительного сопротивления образцов каутона при сжатии в различных агрессивных средах, которые строились в осях « $\sigma/\sigma_{\text{пч}}$  – время». Положение асимптоты кривой длительного сопротивления показывает значение предела длительного сопротивления каутона при сжатии.

При совместном действии длительной нагрузки и воды, коэффициент длительности составил  $k_{\text{дл}}=0,77$ , для 30 %-ного раствора серной кислоты –  $k_{\text{дл}}=0,71$ , для 10 %-ного раствора едкого натрия  $k_{\text{дл}}=0,65$ . Вычисленное подобным образом значение коэффициента длительности для образцов, подверженных действию перечисленных агрессивных сред, показывает, что каутон имеет высокий уровень длительной прочности не только при нормальных условиях, но и при постоянном воздействии на него агрессивных сред.

Уточнить значение коэффициента длительности  $k_{\text{дл}}$  можно по так называемой рабочей структурной диаграмме каутона при сжатии [51, 52].

По кривым ползучести образцов получены структурные диаграммы, представленные на рис. 4.8...4.11, которые показывают пределы длительной прочности частиц материала, площади поперечного сечения которых, приведенные к среднему модулю упругости, располагаются на оси абсцисс нарастающим итогом.

Таблица 4.1

Полные длительные деформации образцов каутона  
в нормальных условиях, по данным [14]

Уровень нагрузки $\sigma_0$ , МПа	Начальные деформации $\epsilon_0$ , %	Деформации ползучести $\epsilon_{\pi}$ , %	$\frac{\sigma_0}{E}$	Характеристика ползучести $\varphi_t$	Полные деформации $\epsilon$ , %	Полные деформации $\epsilon_{\text{эксп}}$ , %
31,5	0,132	0,026	0,0013	0,197	0,151	0,158
42	0,148	0,048	0,0017	0,324	0,222	0,196
52,5	0,195	0,073	0,0021	0,374	0,289	0,268
63	0,240	0,087	0,0025	0,363	0,343	0,327
73,5	0,288	0,212	0,0029	0,736	0,510	0,500
78	0,321	0,260	0,0031	0,810	0,565	0,581

Таблица 4.2

Полные длительные деформации образцов каутона в воде

Уровень нагрузки $\sigma_0$ , МПа	Начальные деформации $\epsilon_0$ , %	Деформации ползучести $\epsilon_{\pi}$ , %	$\frac{\sigma_0}{E}$	Характеристика ползучести $\varphi_t$	Полные деформации $\epsilon$ , %	Полные деформации $\epsilon_{\text{эксп}}$ , %
27,7	0,13	0,045	0,0012	0,34615	0,162	0,175
36,9	0,173	0,077	0,0016	0,44509	0,232	0,25
46,2	0,198	0,122	0,00201	0,61616	0,325	0,32
55,5	0,219	0,161	0,00241	0,73516	0,419	0,38
64,7	0,275	0,244	0,00281	0,88727	0,531	0,519
69,3	0,315	0,294	0,00301	0,93333	0,583	0,609

Таблица 4.3

Полные длительные деформации образцов каутона  
в 30 %-ном растворе серной кислоты

Уровень нагрузки $\sigma_0$ , МПа	Начальные деформации $\epsilon_0$ , %	Деформации ползучести $\epsilon_{\pi}$ , %	$\frac{\sigma_0}{E}$	Характеристика ползучести $\varphi_t$	Полные деформации $\epsilon$ , %	Полные деформации $\epsilon_{\text{экс}}$ , %
28,92	0,127	0,061	0,0013	0,4803	0,188	0,188
38,56	0,176	0,092	0,0017	0,5227	0,258	0,268
48,2	0,219	0,138	0,0021	0,6301	0,345	0,357
57,84	0,254	0,206	0,0025	0,8110	0,460	0,46
67,48	0,305	0,312	0,0030	1,0230	0,599	0,617

Таблица 4.4

Полные длительные деформации образцов каутона  
в 10 %-ном растворе едкого натрия

Уровень нагрузки $\sigma_0$ , МПа	Начальные деформации $\epsilon_0$ , %	Деформации ползучести $\epsilon_{\pi}$ , %	$\frac{\sigma_0}{E}$	Характеристика ползучести $\varphi_t$	Полные деформации $\epsilon$ , %	Полные деформации $\epsilon_{\text{экс}}$ , %
28,29	0,135	0,078	0,0014	0,578	0,213	0,213
37,72	0,184	0,115	0,0018	0,625	0,293	0,299
47,15	0,212	0,163	0,0023	0,769	0,398	0,375
56,58	0,259	0,274	0,0027	1,058	0,556	0,533

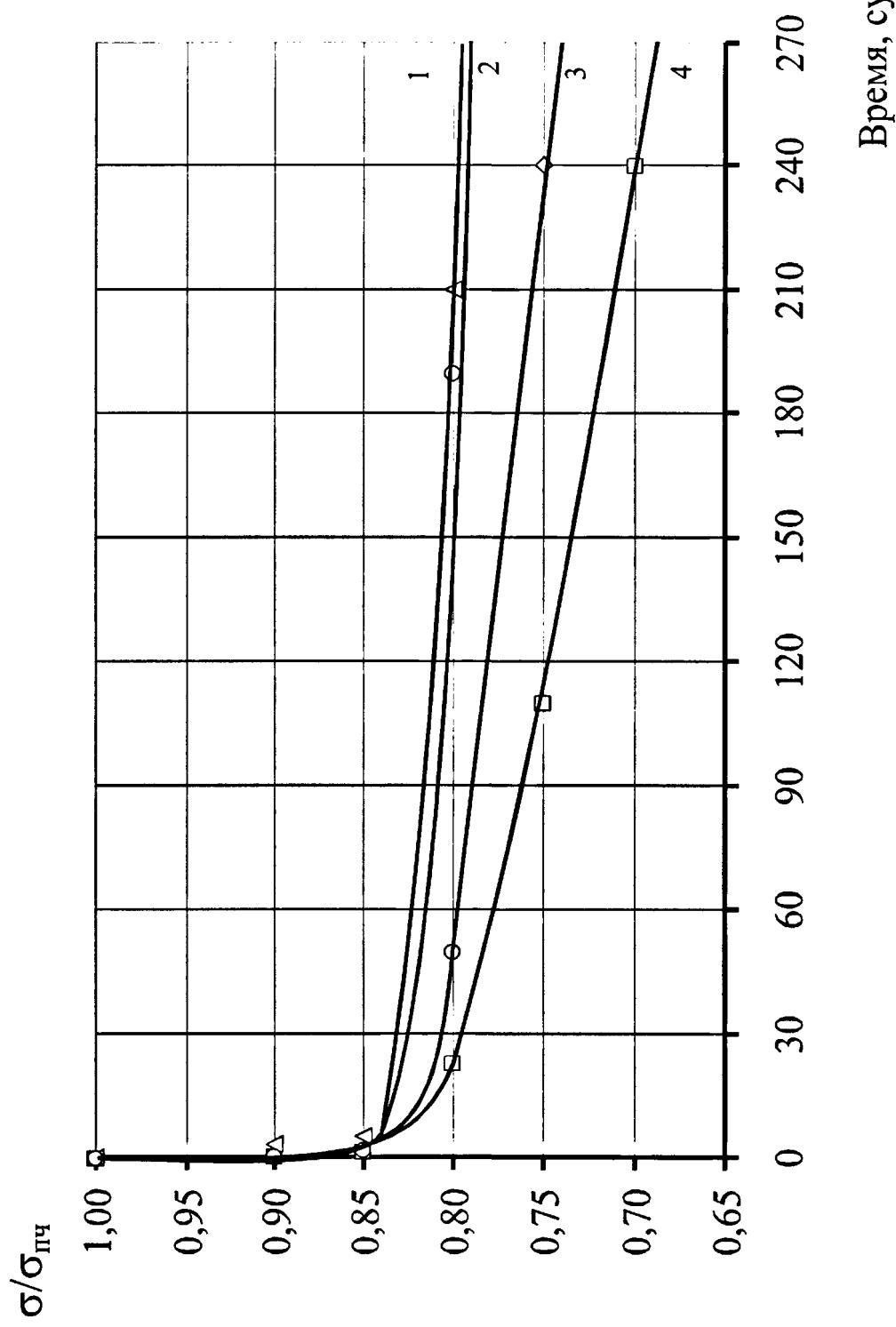


Рис. 4.7. Кривые длительного сопротивления образцов каутона при ползучести на сжатие: 1 – в нормальных условиях, по данным [14], 2 – в воде, 3 – в 30 %-ном растворе серной кислоты, 4 – в 10 %-ном растворе едкого натрия

Чтобы построить структурную диаграмму, необходимо по оси абсцисс отложить квадратные корни из деформаций ползучести, а по оси ординат – полные деформации.

Из графиков (рис. 4.8...4.11) видно, что структурные диаграммы не проходят через нуль, а отсекают на оси ординат некоторый отрезок  $C$ , это указывает на наличие в структуре каутона частиц, не имеющих длительной прочности,  $c=0,147$  и  $c=0,122$  для 10 %-ного раствора едкого натрия и 30 %-ного раствора серной кислоты. Следует отметить, что эти значения гораздо больше, чем в воде –  $c=0,08$  и в нормальных условиях –  $c=0,06$  [93]. Относительно большая величина отрезка находится в тесной связи с увеличением вязкой фазы. Очевидно, что ее увеличение происходит вследствие проникновения агрессивных сред в поры и другие поверхностные дефекты материала. Увеличение вязкой фазы происходит также вследствие влияния агрессивных жидкостей на структуру и реологические свойства каутона, снижая до определенного предела их прочностные и деформационные характеристики.

Важной характеристикой процесса ползучести является предельная упругая деформация вычисляемая по формуле:

$$\varepsilon_{\text{пр}} = \sigma_{\text{пч}} / E \quad (4.2)$$

На рис. 4.8...4.11 предельные упругие деформации отображены прямой АВ, которые составили: в нормальных условиях [93]  $\varepsilon_{\text{пр}} = 0,4$ , для воды  $\varepsilon_{\text{пр}} = 0,38$ , для 10 %-ного раствора едкого натрия  $\varepsilon_{\text{пр}} = 0,42$ , для 30 %-ного раствора серной кислоты –  $\varepsilon_{\text{пр}} = 0,4$ .

Отношение площади dDQP диаграммы к площади OABQ равно коэффициенту длительности [51]. Для образцов, выдержавшихся под нагрузкой в нормальных условиях, коэффициент длительного сопротивления, определенный по рабочей структурной диаграмме рис. 4.8, составил:

$$k_{\text{дл}} = \frac{0,5 \cdot (0,663 - 0,06)(0,6 - 0,09) + (0,6 - 0,09) \cdot 0,06}{0,4 \cdot 0,6} = 0,77.$$

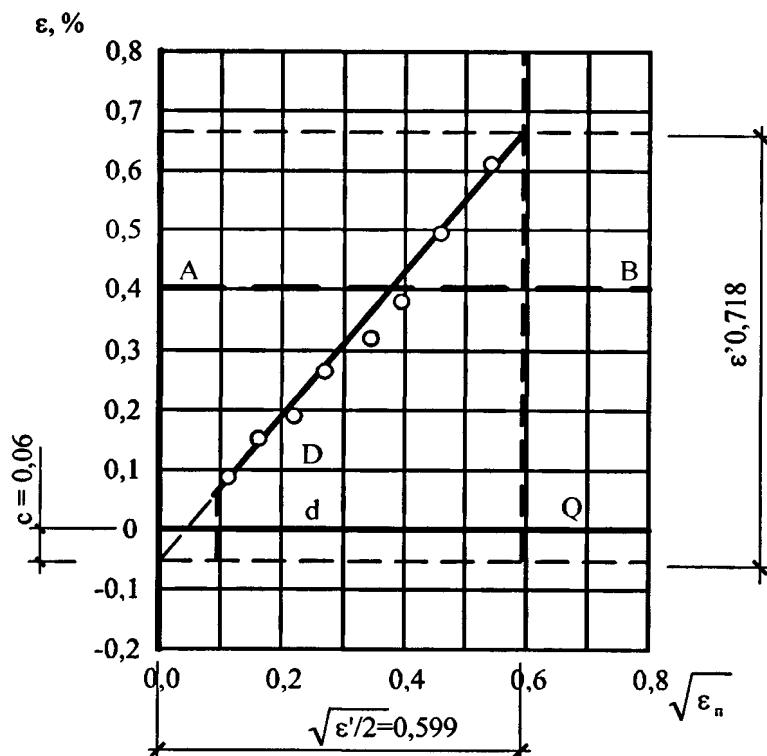


Рис. 4.8. Рабочая структурная диаграмма каутона при сжатии, по данным [93]

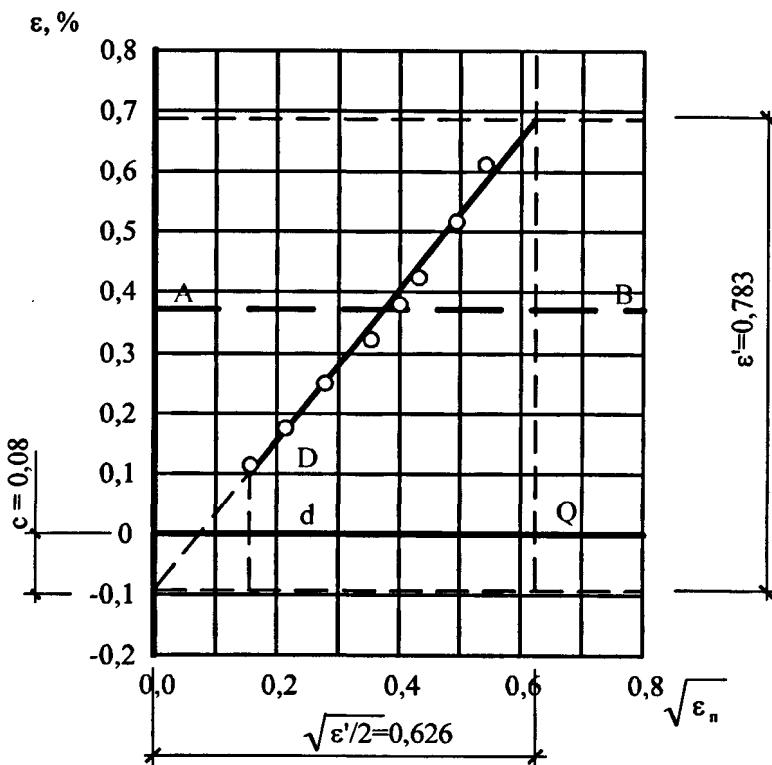


Рис. 4.9. Рабочая структурная диаграмма каутона при сжатии в воде

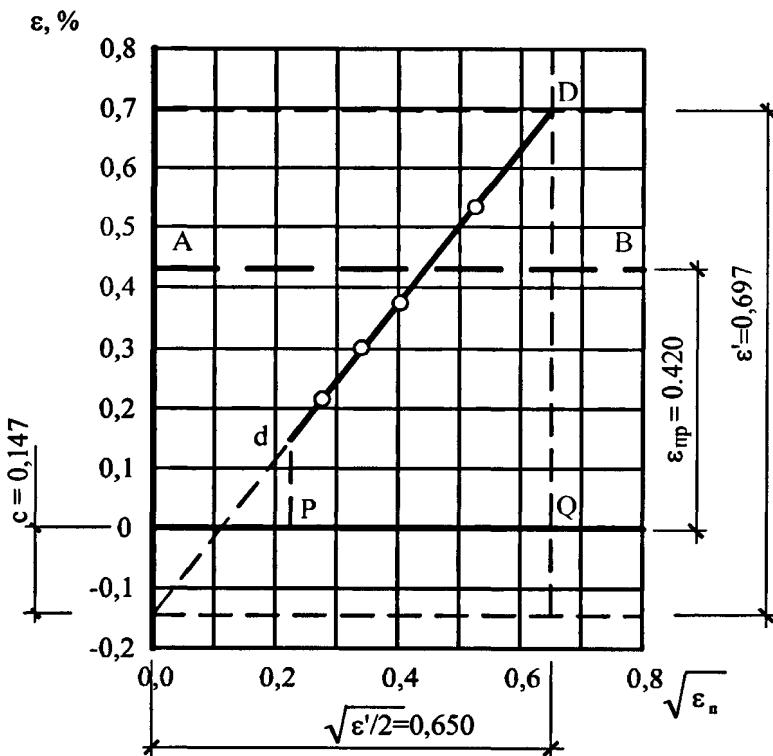


Рис. 4.10. Рабочая структурная диаграмма каутона при сжатии в 10 %-ном растворе едкого натрия

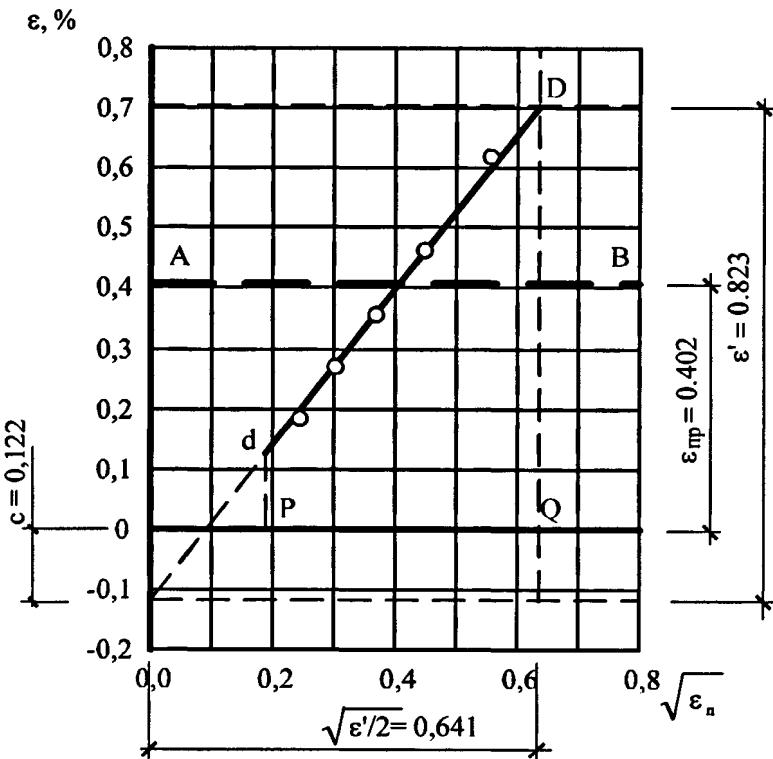


Рис. 4.11. Рабочая структурная диаграмма каутона при сжатии в 30 %-ном растворе серной кислоты

Для образцов, выдерживавшихся под нагрузкой в воде, коэффициент длительного сопротивления, определенный по рабочей структурной диаграмме рис. 4.9, составил:

$$k_{\text{дл}} = \frac{0,5 \cdot (0,686 - 0,08)(0,626 - 0,155) + (0,626 - 0,155) \cdot 0,08}{0,380 \cdot 0,626} = 0,76.$$

Для образцов – в 30 %-ном растворе серной кислоты, коэффициент длительного сопротивления равен:

$$\cdot k_{\text{дл}} = \frac{0,5 \cdot (0,701 - 0,122)(0,641 - 0,191) + (0,641 - 0,191) \cdot 0,122}{0,402 \cdot 0,641} = 0,71$$

Для образцов – в 10 %-ном растворе едкого натрия, коэффициент длительного сопротивления равен:

$$\cdot k_{\text{дл}} = \frac{0,5 \cdot (0,697 - 0,147)(0,65 - 0,226) + (0,65 - 0,226) \cdot 0,147}{0,42 \cdot 0,65} = 0,66$$

Вычисленные подобным образом значения коэффициентов длительности практически совпадают с аналогичными значениями, полученными экспериментально для этих же образцов по кривой длительного сопротивления рис. 4.7.

Проведенные исследования позволяют получить физико-механические характеристики каутона с учетом длительного действия нагрузки и агрессивной среды. Значение прочности и модуля деформаций для данных серий образцов, вычисленные с учетом коэффициента длительности каутона при сжатии в воде  $R_{\text{дл}} = 72,6$  МПа,  $E_{\text{дл}} = 17600$  МПа, при сжатии в 10 %-ном растворе едкого натрия оказались соответственно равны  $R_{\text{дл}} = 62,2$  МПа,  $E_{\text{дл}} = 15000$  МПа, при сжатии в 30 %-ном растворе серной кислоты –  $R_{\text{дл}} = 69,4$  МПа,  $E_{\text{дл}} = 17000$  МПа

Коэффициент длительного сопротивления каутона при сжатии в агрессивных средах можно вычислить по формуле:

$$K_{\text{дл}}^{\text{ср}} = K_{\text{дл}}^{\text{н.у.}} \cdot K_{\text{xc}}^{\text{ср}} \cdot K_{\text{сэ}}^{\text{ср}}, \quad (4.3)$$

где  $K_{\text{дл}}^{\text{ср}}$  – коэффициент длительности в агрессивной среде;  $K_{\text{дл}}^{\text{н.у.}}$  – коэф-

фициент длительности в нормальных условиях;  $K_{xc}^{cp}$  – коэффициент химической стойкости в агрессивной среде;  $K_{c3}^{cp}$  – коэффициент, учитывающий синергетический эффект при действии агрессивных сред, и, определяемый экспериментально.

В результате эксперимента были вычислены коэффициенты синергетического эффекта для воды  $K_{c3}^{H_2O} = 0,76 / (0,77 \cdot 0,99) = 0,997$ , для 10 %-ного раствора едкого натрия  $K_{c3}^{NaOH} = 0,66 / (0,77 \cdot 0,87) = 0,985$ , для 30 %-ного раствора серной кислоты  $K_{c3}^{H_2SO_4} = 0,71 / (0,77 \cdot 0,92) = 1,002$ . Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что в данных агрессивных средах процесс ползучести происходит без синергетического эффекта взаимодействия среды и нагрузки.

По результатам проведенных исследований видно, что каутон не утрачивает своих конструкционных свойств в условиях совместного действия длительно сжимающих нагрузок и агрессивных сред. Тем не менее, полученные данные необходимо учитывать при проектировании конструкции, испытывающей длительное действие нагрузки при одновременном воздействии агрессивных сред.

В работе [14] были получены основные характеристики каутона при сжатии:  $R_n = 98,5$  МПа,  $R = 94,8$  МПа,  $K_{dl} = K_{dl}^{H.U.} = 0,77$ , исходя из этих данных, а также из данных, полученных в этой работе о химической стойкости каутона в различных агрессивных средах (раздел 2) были определены нормативные и расчетные сопротивления каутона, вычисленные с учетом коэффициента длительности каутона при сжатии в агрессивных средах, которые представлены в таблице 4.5

Таблица 4.5.

Нормативное ( $R_n$ ) и расчетное ( $R$ ) сопротивления каутона при сжатии в различных агрессивных средах с учетом коэффициента длительности

Наименование среды	$K_{xc}$	$K_{ср\_дл}^{ср}$	$R_n$ , МПа	$R$ , МПа
Нормальные условия	1,00	0,78	76,8	73,9
Вода	0,99	0,77	75,8	73,0
30 %-ный раствор серной кислоты	0,95	0,74	72,9	70,2
70 %-ный раствор серной кислоты	0,92	0,72	70,9	68,3
5 %-ный раствор фосфорной кислоты	0,94	0,73	71,9	69,2
3 %-ный раствор азотной кислоты	0,80	0,62	61,1	58,8
5 %-ный раствор соляной кислоты	0,81	0,63	62,1	59,7
36 %-ный раствор соляной кислоты	0,69	0,54	53,2	51,2
5 %-ный раствор уксусной кислоты	0,92	0,72	70,9	68,3
10 %-ный раствор молочной кислоты	0,95	0,74	72,9	70,2
10 %-ный раствор лимонной кислоты	0,87	0,68	67,0	64,5
25 %-ный раствор аммиака	0,82	0,64	63,0	60,7
10 %-ный раствор едкого натрия	0,87	0,66	65,0	62,6
10 %-ный раствор едкого калия	0,96	0,75	73,9	71,1
30 %-ный раствор медного купороса	0,81	0,63	68,0	65,4
Насыщенный раствор хлорида натрия	0,96	0,75	68,0	65,4
Дизельное топливо	0,88	0,69	62,1	59,7
Ацетон	0,88	0,69	73,9	71,1

#### **4.2. Исследование влияния повышенных и пониженных температур на прочность и деформативность каутона**

Нередко строительные конструкции во время эксплуатации испытывают действие повышенных и пониженных температур, которые можно отнести к одному из видов агрессивных сред. При этом свойства материалов, из которых изготавливаются эти конструкции под воздействием температуры могут существенно изменяться как в лучшую, так и в худшую сторону. Очевидно, что эти изменения необходимо учитывать при проектировании строительных конструкций, эксплуатирующихся в условиях повышенных и пониженных температурах. В связи с этим нами были проведены исследования деформационно-прочностных свойств каутона при воздействии на него пониженных (-75 °C, -60 °C, -40 °C, -20 °C, -10 °C, 0 °C) и повышенных (+40 °C, +60 °C, +80 °C) температур. Исследования проводили на образцах размером 4x4x16 см. При определении приизменной прочности и модуля упругости каутона при нагреве и охлаждении каждая серия состояла из шести образцов, из которых по трем определяли приизменную прочность и модуль упругости каутона при требуемой температуре нагрева или охлаждения, а по другим трем образцах – приизменную прочность и модуль упругости при комнатной температуре +20 °C.

Перед испытаниями на образцы устанавливали крепления для индикаторов. Затем образцы помещали в специальные камеры, способные создавать и поддерживать в течение определенного времени требуемую температуру. Образцы-призмы охлаждали или нагревали до определенной температуры по заданному режиму, а затем выдерживали в течение 4 часов при конечной температуре. После этого образцы помещали в термос-контейнер (7), устанавливали индикаторы часового типа (4), для чего в термос-контейнере были предусмотрены отверстия для выносных удлинителей (9), которые строго фиксировали базу замера деформаций и обеспечивали измерение деформаций каутона в нагретом и охлажденном состоянии (рис. 4.12).

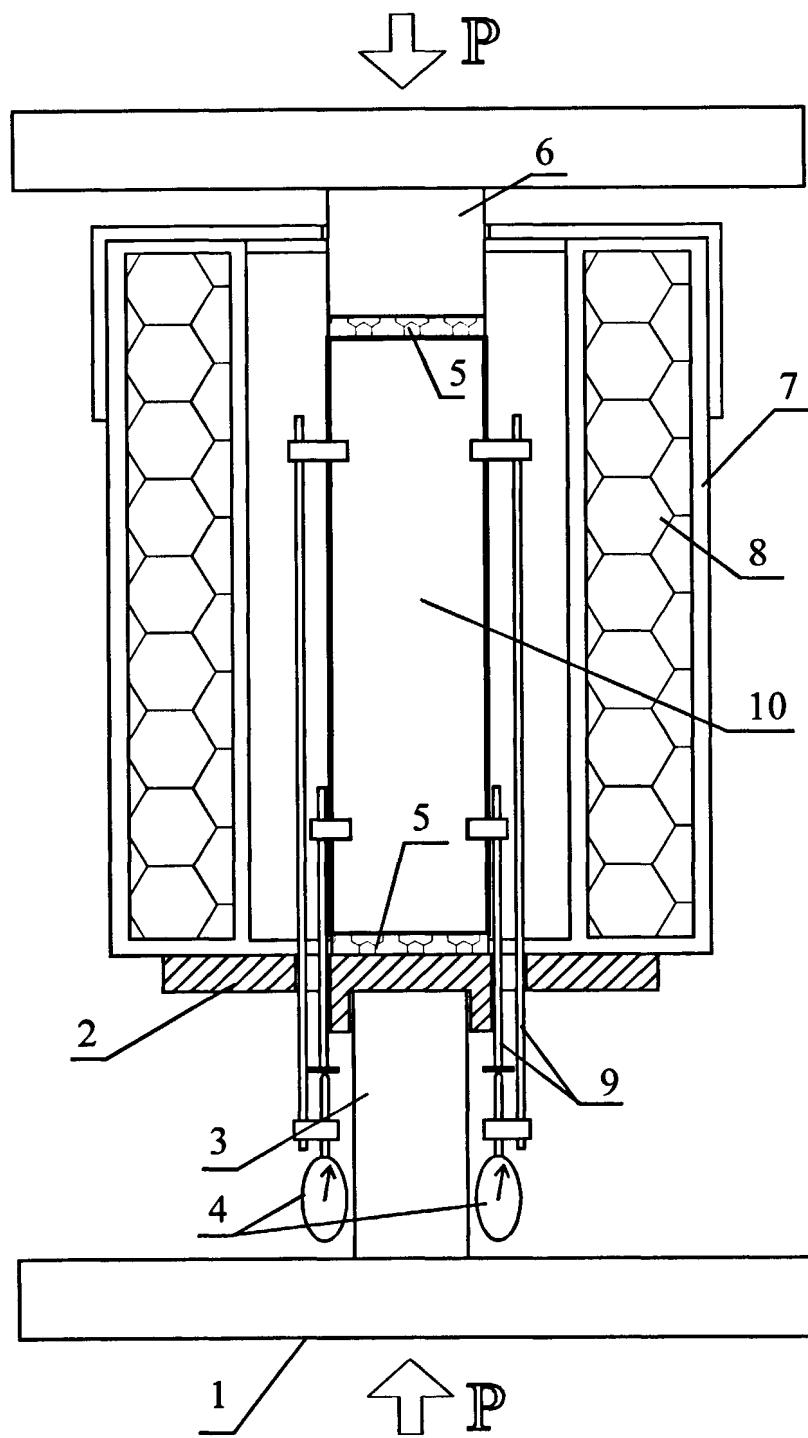


Рис. 4.12. Схема испытания образцов в нагретом и охлажденном состоянии: 1 – опорная плита, 3 – съемная опорная плита столика с приваренным оголовником (2), 4 – индикаторы часового типа, 5 – теплоизоляция (асбестовый картон), 6 – плита вставка (верхний оголовник), 7 – термос-контейнер, 8 – теплоизоляция из ваты, 9 – выносные удлинители, 10 — образец.

Для испытания образцов-призм (рис. 4.12) в нагретом и охлажденном состоянии между оголовниками (3, 6) и торцами образца прокладывали теплоизоляцию из асбестового картона толщиной 6 мм (5).

Нагружение образцов производили ступенями по 0,1 от  $\sigma_{\text{пч}}$  при выдержке нагрузки на каждой ступени 15 мин. Согласно [ГОСТ 24452-80] изменение температуры за время испытаний не превышало  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ . При испытании охлажденных образцов температура повышалась максимум на  $4^{\circ}\text{C}$ , а при нагреве – снижалась на  $8^{\circ}\text{C}$ .

После определения модуля упругости каутона при нагреве и охлаждении определяли коэффициент  $\beta$ , учитывающий снижение модуля упругости каутона в результате температурного воздействия по формуле:

$$\beta = \bar{E}_t / \bar{E}, \quad (4.5)$$

где  $\bar{E}_t$  – средний модуль упругости каутона при нагреве или охлаждении,  $\bar{E}$  – средний модуль упругости каутона при нормальных условиях эксплуатации ( $+20^{\circ}\text{C}$ ).

Коэффициент снижения призменной прочности каутона при нагреве или охлаждении определяли по формуле:

$$m_{\sigma t} = \bar{R}_{\text{прт}} / \bar{R}_{\text{пр}}, \quad (4.6)$$

где  $\bar{R}_{\text{прт}}$  – средняя призменная прочность каутона при нагреве или охлаждении,  $\bar{R}_{\text{пр}}$  – средняя призменная прочность каутона при нормальных условиях эксплуатации ( $+20^{\circ}\text{C}$ ).

По результатам испытаний определяли предельную деформативность образцов и вычисляли коэффициент изменения предельных деформаций по формуле:

$$\alpha = \bar{\varepsilon}_{\text{прт}} / \bar{\varepsilon}_{\text{пр}}, \quad (4.7)$$

где  $\bar{\varepsilon}_{\text{прт}}$  – средняя предельная деформация каутона при нагреве или охлаждении,  $\bar{\varepsilon}_{\text{пр}}$  – средняя предельная деформация каутона при нормальных условиях эксплуатации ( $+20^{\circ}\text{C}$ ).

Результаты эксперимента представлены в табл. 4.6, 4.7 и графически отображены на рис. 4.13, 4.14 в виде зависимостей изменения коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $t_{st}$  от температуры окружающей среды.

Из анализа полученных данных видно, что при понижении температуры до  $-75^{\circ}\text{C}$ , предельные относительные деформации каутона уменьшаются на 14 %, а прочность при сжатии и модуль упругости напротив увеличиваются на 19 и 35 %% соответственно, при этом увеличение модуля упругости происходит более интенсивно, чем увеличение прочности.

Кроме этого, можно отметить практически линейную зависимость предельных относительных деформаций каутона при сжатии от действия пониженных температур, причем численное изменение предельных относительных деформаций происходит в незначительном интервале, не превышающем 15 %.

Каутон в своей микроструктуре имеет упругую, упругопластическую и вязкую фазы. При этом количество вязкой фазы меньше по сравнению с другими фазами, поэтому на деформативность каутона под нагрузкой как длительной, так и кратковременной в большей мере оказывают влияние упругие и упругопластические деформации.

Повышение прочностных характеристик и модуля упругости каутона при сжатии, а также снижение предельных относительных деформаций при понижении температуры можно объяснить, по нашему мнению, тем, что происходит увеличение вязкости вязкой фазы, а часть упругопластической фазы переходит в упругую. Таким образом, меняется соотношение между упругой и упругопластической фазами, количество упругопластической фазы уменьшается, а количество упругой – увеличивается, что делает композит более хрупким и оказывает влияние на деформационно-прочностные характеристики каутона [17].

Проведенные исследования показывают, что действие отрицательных температур на деформационно-прочностные характеристики каутона оказывается положительным.

Таблица 4.6

Характеристики каутона  
при пониженных температурах

Характеристики	Температура $t, ^\circ\text{C}$						
	-75	-60	-40	-20	-10	0	20
$\bar{R}_{\text{пpt}}, \text{МПа}$	123,5	121,4	116,2	111,0	106,5	104,4	103,8
$m_{\sigma t}$	1,19	1,17	1,12	1,07	1,03	1,01	1,00
$\bar{E}_t, \text{МПа}$	30100	29250	25650	24350	23550	22600	22300
$\beta$	1,35	1,31	1,15	1,09	1,06	1,01	1,00
$\bar{\epsilon}_{\text{пpt}}, \%$	0,0074	0,0076	0,0077	0,0079	0,0081	0,0085	0,0086
$\alpha$	0,86	0,88	0,90	0,92	0,94	0,99	1,00

Таблица 4.7

Характеристики каутона  
при повышенных температурах

Характеристики	Температура $t, ^\circ\text{C}$			
	+20	+40	+60	+80
$\bar{R}_{\text{пpt}}, \text{МПа}$	103,8	91,7	82,5	64,1
$m_{\sigma t}$	1,00	0,88	0,80	0,62
$\bar{E}_t, \text{МПа}$	22300	21900	19600	11650
$\beta$	1,00	0,98	0,88	0,50
$\bar{\epsilon}_{\text{пpt}}, \%$	0,0086	0,0093	0,0114	0,0212
$\alpha$	1,00	1,09	1,33	2,47

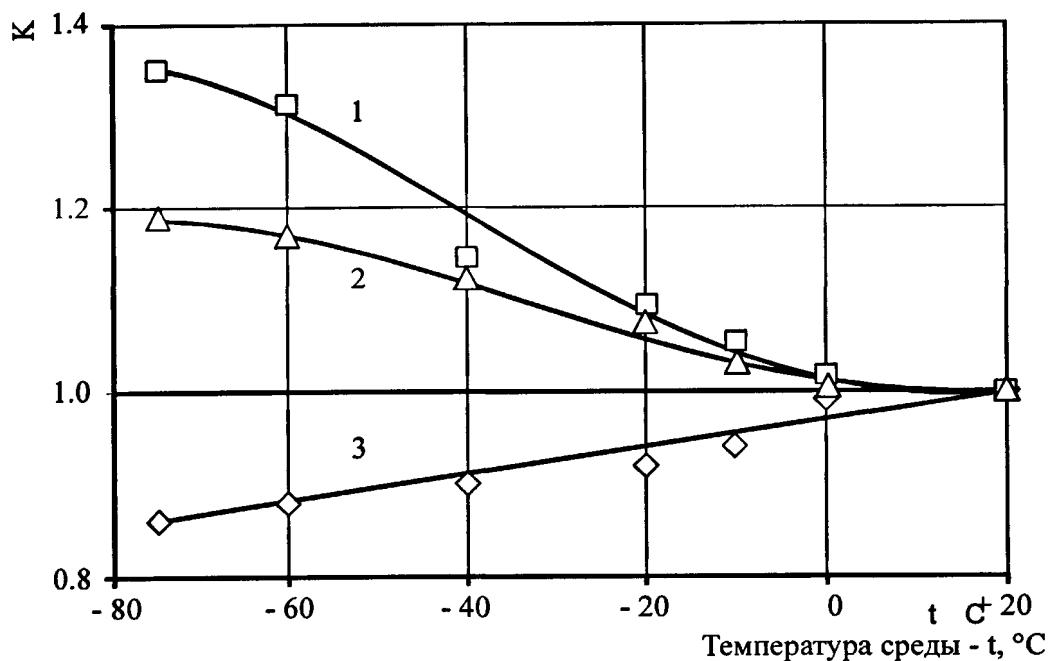


Рис 4.13. Зависимость коэффициентов изменения: 1 – модуля упругости —  $\beta$ , 2 – призменной прочности —  $m_{\sigma t}$ , 3 – предельных деформаций —  $\alpha$ , при действии пониженных температурах.

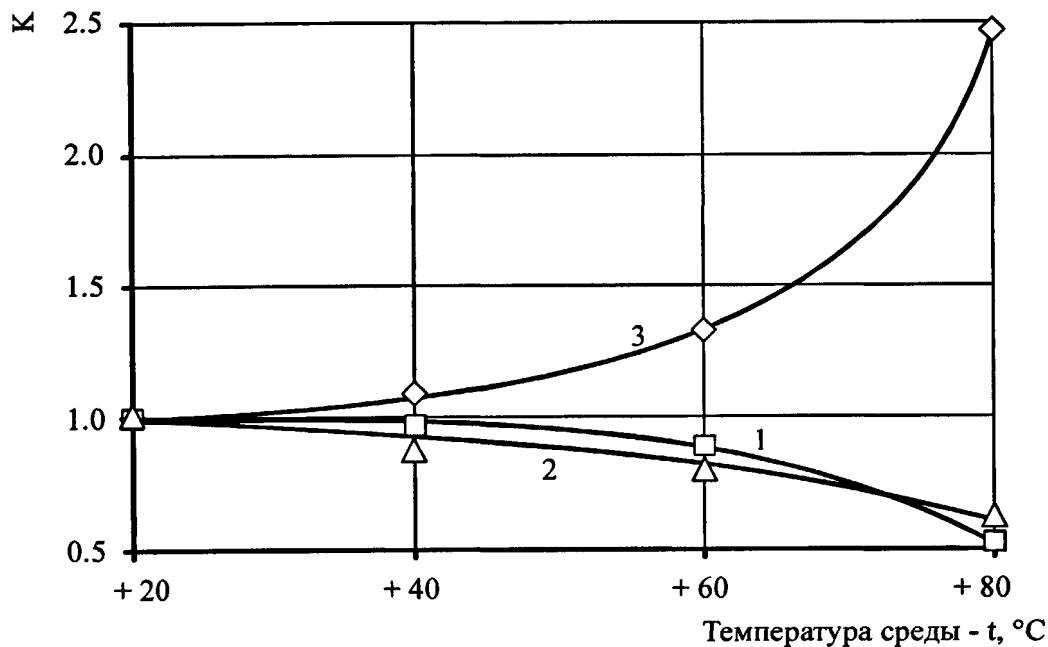


Рис 4.14. Зависимость коэффициентов изменения: 1 – модуля упругости —  $\beta$ , 2 – призменной прочности —  $m_{\sigma t}$ , 3 – предельных деформаций —  $\alpha$ , при действии повышенных температур.

При эксплуатации изделий и конструкций, выполненные из каутона, в условиях пониженных температур можно говорить об упрочнении композита, которое положительно сказывается на его несущей способности, и снижении деформативности, что приводит к уменьшению прогибов и перемещений.

Как видно из рис.4.14, действие повышенных температур незначительно сказывается в интервале температур от +20°C до +50 °C, в дальнейшем при повышении температуры деформации начинают значительно возрастать, а прочность при сжатии и модуль упругости – убывать. При температуре выше +65 °C эти изменения начинают носить экстремальный характер. При температуре +80 °C предельная деформативность выросла в 2,5 раза, прочность при сжатии снизилась на 40 %, а модуль упругости уменьшился на 50 %.

Увеличение деформативности, снижение прочности и модуля упругости при нагреве, на наш взгляд, происходит за счет развития в упругопластической фазе высокоэластических и вязких деформаций, которые сильно зависят от температуры. При повышении температуры часть упругопластической фазы переходит в вязкую – происходит увеличение высокоэластических и образование вязких деформаций. Установлено, что эти деформации носят обратимый характер, т.е. при снижении температуры происходит обратный процесс. Эффект действия температуры на каутон зависит от ее величины и длительности воздействия. Кратковременный нагрев вызывает обратимое ослабление структуры материала в результате температурной пластификации связующего и связей в контакте фаз, по причине чего наблюдается снижение прочности и модуля деформаций, и увеличение деформативности (рис.4.14).

Проведенные исследования свойств каутона при повышенных температурах показывают, что повышенные температуры существенно влияют на свойства каутона. Это влияние при расчете конструкций необходимо учитывать при помощи полученных коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $m_{\sigma t}$ .

### 4.3. Стойкость каутона в условиях совместного длительного воздействия температуры и агрессивной среды

Ранее проведенные исследования химической стойкости каутона (раздел 2) осуществляли только при комнатной температуре ( $+20^{\circ}\text{C}$ ), поэтому научный и практический интерес вызывает вопрос изучения химической стойкости этого материала при температурах, выше  $+20^{\circ}\text{C}$ . К тому же исследования стойкости каутона при повышенных температурах позволяют более детально наблюдать процессы деструкции, вызванные действием агрессивных сред.

Совместное влияние температуры и агрессивной среды на каутон определяли путем испытания образцов-призм размером  $4 \times 4 \times 16$  см. В качестве агрессивных сред были выбраны: вода, 10 %-ный раствор едкого натрия и 30 %-ный раствор серной кислоты. Испытания проводили при  $+40^{\circ}\text{C}$  и  $+60^{\circ}\text{C}$ . Продолжительность выдерживания образцов в среде принята равной 90 суток при промежуточных сроках 15, 30, 45, и 60 суток. Перед погружением в среды образцы измеряли и взвешивали. После определенного периода всестороннего воздействия на них агрессивного реагента, образцы вынимали из эксикаторов [31], сушили фильтровальной бумагой и после охлаждения до  $+20^{\circ}\text{C}$  испытывали на сжатие. Образцы нагружали непрерывно и равномерно со скоростью 60 МПа/мин до момента разрушения.

В результате эксперимента были определены: изменение массы образцов и их приизменная прочность при сжатии. Результаты эксперимента представлены в табл. 4.8 и графически отображены на рис. 4.15...4.17 в виде зависимостей изменения во времени массопоглощения и коэффициента химической стойкости.

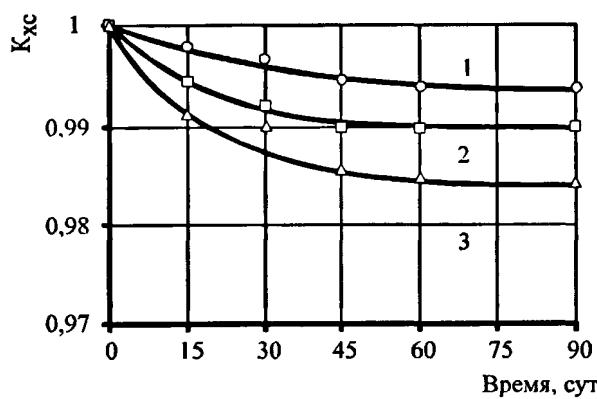
Как видно из рис 4.15...4.17 и табл. 4.8, с возрастанием температуры среды увеличивается массопоглощение и снижается коэффициент химической стойкости  $K_{xc}$ . По истечении 90 сут. массопоглощение каутоновых образцов в воде увеличилось по сравнению с показателями, полученными при комнатной температуре на 0,019 и 0,031 %, соответственно при температуре

Таблица 4.8

Массопоглощение и стойкость каутона при действии агрессивных сред  
и различной температуре окружающей среды

Наименование среды	t, °C	Показа- тели	Время экспонирования, сут.					
			0	15	30	45	60	90
Вода	+20	Δ m, %	0	0,009	0,014	0,024	0,030	0,040
		K <sub>xc</sub>	1	0,998	0,997	0,995	0,994	0,994
	+40	Δ m, %	0	0,021	0,036	0,042	0,047	0,059
		K <sub>xc</sub>	1	0,996	0,993	0,99	0,99	0,99
	+60	Δ m, %	0	0,027	0,047	0,059	0,066	0,071
		K <sub>xc</sub>	1	0,993	0,99	0,986	0,985	0,984
30 %-ный раствор серной кислоты	+20	Δ m, %	0	0,040	0,073	0,100	0,120	0,160
		K <sub>xc</sub>	1	0,990	0,987	0,980	0,977	0,971
	+40	Δ m, %	0	0,056	0,100	0,139	0,169	0,195
		K <sub>xc</sub>	1	0,990	0,980	0,970	0,960	0,950
	+60	Δ m, %	0	0,078	0,121	0,160	0,192	0,229
		K <sub>xc</sub>	1	0,980	0,966	0,954	0,944	0,930
10 %-ный раствор едкого натрия	+20	Δ m, %	0	0,037	0,060	0,078	0,099	0,139
		K <sub>xc</sub>	1	0,979	0,966	0,957	0,944	0,924
	+40	Δ m, %	0	0,041	0,070	0,101	0,124	0,160
		K <sub>xc</sub>	1	0,974	0,956	0,937	0,923	0,900
	+60	Δ m, %	0	0,053	0,094	0,130	0,154	0,188
		K <sub>xc</sub>	1	0,963	0,935	0,910	0,894	0,870

а).



б).

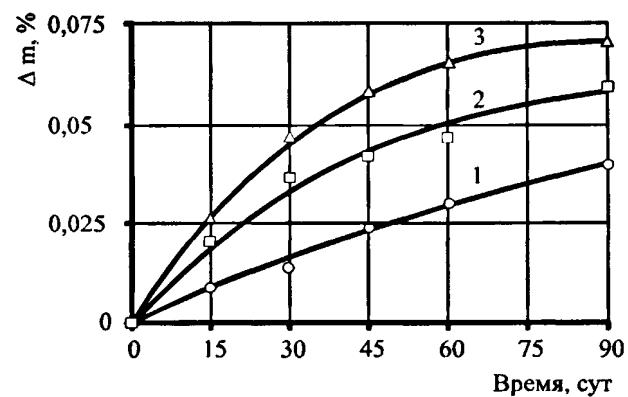
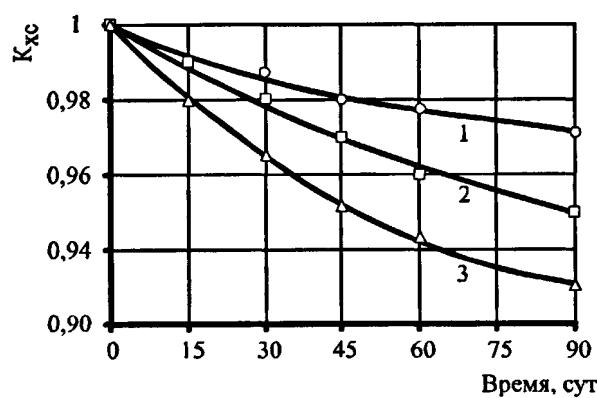


Рис. 4.15. Кинетика изменения стойкости а) и массопоглощения б) каутона в воде при температурах: 1 – +20 °C; 2 – +40 °C; 3 – +60 °C.

а).



б).

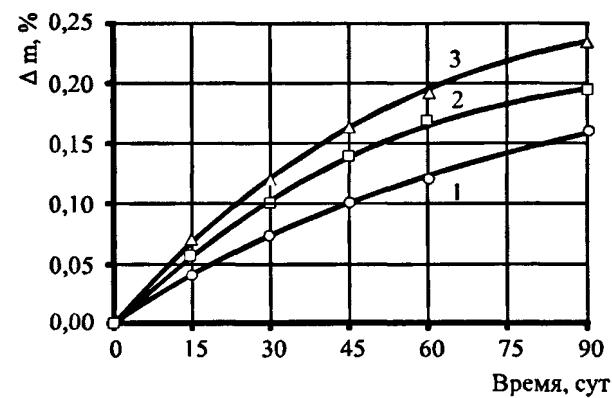


Рис. 4.16. Кинетика изменения стойкости а) и массопоглощения б) каутона в 30 %-ном растворе серной кислоты при температурах: 1 – +20 °C; 2 – +40 °C; 3 – +60 °C.

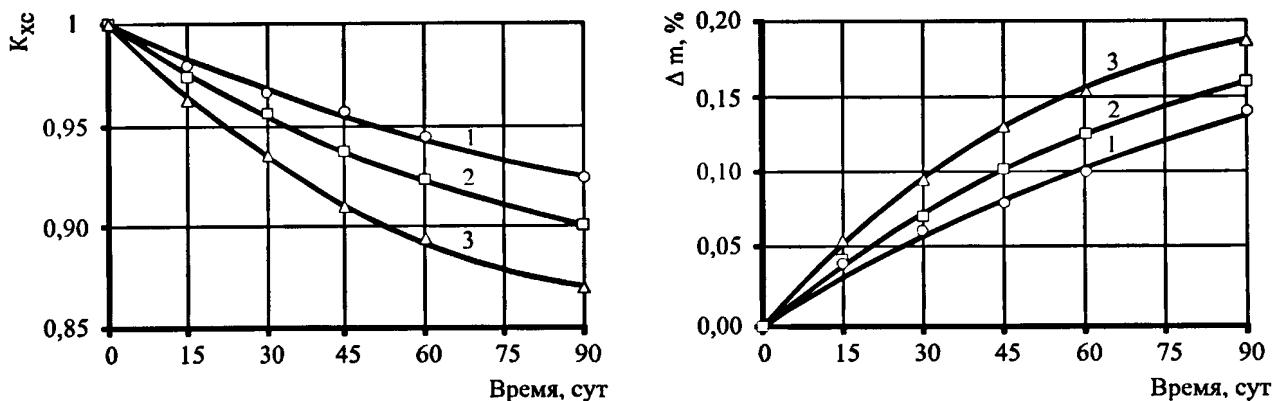


Рис. 4.17. Кинетика изменения стойкости а) и массопоглощения б) каутон в 10 %-ном растворе едкого натрия при температурах: 1 – +20 °C; 2 – +40 °C; 3 – +60 °C.

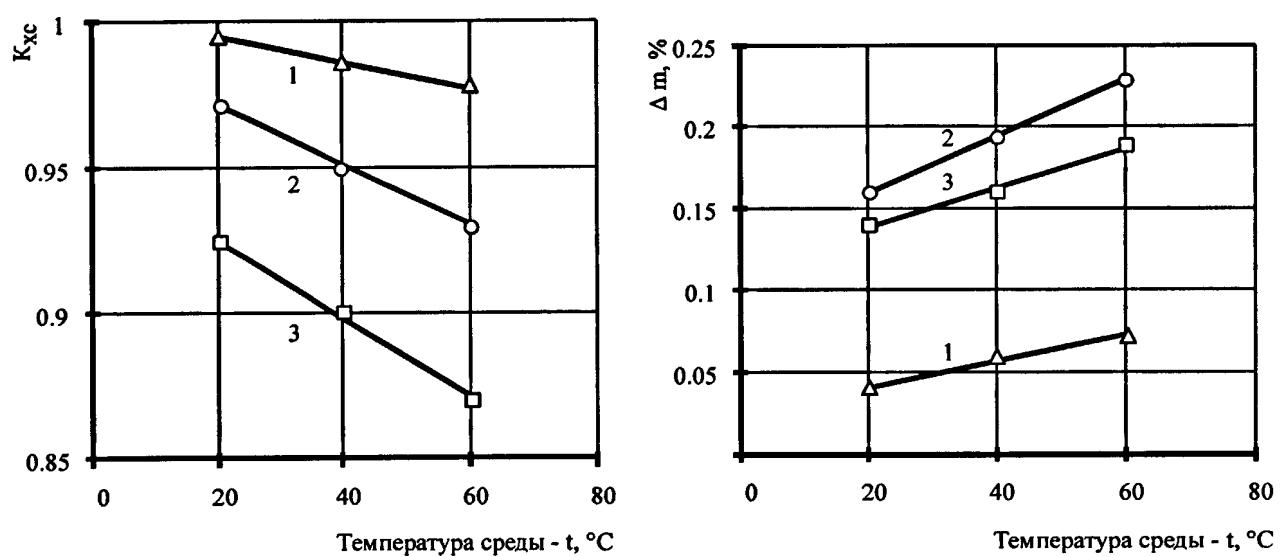


Рис. 4.18. Изменение стойкости а) и массопоглощения б) каутона по истечении 90 сут. в зависимости от температуры: 1 – в воде, 2 – в 30 %-ном растворе серной кислоты, 3 – в 10 %-ном растворе едкого натрия.

+40°C и +60°C. За этот же период  $K_{xc}$  снизился на 0,4 и 1 %% соответственно при +40°C и +60°C. В 30 %-ном растворе серной кислоты по истечении 90 суток аналогичные показатели каутоновых образцов увеличились на 0,035 и 0,069 %%%, и уменьшились на 2,1 и 4,1 %% соответственно. В 10 %-ном растворе едкого натрия массопоглощение испытанных образцов увеличилось на 0,021 и 0,049 %%%, а стойкость уменьшилась на 2,4 и 5,4 %% соответственно. Изменение массопоглощения и стойкости каутона в зависимости от температуры представлены на рис. 4.18.

Из анализа рис. 4.18 видно, что с повышением агрессивности среды (раздел 2) за счет повышения ее температуры происходит интенсификация процессов деструкции, в нашем случае – снижение прочности на сжатие при повышении температуры. Следует отметить, что снижение прочности (на 1; 4,1 и 5,4 %% соответственно в воде, 30 %-ном растворе серной кислоты и 10 %-ном едком натре) происходит более интенсивно, чем увеличение массопоглощения (на 0,031, 0,069 и 0,049 соответственно для тех же сред), т.е. с повышением температуры усиливается физико-химическое воздействие среды на каутон за счет, в первую очередь, ускорения скорости химической реакции и уже потом за счет диффузионных процессов [116].

Анализ имеющихся экспериментальных данных показывает, что повышение температуры окружающей среды увеличивает растворимость и проницаемость каутонов. Температурную зависимость коэффициента диффузии каутона можно оценить уравнением, описывающим общий случай данной зависимости у полимербетонов [142]:

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4.8)$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $E$  – энергия активации.

Кроме уравнения (4.8) влияние температуры на коэффициент диффузии можно оценить отношением [5]:

$$\frac{D_{T+10}}{D_T} = \gamma, \quad (4.9)$$

где  $D_T$  – коэффициент диффузии при начальной температуре,  $D_{T+10}$  – коэффициент диффузии при повышении температуры на 10 °C,  $\gamma$  – температурный коэффициент диффузии.

По полученным в результате эксперимента данным (табл. 4.8) по формуле (3.23) были определены для различных температур коэффициенты диффузии агрессивных жидкостей. Их вычисленные значения представлены в табл. 4.9.

Таблица 4.9

Коэффициент диффузии каутона при разной температуре среды

Наименование агрессивной среды	Коэффициент диффузии, $D \times 10^{-7}$ см <sup>2</sup> /сек при температуре среды, t °C		
	+20	+40	+60
Вода	1,354	2,31	2,852
30 %-ный раствор серной кислоты	1,001	1,29	1,464
10 %-ный раствор едкого натрия	0,749	0,889	1,142

Из анализа данным следует, что с увеличением температуры одновременно увеличивается и коэффициент диффузии, однако установленное увеличение в числовом выражении незначительно и им можно пренебречь. Поскольку, как указывалось ранее, принято считать, что если в ходе эксперимента установленное значение коэффициента диффузии отличается друг от друга менее, чем в 3 раза, то можно говорить об их сходимости, поскольку ошибки при определении массопоглощения вносят кардинально более значимую погрешность в проводимые вычисления [138, 142].

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют рассчитать по формуле (4.9) температурный коэффициент диффузии каутона  $\gamma_k$ . Для воды, 30 %-

ного раствора серной кислоты и 10 %-ного раствора едкого натрия он соответственно оказался равным 1,31; 1,13 и 1,11.

С учетом и на основе вышеизложенного представляется возможным принять усредненный температурный коэффициент диффузии каутона, равный для всех перечисленных агрессивных сред  $\gamma_k = 1,18$ . Согласно данному коэффициенту повышение температуры среды на  $+10^\circ\text{C}$  приведет к увеличению коэффициента диффузии на 18 %.

Известно [131, 140], что стойкость полимербетонов упрощенно можно выразить через массопоглощение с помощью коэффициента пропорциональности. Тогда для каутона можно записать:

$$K_{xc} = 1 - k_{fx} \cdot M(t), \quad (4.10)$$

откуда

$$k_{fx} = \frac{K_{xc} - 1}{M(t)}, \quad (4.11)$$

где  $k_{fx}$  – коэффициент пропорциональности, назовем его коэффициентом физико-химического воздействия среды, физический смысл которого показывает, на сколько процентов (если  $k_{fx}$  умножить на 100 %) снизится прочность каутона при поглощении 1 % агрессивной среды;  $M(t)$  – массопоглощение каутоном агрессивной среды.

На основе данных табл. 4.8 по формуле (4.11) был определен  $k_{fx}$  каутона при различных температурах агрессивной среды (табл. 4.10). Анализ показывает, что с увеличением температуры вследствие возрастания скорости химической реакции, действие агрессивных сред на каутон увеличивается. При этом, чем агрессивнее среда, тем больше увеличивается коэффициент физико-химического воздействия.

Кроме температурного коэффициента диффузии дать оценку влияния температуры на коррозионную стойкость композита можно при помощи так называемого температурного коэффициента стойкости  $\lambda$ , показывающего, во

сколько раз изменится коэффициент химической стойкости при повышении температуры на  $+10^{\circ}\text{C}$ :

$$\frac{K_{xcT+10}}{K_{xcT}} = \lambda, \quad (4.11)$$

где  $K_{xcT}$  – стойкость при начальной температуре,  $K_{xcT+10}$  – стойкость при повышении температуры на  $10^{\circ}\text{C}$ ,  $\lambda$  – температурный коэффициент стойкости.

Таблица 4.10

Коэффициент физико-химического воздействия среды  
при разной температуре среды

Наименование среды	$k_{\phi x}$ при температуре, $^{\circ}\text{C}$		
	+20	+40	+60
Вода	0,15	0,17	0,22
30 %-ный раствор серной кислоты	0,186	0,209	0,291
10 %-ный раствор едкого натрия	0,559	0,628	0,694

Вычисленный по формуле (4.11) температурный коэффициент стойкости каутона оказался равным: для воды –  $\lambda=0,998$ ; 30 %-ного раствора серной кислоты –  $\lambda=0,99$ ; 10 %-ного раствора едкого натрия  $\lambda=0,99$ .

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что с повышением температуры происходит снижение коэффициента химической стойкости каутона. Повышение температуры вызывает деструкцию композита в основном за счет увеличения скорости химических реакций, происходящих между агрессивной средой и материалом.

#### 4.4. Выводы

1. Доказано, что каутон сохраняет конструкционные свойства при одновременном действии длительной нагрузки и агрессивной среды.

2. В результате исследований ползучести каутона в агрессивных средах получены коэффициенты его длительности в воде  $k_{дл} = 0,76$ , в 30 %-ном растворе серной кислоты  $k_{дл} = 0,71$ , в 10 %-ном растворе едкого натрия –  $k_{дл} = 0,66$ .

3. Определены основные физико-механические характеристики каутона с учетом коэффициента длительности в различных агрессивных средах.

4. Установлено, что отрицательные температуры повышают физико-механические характеристики каутона, повышенные температуры увеличивают его деформативность и снижают прочность и модуль упругости при сжатии.

5. Выявлено, что повышение температуры снижает стойкость каутона в различных агрессивных средах, вызывая деструкцию композита в основном за счет увеличения скорости химических реакций, происходящих между агрессивной средой и материалом

6. Определены коэффициенты стойкости и диффузии, показывающие как изменяется коэффициент химической стойкости и коэффициент диффузии при повышении температуры среды на +10°C.

## **5. РАЗРАБОТКА КАУТОНОВ, ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТИ. ОПЫТ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ВНЕДРЕНИЯ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ КАУТОНА**

### **5.1. Разработка составов каутона, высокостойких к действию соляной кислоты**

Согласно полученным во 2 разделе данным, наиболее агрессивной средой по отношению к каутону является 36 %-ный раствор соляной кислоты ( $K_{xc}=0,69$ ). После года испытаний прочность каутона в ней снизилась на 31 %, массопоглощение составило 1,14 %, а на поверхности материала появились микротрешины и вздутия. В связи с этим возникла необходимость в разработках, гарантирующих повышение химической стойкости этого композита в 36 %-ном растворе соляной кислоты. Одним из условий стойкости композита, в частности полимербетонов, к воздействию агрессивных сред является наличие у них плотной химически стойкой структуры. Кроме этого, замена в структуре композита реакционноспособных составляющих на менее реакционноспособные повышает стойкость полимербетонов к химическому воздействию среды. Однако, подбор составляющих композиции, в первую очередь, смол и наполнителей, отличающихся, с одной стороны, высокой физико-химической активностью по отношению друг к другу, а с другой, инертностью к агрессивным средам часто вызывает значительные трудности.

С учетом имеющихся данных [141, 147, 157], а также на основе собственных исследований [115] представляется возможным предложить следующие методы повышения стойкости каутона, заключающиеся в:

1. Замене реакционноспособных компонентов на менее реакционноспособные;
2. Введении дополнительных добавок, повышающих плотность структуры за счет образования новых связей в полимерной матрице и на уровне «полимер-наполнитель»;

3. Введение в состав добавок, активных к агрессивной среде и способных ослабить ее воздействие на основные структурообразующие компоненты полимербетона;

4. Обработке поверхности композита веществами, способными связывать продукты реакции и образовывать плотный инертный поверхностный слой;

5. Физической и химической обработке поверхности, приводящей к частичной или полной ликвидации активных центров или сглаживанию поверхностных дефектов.

Следует заметить, что в реальных условиях возможно совмещение этих методов. Так, например, активные к агрессивной среде добавки или образующиеся в ходе их взаимодействия продукты реакции могут вступать в реакцию с полимером и образовывать дополнительные пространственные связи. Причем, если введенные добавки повышают не только стойкость к воздействию агрессивной среды, но и их первоначальную прочность, то появление дополнительных связей не вызывает сомнение. Разработка каждого из перечисленных методов представляет самостоятельную задачу, поэтому главное внимание в работе уделено наиболее простому и доступному методу повышения стойкости – введению активных добавок следующих классов:

1. Добавок, физико-химически взаимодействующих с полимером и образующих дополнительные связи;

2. Добавок, которые благодаря своей активности значительно ослабляют воздействие агрессивных реагентов;

3. Применение в качестве добавок ионообменных веществ, способных обменивать свои ионы на нежелательные ионы агрессивной среды.

На основе вышеизложенного были проведены исследования по проектированию составов каутона повышенной стойкости в соляной кислоте.

Как было указано ранее, одним из способов повышения стойкости полимербетонов является замена в составе композиции реакционноспособных по отношению к данной агрессивной среде компонентов на менее реакционноспо-

собные. Проведенные исследования (раздел 2) показали, что наиболее реакционноспособным компонентом каутона по отношению к 36 %-ному раствору соляной кислоты является гранитный щебень, поэтому, в первую очередь, замена этого заполнителя должна повысить инертность каутона.

Распространенными и доступными наполнителями и заполнителями в настоящее время являются кварцевые породы, отличающиеся ко всему прочему помимо доступности еще и инертностью по отношению к кислотам. В связи с этим практический интерес представляет замена ими в каутонах гранитного заполнителя.

Была изготовлена серия каутоновых образцов, в составе которых гранитный щебень был заменен крупным кварцевым песком. По результатам годичных испытаний (рис. 5.1) массопоглощение составило 0,83 %, а снижение прочности 24 %.

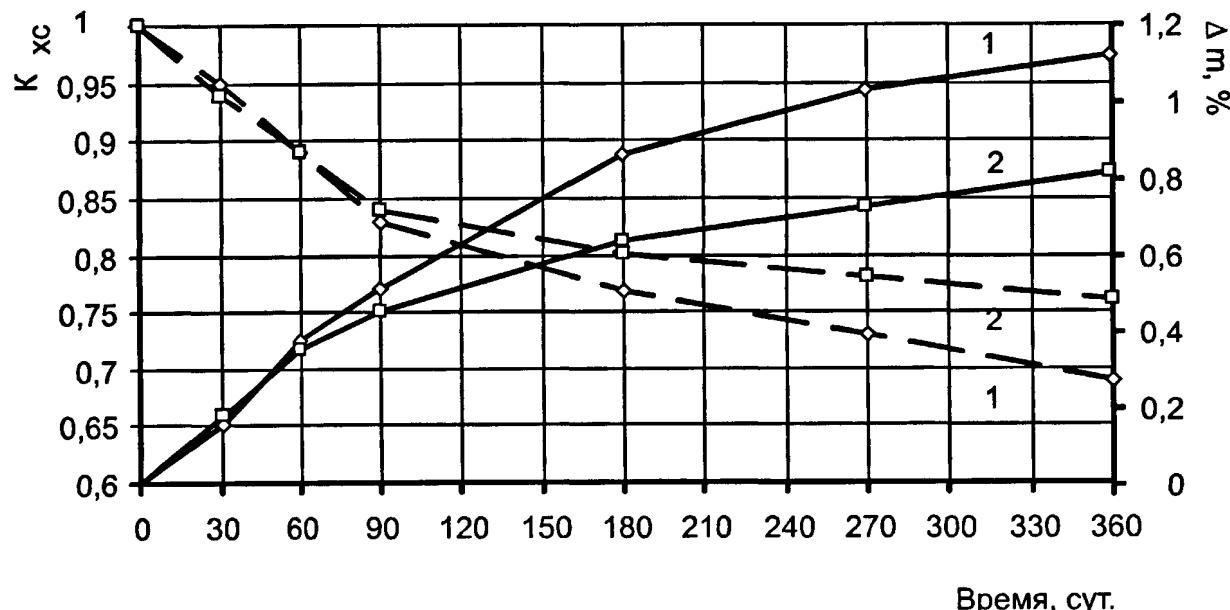


Рис. 5.1 Изменение стойкости (— —) и массопоглощения (—) составов каутона в зависимости от времени его выдержки в 36 %-ном растворе соляной кислоты: 1 – со щебнем, 2 – на кварцевом заполнителе (без щебня).

Составы на гранитном щебне за этот период потеряли 31 % прочности при сжатии, а массопоглощение за этот период составило 1,14 %. Замена гра-

нитного щебня на кварцевый песок позволила повысить коэффициент химической стойкости каутона на 7 %, а массопоглощение снизить на 0,31 %. Визуальный осмотр образцов не выявил никаких дефектов на их поверхности. Имеющееся в «откорректированном» составе снижение прочности можно объяснить гидрофильностью поверхности кварцевых заполнителей, при которой за счет адсорбционного действия агрессивной среды, нарушающей комплексность композита на границе «полимер-заполнитель», происходит снижение прочности каутона. Тем не менее, замена гранитного щебня на кварцевый заполнитель позволяет повысить стойкость каутона на 7 %.

Поскольку при вулканизации каучука не вся сера оказывается «связанной», то введение определенных добавок, позволяющих увеличить плотность пространственной сшивки полимера должно привести не только к улучшению физико-механических характеристик композита, но и за счет уменьшения химически активных центров к повышению его инертности по отношению к агрессивным средам. Добиться подобного эффекта, а значит сделать следующие шаги к повышению химической стойкости каутона в соляной кислоте, возможно за счет контролируемой корректировки компонентного состава ускорительно-активаторной составляющей в отверждающей группе каутоновой композиции. Анализ литературных источников [11, 25, 35, 57, 64, 87, 120, 150, 162, 169] показал, что такой добавкой может быть, например, альтакс. В связи с этим был реализован двухфакторный эксперимент. При определении оптимального соотношения компонентов, образующих полимерную матрицу, разработан план эксперимента, представленный в табл. 5.1. В качестве варьируемых переменных приняты:  $x_1$  – количество серы и тиурама-Д и  $x_2$  – количества вещества-добавки (альтакс), за поверхность отклика – прочность при сжатии и коэффициент химической стойкости каутона в 36 %-ном растворе соляной кислоты. Причем переменная  $x_1$  представлена соотношением:

$$x_1 = x_3 + x_4, \quad (5.1)$$

где  $x_3$  – содержание серы;  $x_4$  – содержание ускорителя вулканизации –

тиурама-Д.

Таблица 5.1

План эксперимента по определению соотношения количества серы и добавки-ускорителя вулканизации в смеси каутона

Варьируемые параметры		Натуральные значения переменных		
		-1	0	+1
Содержание в смеси каутона, %	Серы + тиурама-Д	$x_3$	3+0,6	4+0,5
	альтакса	$x_4$	0,15	0,20
				0,25

При этом количество ускорителя относительно серы принято согласно литературным данным, исходя из условия обеспечения максимальной плотности сшивки полимера [11, 25, 57]. Это соотношение можно записать в следующем виде:

$$x_4 = 0,9 - 0,1 \cdot x_3. \quad (5.2)$$

Целью эксперимента было обеспечение высокой прочности каутона при достижении максимальной стойкости в 36 %-ном растворе соляной кислоты. Границы содержания варьируемых параметров в каутоновой смеси были приняты на основе опытных данных и анализа литературных источников [11, 14, 25, 57]. Для проведения эксперимента принят состав, в котором содержание не варьируемых – «постоянных» компонентов составили: каучука – 8,0 % по массе, оксида цинка – 1,5 %, оксида кальция – 0,5 %, наполнителя (зола-унос) – 8,0 %, песка – 23,0 %, щебня – 56,0 %. Приготовление смеси, ее формование и отверждение производили по методике, изложенной в 2.1. Были изготовлены в соответствии с планом эксперимента образцы-призмы размером 4x4x16 см. Результаты, полученные после проведения испытаний, сведены в табл. 5.2 и изображены на рис. 5.2...5.4.

На рис. 5.2 и 5.4 графически представлены поверхности отклика по проведенному эксперименту. Анализ поверхностей показывает, что в пределах варьируемых параметров наибольшее значение прочности при сжатии образцов

каутона было достигнуто при максимальном содержании альтакса и при среднем количественном значении содержания серы и тиурама-Д. Изменение содержания серы и тиурама-Д как в меньшую, так и в большую сторону от среднего значения приводит к снижению прочностного показателя. Так же видно, что при максимальном содержании серы и тиурама-Д при увеличении содержания альтакса прочность снижается, а при минимальном содержании серы и тиурама-Д и при увеличении содержания альтакса – увеличивается.

Таблица 5.2

Результаты испытаний образцов каутона на сжатие  
и химическую стойкость

№№ то- чек по экспе- рименту	Сера + тиурам- Д, %	аль- такс, %	Прочность, МПа		K <sub>хс</sub>		Прочность по- сле 90 сут, МПа	
			по факту	по 5.3	по факту	по 5.4	по факту	по 5.5
1	3,6	0,15	78,2	77,34	0,85	0,85	66,47	65,05
2	3,6	0,20	87,6	86,74	0,86	0,86	75,34	75,01
3	3,6	0,25	92,1	93,34	0,87	0,88	80,13	82,21
4	4,5	0,15	99,1	96,64	0,89	0,89	88,2	85,97
5	4,5	0,20	102,4	100,4	0,91	0,91	93,18	91,16
6	4,5	0,25	101,9	101,4	0,93	0,92	94,77	93,59
7	5,4	0,15	96,2	96,75	0,86	0,85	82,73	82,17
8	5,4	0,20	94,8	94,91	0,87	0,87	82,48	82,6
9	5,4	0,25	92,1	90,27	0,89	0,89	81,97	80,25
Контрол.	5,4	-	103,0	-	0,83	-	85,5	

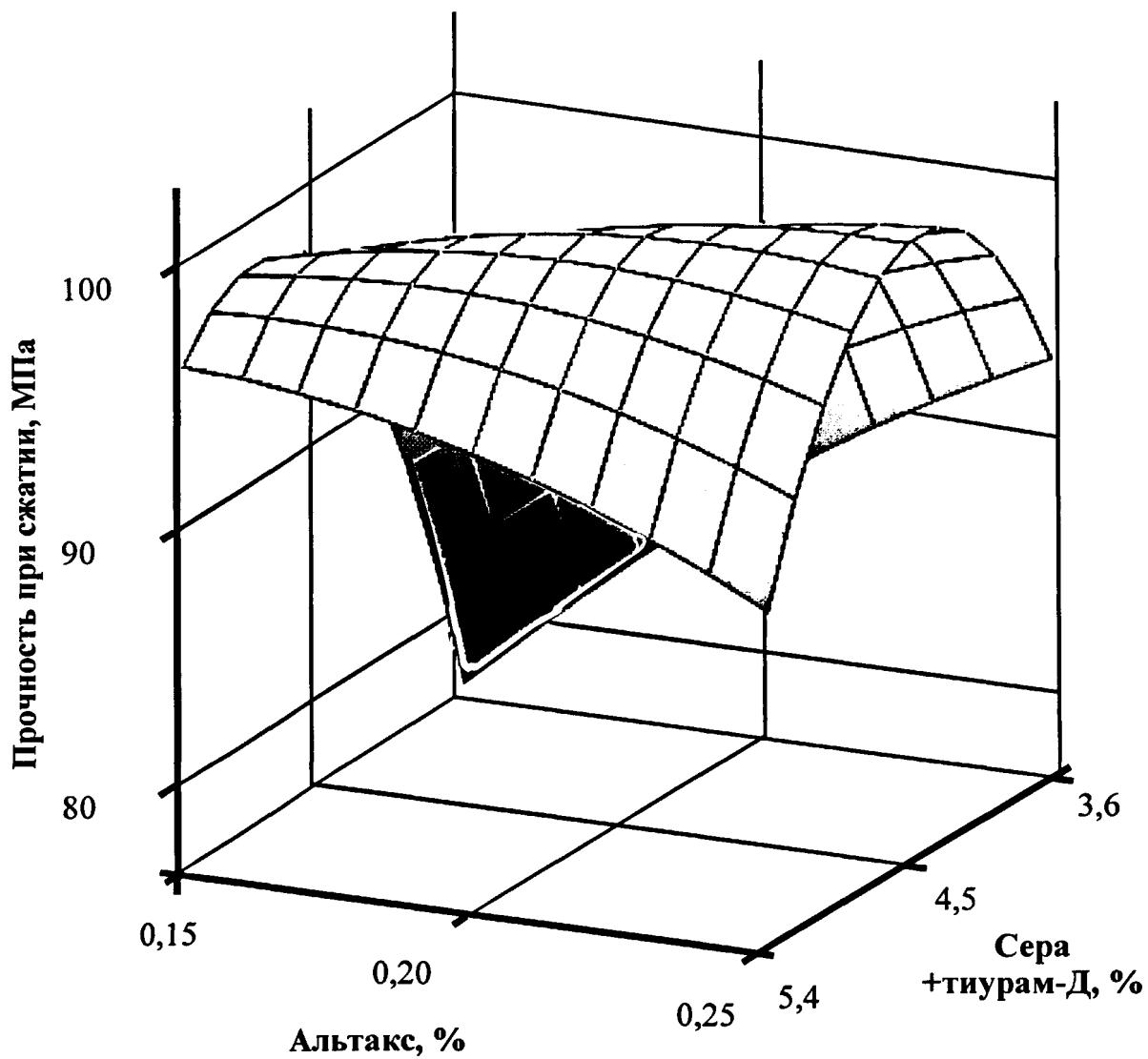


Рис. 5.2. Поверхность отклика по эксперименту "Влияние содержания серы + тиурам-Д и альтакса в композиции на прочность каутона при сжатии".

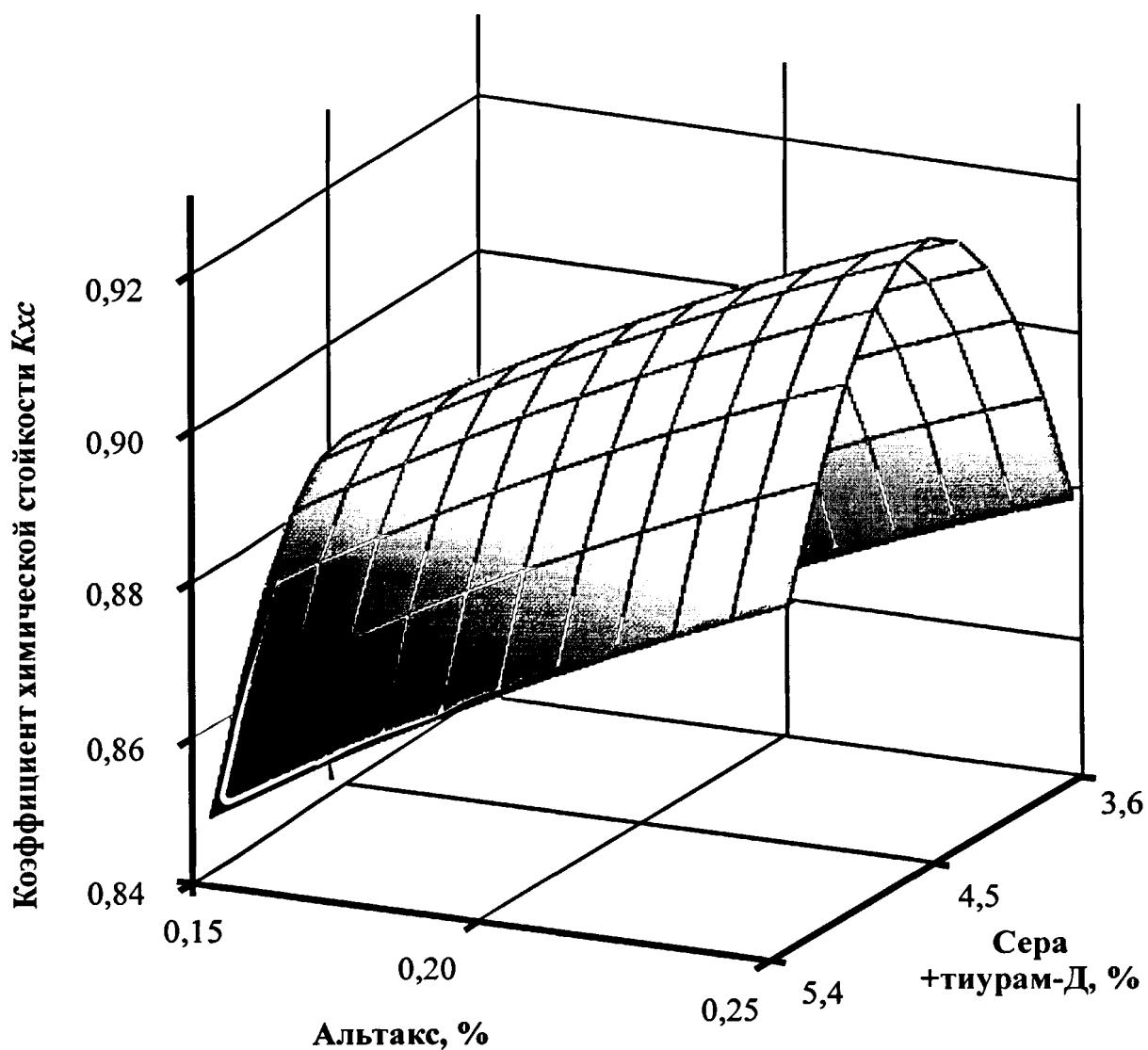


Рис. 5.3. Поверхность отклика коэффициента химической стойкости после выдержки в 36 %-ном растворе соляной кислоты от содержания серы + тиурам-Д и альтакса.

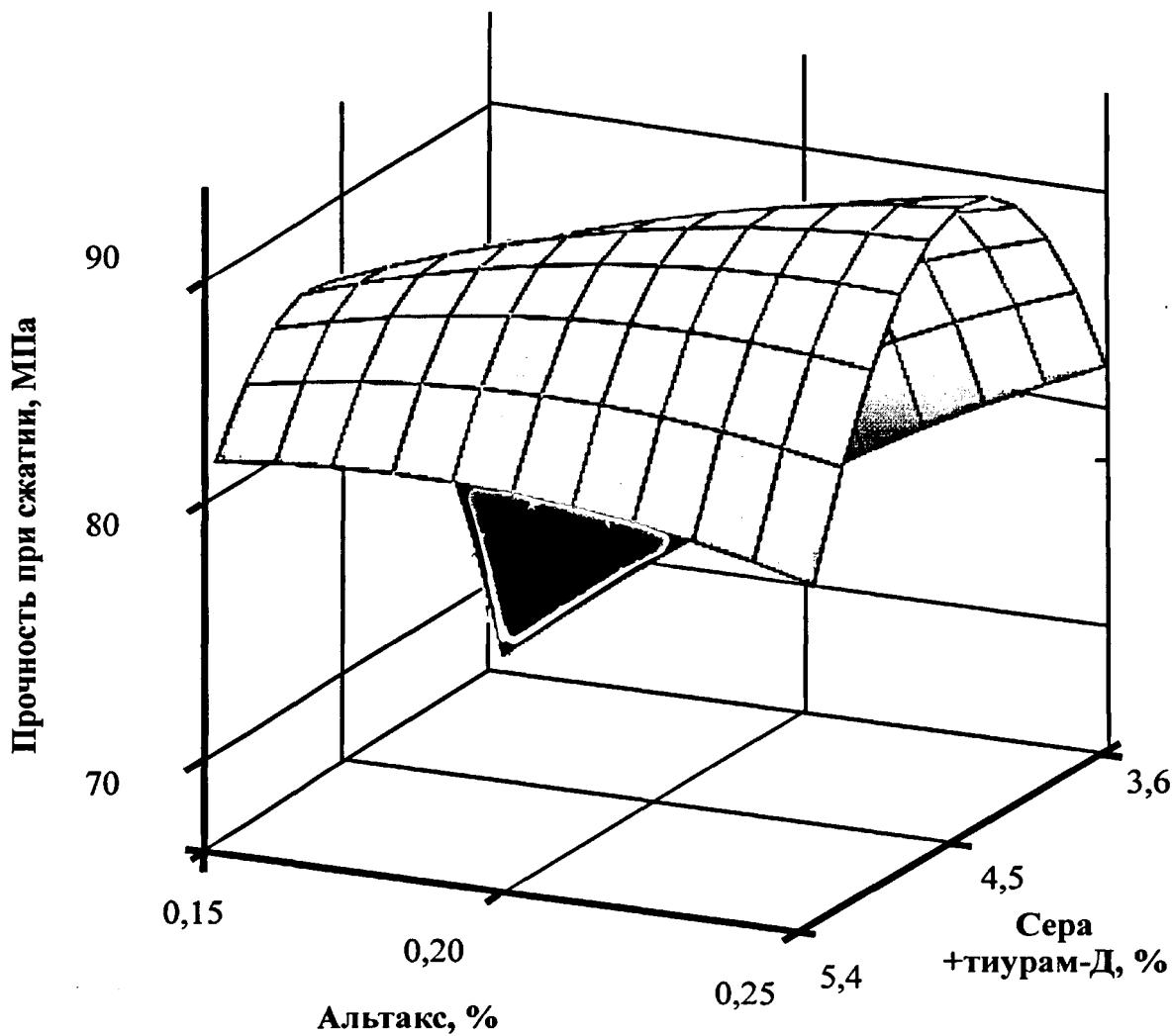


Рис. 5.4. Поверхность отклика по эксперименту "Прочность каутона при сжатии после выдержки его в течение 90 сут. в 36 %-ном растворе соляной кислоты в зависимости от содержания серы + тиурам-Д и альтакса".

Снижение прочности при максимальном содержании серы и тиурама-Д можно объяснить тем, что вводимый в качестве добавки альтакс является соускорителем, который совместно с тиурамом-Д создает систему ускорителей аддитивного действия. Но поскольку максимальное содержание серы и тиурама-Д соответствует оптимизированному составу каутона по содержанию серы и ускорителя (тиурама-Д), дополнительное введение ускорителя повышает скорость реакции вулканизации, вследствие чего происходит выделение газообразных продуктов реакции. Это приводит к образованию пор в структуре материала и снижению его прочностных характеристик. На уменьшение прочности при максимальном содержании серы и тиурама-Д, также влияет и то, что в этом случае количественное содержание альтакса не лежит в оптимальных пределах, позволяющих получить аддитивную систему ускорителей. Как видно из эксперимента, эта система нарушена из-за того, что в группе ускорителей возникает избыток альтакса. В этом случае в системе ускорителей с аддитивным действием начинают доминировать свойства одного ускорителя вулканизации – альтакса, который сам по себе не способен создать условия, при которых становится возможным получение вулканизата, обладающего требуемыми свойствами.

Снижение прочности при минимальном содержании серы и тиурама-Д можно объяснить тем, что в составе каутона содержится недостаточное количество серы, из-за чего в объеме матрицы появляется химически не связанный каучук, который, распределяясь в межкристаллитных зонах полимера, начинает играть роль пластификатора, снижающего прочность композита. Увеличение прочности при повышении количества альтакса при минимальном содержании серы и тиурама-Д говорит о недостаточности ускорителя, и поэтому дополнительное его введение позволяет получить более прочный вулканизат.

В результате регрессионного анализа данных (см. прил.1), полученных при проведении эксперимента, были выведены общие адекватные зависимости прочности композита до и после его выдержки в 36 %-ном растворе соляной

кислоты:

а). до выдержки:

$$\sigma(x_1, x_2) = -304,1 + 136,1x_1 + 833,6x_2 - 11,84x_1^2 - 560x_2^2 - 124,9x_1x_2. \quad (5.3)$$

Исследование данной функции позволило определить рациональное соотношение параметров  $x_1$  и  $x_2$ , позволяющее получить наилучшие прочностные показатели: содержание серы + тиурам-Д  $x_1 = 4,4\%$ ; альтакса –  $x_2 = 0,251\%$ . С помощью выражений (5.1, 5.2) определено оптимальное количество серы:  $x_3 = 3,9\%$  и тиурама-Д –  $x_4 = 0,5\%$ .

б). после выдержки:

$$\sigma(x_1, x_2) = -369,526 + 162,73x_1 + 774,48x_2 - 15,527x_1^2 - 553,22x_2^2 - 106x_1x_2. \quad (5.4)$$

Исследование функции на экстремум позволило определить рациональное соотношение параметров  $x_1$  и  $x_2$ . Оно равно: серы и тиурама-Д –  $x_1 = 4,35\%$ , альтакса –  $x_2 = 0,283\%$ , позволяющие получить наилучшие показатели химической стойкости в 36 %-ном растворе соляной кислоты. С помощью выражений (5.1, 5.2) было определено оптимальное количество: серы –  $x_3 = 3,8\%$  и тиурама-Д –  $x_4 = 0,52\%$ .

На рис. 5.3 изображена графическая модель поверхности отклика химической стойкости каутона после выдержки его в 36 %-ном растворе соляной кислоты. Из анализа поверхности отклика видно, что с увеличением альтакса при любых значениях количества серы и тиурама-Д происходит увеличение химстойкости композита. Максимальное же значение коэффициента химстойкости каутона наблюдается при среднем значении количества серы и тиурама-Д и максимальном — альтакса. При максимальном и минимальном количестве серы и тиурама-Д происходит снижение химической стойкости.

Повышение коэффициента химической стойкости каутона в 36 %-ном растворе соляной кислоты при увеличении количества альтакса объясняется не только тем, что образуется более плотная структура материала (повышение прочности), но и тем, что по отношению к соляной кислоте альтакс является легирующей добавкой, обладающей ионообменными свойствами [147]. При

в этом между легирующей добавкой (альтаксом) и агрессивной средой (36 %-ный раствор соляной кислоты) происходит обратимый обмен ионов между двумя веществами, из которых альтакс является ионообменником, нерастворимым в этой среде [147].

Как видно из табл. 5.2, по сравнению с контрольными образцами произошло увеличение коэффициента химической стойкости каутона при всех значениях варьируемых параметров.

Незначительное увеличение коэффициента химической стойкости при максимальном количестве серы и тиурама-Д можно объяснить тем, что в структуре каутона присутствует свободная сера, являющаяся центром активного взаимодействия с агрессивной средой и менее плотной сшивкой макромолекулы, вследствие чего взаимодействие вулканизата со средой происходит по свободным «несшитым» радикалам. Увеличение стойкости в соляной кислоте при максимальном содержании серы и тиурама-Д объясняется только легирующими свойствами добавки – альтакса.

При минимальном количестве серы и тиурама-Д незначительное повышение  $K_{xc}$  можно объяснить тем, что большая часть альтакса участвует в процессе вулканизации, и лишь его незначительная часть – в ионообменном процессе со средой, а также тем, что в структуре вулканизата присутствует «свободный» каучук, который при взаимодействии с агрессивной средой претерпевает процессы деструкции.

В результате проведенного регрессионного анализа экспериментальных данных (см. прил. 1) получено общее уравнение, адекватно описывающее изменение стойкости композита в зависимости от содержания "серы + тиурам-Д" и альтакса:

$$K_{xc}(x_1, x_2) = -0,216 + 0,454x_1 + 0,58x_2 - 0,051x_1^2 - 0,8x_2^2 + 0,022x_1x_2. \quad (5.5)$$

Исследование функции (5.4) позволило определить оптимальное соотношение параметров  $x_1$  и  $x_2$ : "серы + тиурам-Д"  $x_1 = 4,54\%$ , альтакс –  $x_2 = 0,425\%$ . С помощью выражений (5.1, 5.2) определено оптимальное количество серы –  $x_3$

$= 4,0\%$  и тиурама-Д –  $x_4 = 0,54\%$ .

Из рис. 5.2...5.4 видно, что при одновременном повышении коэффициента химической стойкости каутона одновременно может происходить и снижение его прочностных показателей.

Кроме того, из сделанного анализа следует, что максимум стойкости каутона в 36 %-ном растворе соляной кислоты достигнут не был – увеличение содержания альтакса, вплоть до границ варьирования, приводит к увеличению прочности каутона. В результате поставленного эксперимента не удалось локализовать оптимум по его содержанию в каутоновой композиции. Для решения этой задачи провели дополнительные экспериментальные исследования в точках, не лежащих в области рассматриваемого факторного пространства. План дополнительного эксперимента и его результаты представлены в табл. 5.3.

Таблица 3.5

**План дополнительного эксперимента по локализации оптимума  
содержания альтакса в каутоновой композиции**

№№ точек по эксперименту	Сера + тиурам-Д, %	альтакс, %	Прочность, МПа		K <sub>xc</sub>		Прочность после 90 сут, МПа	
			по факту	по 5.3	по факту	по 5.4	по факту	по 5.5
1	3,6	0,3	94,1	97,138	0,89	0,89	83,7	86,64
2	4,5	0,3	98,7	99,575	0,93	0,94	91,8	93,25
3	5,4	0,3	91,4	82,831	0,9	0,90	82,26	75,15

Результаты дополнительного эксперимента изображены на рис. 5.5, в виде графических зависимостей прочности каутона после выдержки его в 36 %-ном растворе соляной кислоты от содержания альтакса, при различном содержании серы и тиурама-Д. Из анализа данного рисунка видно, что максимальная прочность каутона достигается при содержании серы + тиурам-Д равном 4,5 % и содержании альтакса 0,25 %. Анализ таблиц 5.2 и 5.3 показывает, что в пределах области, ограниченной планом эксперимента, получены математические

модели (5.3...5.5), адекватно и достоверно описывающие закономерность изменения прочности и стойкости образцов каутона в 36 %-ном растворе соляной кислоты. Вне этой области результаты, полученные по регрессионной модели, отличаются от практических значений на допустимую величину (см. прил. 1). Следовательно, полученные математические модели (5.3...5.5) могут быть использованы для разработки составов каутона, отличающихся высокой прочностью и химической стойкостью в 36 %-ном растворе соляной кислоты, а также прогнозировании прочности и химической стойкости каутона в зависимости от содержания "серы + тиурама-Д" и альтакса.

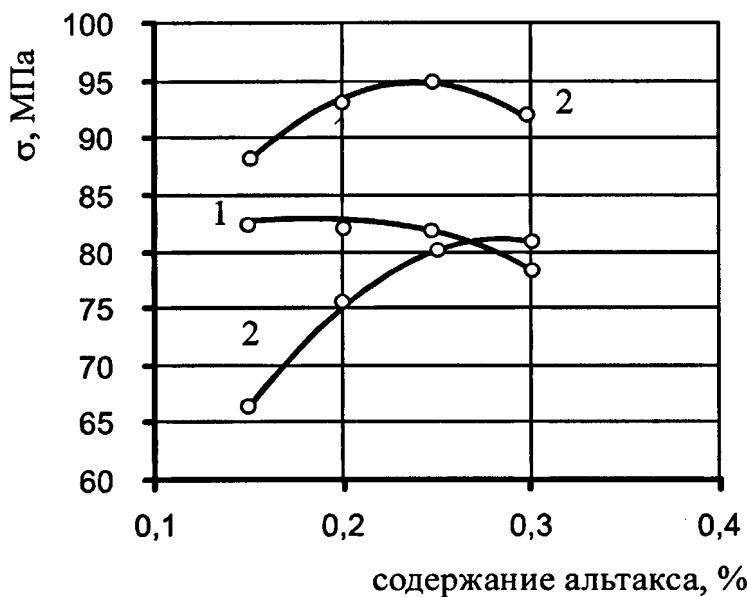


Рис. 5.5. Прочность при сжатии образцов каутона после выдержки его в 36 %-ном растворе соляной кислоты в зависимости от содержания альтакса при количественном содержании "серы + тиурама-Д": 1 – 3,6 %, 2 – 4,5 %, 3 – 5,4 %.

По результатам проведенного эксперимента видно, что предположение о том, что применение в каутоновых композициях легирующих добавок, обладающих ионообменными свойствами, а также повышение плотности сшивки позволяет повысить коэффициент химической стойкости каутона в 36 %-ном растворе соляной кислоты с 0,89 до 0,94.

Повышение стойкости каутона в соляной кислоте можно также добиться

введением в его состав оксидов и солей многовалентных металлов, обладающих ионообменными свойствами по отношению к данной агрессивной среде, а также веществ, которые благодаря своей активности значительно ослабляют действие агрессивных реагентов.

Анализ литературных данных [141, 157], показывает, что введение в состав каутона оксида титана  $TiO_2$  и сульфата бария  $BaSO_4$  способно повысить химическую стойкость данного композита в 36 %-ном растворе соляной кислоты. В связи с этим предложено провести два однофакторных эксперимента, где варьируемыми параметрами являются в одном случае количество оксида многовалентного металла (оксид титана  $TiO_2$ ), а в другом – сульфат бария ( $BaSO_4$ ). План эксперимента представлен в табл. 5.4.

Границы содержания варьируемых параметров в каутоновой смеси были приняты на основе анализа литературных источников [14, 25, 141, 157, 169]. Для проведения эксперимента принят состав, в котором содержание каучука равнялось 8,0 % по массе, серы – 4 %, тиурама-Д – 0,4 %, оксида цинка – 1,5 %, оксида кальция – 0,5 %, наполнителя (зола-унос) – 8,0 %, песка – 23,0 %, щебня – 56,0 %. Приготовление смеси, ее формование и отверждение производили по методике, изложенной в 2.1.1. Были изготовлены в соответствии с планом эксперимента образцы-призмы размером 4x4x16 см. Результаты, полученные после проведения испытаний, сведены в табл. 5.5 и представлены графически на рис. 5.6 и 5.7.

Таблица 5.4

План эксперимента по определению количества оксида титана  
и сульфата бария в смеси каутона

№ экспери- мента	Наименование до- бавки	Содержание добавки в смеси каутона, %			
		Номер состава			
		1	2	3	4
1	Оксида титана	1,5	2,0	2,5	3
2	Сульфата бария	2,0	3,0	4,0	5

Таблица 5.5

Влияние оксидов и солей многовалентных металлов на стойкость  
Каутона в 36 %-ном растворе соляной кислоты

№ эксперимента	Вид добавки	Содержание в смеси, %	Показатели		
			Прочность, МПа		$K_{xc}$
			0 сут.	90 сут.	
1.	Оксид титана	1,5	103,6	93,2	0,9
		2,0	103,8	95,5	0,92
		2,5	104,4	97,1	0,93
		3,0	104,6	93,1	0,89
2.	Сульфат бария	2,0	101,9	89,7	0,88
		3,0	102,1	91,9	0,9
		4,0	101,8	93,7	0,92
		5,0	97,8	90,0	0,92
3	Контрольный		103,0	83	0,83

Как видно из рис. 5.6 и табл. 5.5, при повышении степени наполнения каутона оксидом титана происходит рост начальной прочности каутона, причем эта прочность выше, чем у контрольных образцов. Это происходит, на наш взгляд, потому, что оксиды металлов, и в частности двуокись титана являются активаторами вулканизации для органических ускорителей (тиурам-Д) и тем самым положительно влияют на кинетику этого процесса.

Из рис. 5.6 и табл. 5.5 также видно, что при содержании в смеси оксида титана, равном 3 % по массе, происходит снижение коэффициента химической стойкости. Происходит это потому, что при данном количестве этой добавки между оксидом титана и агрессивной средой идет интенсивное образование растворимых соединений, которые приводят к росту внутренних напряжений, что ведет к образованию микротрещин, снижающих конечную прочность композита.

В результате регрессионного анализа полученных результатов (см. прил. 1) были получены адекватные уравнения изменения прочности и коэффициента химической стойкости каутона после 90 сут. выдержки его в 36 %-ном растворе соляной кислоты в зависимости от содержания в композиции оксида титана:

$$\sigma(x) = 0,72x + 102,48, \quad (5.6)$$

$$K_{xc}(x) = -0,06x^2 + 0,266x + 0,634, \quad (5.7)$$

где  $x$  – содержание оксида титана в смеси, %.

Из анализа выражения (5.6) видно, что первоначальная прочность композита в зависимости от степени наполнения его  $TiO_2$  возрастает линейно. С учетом этого и  $K_{xc}$  проведем оптимизацию составов каутона с добавкой оксида титана. С этой целью получено уравнение регрессии прочности каутона после 90 сут. выдержки его в 36 %-ном растворе соляной кислоты в зависимости от степени содержания в композите оксида титана:

$$\sigma_{90}(x) = -6,254x^2 + 28,375x + 64,503, \quad (5.8)$$

Исследование на экстремум выражения (5.7) позволило найти оптимальное содержание оксида титана в смеси каутона  $x = 2,3\%$ , позволяющее получить композит с максимальной прочностью после 90 сут. выдержки его в соляной кислоте.

Как видно из рис. 5.6. и табл. 5.4., введение в композит сульфата бария несколько снижает первоначальную прочность по сравнению с контрольными образцами. Это происходит потому, что в данном случае сульфат бария выполняет роль мелкодисперсного наполнителя, а при повышении степени наполнения возрастает дискретность пленочной структуры матрицы из-за дефицита связующего, что приводит к общему понижению прочности композита. Незначительный рост первоначальной прочности при малых степенях наполнения сульфатом бария можно объяснить тем, что в его составе присутствует сера, которая участвует в процессе вулканизации композита, тем самым повышая его прочность. При этом количестве добавки (3 %) повышение прочности превышает снижение прочности, вызванного возрастанием дискретности пленочной

Кхс Прочность, МПа

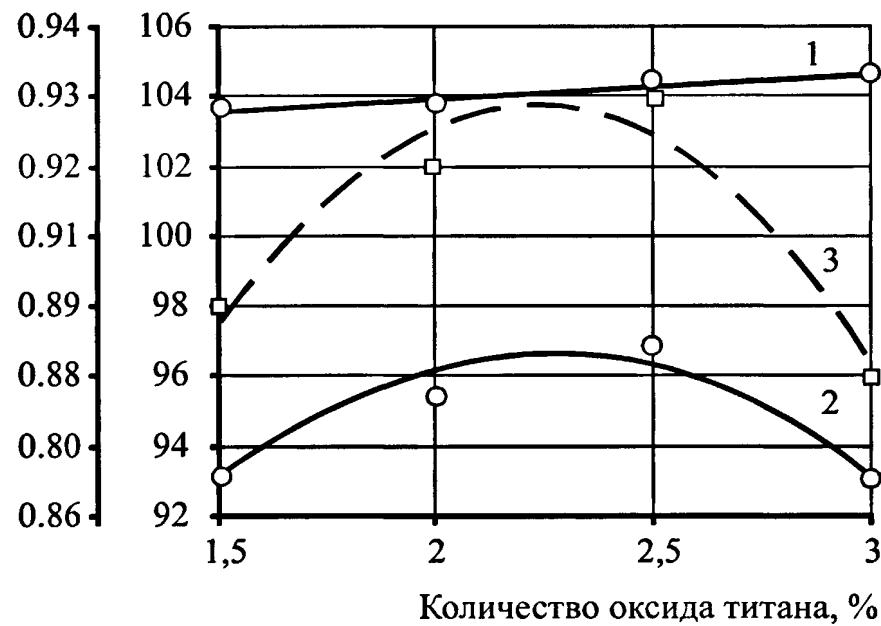


Рис. 5.5. Влияние количества  $TiO_2$  на начальную прочность (1), прочность (2) и коэффициент химической стойкости (3) после 90 сут. выдержки в 36 %-ном растворе соляной кислоты.

Кхс Прочность, МПа

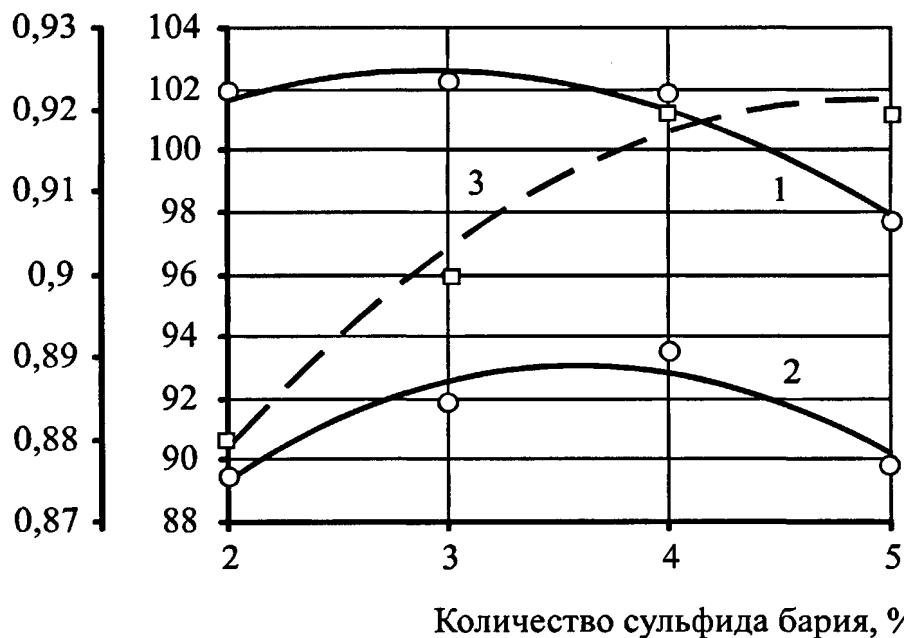


Рис. 5.6. Влияние количества  $BaSO_4$  на начальную прочность (1), прочность (2) и коэффициент химической стойкости (3) после 90 сут. выдержки в 36 %-ном растворе соляной кислоты.

системы. В дальнейшем происходит преобладание второго фактора над первым.

Из полученных результатов видно, что при введении в состав каутона сульфата бария его стойкость в 36 %-ном растворе соляной кислоты повышается вместе с ростом степени наполнения. Следует отметить, что в пределах границ эксперимента максимум функции отклика локализован не был.

На основе полученных данных выведены адекватные (см. прил. 1) регрессионные модели зависимостей первоначальной прочности и стойкости каутона от степени наполнения его сульфатом бария:

$$\sigma(x) = -1,05x^2 + 6,09x + 93,76, \quad (5.8)$$

$$K_{xc}(x) = -0,005x^2 + 0,049x + 0,801. \quad (5.9)$$

Как видно из рис. 5.6 с увеличением степени наполнения коэффициент химической стойкости возрастает, а первоначальная прочность падает, поэтому оптимизацию составов каутона с сульфатом бария, как и в предыдущих случаях произведем с учетом прочности и стойкости. С этой целью получена регрессионная модель (см. прил. 1), адекватно описывающая изменение прочности каутона после выдержки его в 36 %-ном растворе соляной кислоты:

$$\sigma_{90}(x) = -1,4745x^2 + 10,589x + 74,142. \quad (5.10)$$

Исследование данной функции на максимум позволило определить оптимальное количество сульфата бария в составе каутона  $x = 3,6\%$ . Данное количество  $BaSO_4$  в каутоновой композиции позволяет получить оптимальный состав каутона по прочности и коэффициенту его химической стойкости в 36 %-ном растворе соляной кислоты.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что введение в состав каутона оксидов многовалентных металлов ( $TiO_2$ ) и добавок, активно взаимодействующих с агрессивной средой ( $BaSO_4$ ), позволяет повысить коэффициент его химической стойкости на 12 и 11 %% соответственно, причем при введении в состав оксида титана повышается и первоначальная прочность композита.

## 5.2. Область рационального применения каутона и опыт его производственного внедрения

Эффективность применения в строительстве изделий и конструкций, изготовленных из каутона, обусловлена благоприятным сочетанием его физико-механических, химических и технологических характеристик, а также возможностью получать на его основе элементы и конструкции с высокими эксплуатационными показателями.

Высокая прочность, плотность и практически универсальная химическая стойкость бетона на основе жидкого каучука ПБН предопределяют его высокоэффективное применение в условиях воздействия химически агрессивных сред различного характера: грунтовых вод, растворов неорганических и минеральных кислот, щелочей, насыщенных растворов солей, нефтепродуктов, растворителей, канализационных стоков, атмосферных осадков, продуктов промышленного производства и т.д.

Это позволяет выполнять из каутона такие элементы и конструкции, как:

- колонны, балки, стойки, каркасы зданий и сооружений, где присутствуют агрессивные среды производственного или другого происхождения;
- опоры и эстакады, предназначенные для размещения технологического оборудования химических производств;
- элементов подколонной части фундаментов, эксплуатирующихся в условиях агрессивных грунтовых вод;
- химически стойкие полы в промышленности и сельском хозяйстве;
- фундаментов под оборудование;
- сливные лотки и приямки;
- канализационные трубы для растворов кислот и щелочей;
- вентиляционные трубы для влажных кислых газов;
- ванны и емкости для хранения и переработки высокоагрессивных жидкостей и мн. др.

Применение каутона в несущих конструкциях за счет его высокой проч-

ности приводит к снижению материоемкости и веса конструкций. Это способствует уменьшению затрат на изготовление и эксплуатацию строительных конструкций (при строительстве новых и реконструкции существующих зданий и сооружений), а высокая химическая стойкость обеспечивает долговечность и надежную работу на протяжении всего срока эксплуатации в условиях агрессивного воздействия среды.

В настоящее время элементы и конструкции из каутона начинают только внедряться в производство, ограниченность их внедрения объясняется в основном только малой осведомленностью потребителей о свойствах и возможностях применения такого материала как каутон.

На основе исследований химической стойкости каутона было проведено в 2001 г. его опытное внедрение (см. приложение 5) в животноводческом комплексе ООО «Продвижение», п. Кантемировка, Воронежской области. В одном из животноводческих цехов ООО «Продвижение» была осуществлена укладка лотков сточных каналов канализационных вод. Основные причины использования каутона в этом качестве – его высокая прочность и химическая стойкость к воздействию обычных для животноводческих ферм аммиачных паров. Железобетонные лотки сточных каналов за время эксплуатации были сильно подвержены коррозии и пришли практически в полное неработоспособное состояние. Лотки сточных каналов из каутона имели размер 100x40x30 см . Их изготавливали по технологии изложенной в п. 2.1 настоящей работы, и того же состава.

Ремонтные работы проводили в русле одного из этапов полной реконструкции животноводческого комплекса. Работы выполняли следующим образом: демонтаж старых железобетонных лотков, зачистка и выравнивание дефектных участков бетонного основания лотков. Выравнивание производили полимерцементным бетоном. После этого на подготовленное основание укладывали лотки. В качестве связующего использовали эпоксидно-цементную мастику.

В течение года эксплуатации отремонтированного участка лотков сточных каналов в условиях систематического воздействия канализационных сточ-

ных вод (одним из составляющих которых является аммиак и его пары) визуальных изменений поверхности не выявлено. Контрольные образцы, выполненные из того же состава, после 360 суток эксплуатации в 25 %-ном растворе аммиака показали хорошую химическую стойкость ( $K_{xc}>0,8$ ).

### **5.3. Технико-экономическое обоснование применения каутона**

Экономическая эффективность элементов и конструкций из каутона обусловлена высокими физико-механическими характеристиками и практически универсальной химической стойкостью этого материала. Конструкции из каутона можно отнести к конструкциям специального вида, применяющимся там, где из-за агрессивного воздействия среды использование традиционных строительных материалов (железобетона, стали и дерева) запрещено нормами [130]. На основании этого выполнено сравнение технико-экономических показателей каутона с коррозионностойкими и наиболее распространенными видами бетонов, в частности, полимербетонами на основе эпоксидных и полиэфирных смол.

С этой целью экономическое сравнение элементов, выполненных из каутона, произведено с аналогичными элементами, изготовленными из эпоксидного и полиэфирного полимербетонов, как материалов, имеющих одинаковую область применения.

В связи с тем, что коэффициент длительности каутона в агрессивных средах был определен при сжатии, расчет экономической эффективности выполняли для сжатого элемента. Была выбрана стойка сечением 300×300 мм высотой 1200 мм, армированная продольной арматурой класса А-III, 4-мя стержнями Ø28 мм.

Экономическую эффективность выявляли сравнением стоимости 1 кг полезной нагрузки, которую воспринимает стойка, изготовленная из различных материалов. Так как полимербетоны относятся к классу химически стойких материалов, то возникает необходимость выполнения экономического сравнения с учетом воздействия агрессивных сред. Кроме этого была определена стои-

мость железобетонной стойки с такими же размерами и армированием.

Рассматриваем стойку, изготовленную из различных материалов: бетон В 25, каутон (на основе жидкого каучука марки ПБН), эпоксидный полимербетон (на смоле ЭД-20), полиэфирный полимербетон (смола ПН-1).

Расчет вели по следующей схеме:

**1. Определяли физико-механические характеристики.**

Физико-механические характеристики каутона принимали по табл. 1.1 настоящей работы, эпоксидного и полиэфирного полимербетонов по данным [90, 96].

1. *Арматура*: Расчетное сопротивление –  $R_s = 365$  МПа.

2. *Бетон В 25*: Расчетное сопротивление –  $R_b = 14,5$  МПа.

3. *Каутон*: Расчетное сопротивление –  $R_k = 94,8$  МПа, коэффициент длительности –  $K_{дл} = 0,77$ , расчетное сопротивление при длительном приложении нагрузки –  $R_{k_{дл}} = 73$  МПа.

4. *Эпоксидный полимербетон*: Расчетное сопротивление –  $R_e = 74$  МПа, коэффициент длительности –  $K_{дл} = 0,76$ , расчетное сопротивление при длительном приложении нагрузки –  $R_{e_{дл}} = 56,2$  МПа.

5. *Полиэфирный полимербетон*: Расчетное сопротивление –  $R_n = 69,5$  МПа, коэффициент длительности –  $K_{дл} = 0,52$ , расчетное сопротивление при длительном приложении нагрузки –  $R_{n_{дл}} = 36,1$  МПа.

Сравнение технико-экономической эффективности стоек, изготовленных из различных полимербетонов, производили с учетом воздействия агрессивных сред. При таких условиях эксплуатации применение железобетона запрещено согласно СНиП 2.03.11-85 «Задача строительных конструкций от коррозии».

Коэффициент химической стойкости для каутона брали из табл. 4.3, для эпоксидного и полиэфирного полимербетонов из табл. 1.2. Расчетное сопротивление при длительном приложении нагрузки и воздействии агрессивной среды представлены в табл. 5.6

Таблица 5.6

Коэффициент химической стойкости и расчетное сопротивление  
при длительном приложении нагрузки и воздействии агрессивной среды

Наименование среды	каутон		эпоксидный		полиэфирный	
	K <sub>xc</sub>	R <sub>xc</sub> <sub>дл</sub>	K <sub>xc</sub>	R <sub>xc</sub> <sub>дл</sub>	K <sub>xc</sub>	R <sub>xc</sub> <sub>дл</sub>
Нормальные условия	1	73	1	56,2	1	36,1
Вода	1	73	0,8	45,0	0,6	21,7
30 %-ный раствор серной кислоты	0,95	69,3	0,5	28,1	0,8	28,9
70 %-ный раствор серной кислоты	0,92	67,2	0,3	16,9	0,5	18,1
5 %-ный раствор фосфорной кислоты	0,94	68,6	0,6	33,7	0,8	28,9
3 %-ный раствор азотной кислоты	0,8	58,4	0	0	0,5	18,1
5 %-ный раствор соляной кислоты	0,81	59,1	0,8	45,0	0,8	28,9
36 %-ный раствор соляной кислоты	0,69	50,4	0,5	28,1	0,8	28,9
5 %-ный раствор уксусной кислоты	0,92	67,2	0,6	33,7	0	0
10 %-ный раствор молочной кислоты	0,95	69,3	0,6	33,7	0,8	28,9
10 %-ный раствор лимонной кислоты	0,87	63,5	0,6	33,7	0,8	28,9
25 %-ный раствор аммиака	0,82	59,9	0,8	45,0	0,6	21,7
10 %-ный едкий натрий	0,87	63,5	0,6	33,7	0,6	21,7
30 %-ный медный купорос	0,81	59,1	0,8	45,0	0,8	28,9
насыщенный раствор хлорида натрия	0,96	70,1	0,8	45,0	0,8	28,9
дизельное топливо	0,88	64,2	0,8	45,0	0,8	28,9
Ацетон	0,88	64,2	0,7	39,4	0,8	28,9

## 2. Определяли расход материалов на одну стойку и их стоимость.

Стоимость материалов на 01.09.2002 г.

### 1. Арматура класса А-III:

Ц<sub>s</sub> = 6800 руб/т (по данным Российской Ассоциации металлоторговцев  
ОАО «Союз комплект», г. Воронеж, тел. (0732) 49-66-46).

Расход стали:

$$Ms = 4,834 \times 1,2 \times 4 = 23,2 \text{ кг.}$$

Стоимость стали: Cs = Ц<sub>s</sub> × Ms = 6,8 × 23,2 = 157,78 руб.

### 2. Бетон В 25:

Ц<sub>б</sub> = 887,24 руб/м<sup>3</sup> (по данным АООТ «Завод ЖБИ-2», г. Воронеж, тел.  
(0732) 33-80-87).

**Объем бетона (полимербетона):**

$$V_b = 0,3 \times 0,3 \times 1,2 = 0,108 \text{ м}^3.$$

**3. Каутон (ПБН):**

$$\text{Цк} = 14121,9 \text{ руб/м}^3 \text{ (табл. 5.7)}$$

**4. Эпоксидный полимербетон:**

$$\text{Цэ} = 25345,0 \text{ руб/м}^3 \text{ (табл. 5.8)}$$

**5. Полиэфирный полимербетон:**

$$\text{Цпэ} = 15650,1 \text{ руб/м}^3 \text{ (табл. 5.9)}$$

**Стоимость железобетонной стойки:**

$$C_{jb} = V_b \times \text{Цб} + C_s = 0,108 \times 887,24 + 157,8 = 253,6 \text{ руб.}$$

**Стоимость стойки из каутона:**

$$C_k = V_b \times \text{Цк} + C_s = 0,108 \times 14121,86 + 157,78 = 1682,94 \text{ руб.}$$

**Стоимость стойки из эпоксидного полимербетона:**

$$C_\text{э} = V_b \times \text{Цэ} + C_s = 0,108 \times 25344,99 + 157,78 = 2895,04 \text{ руб.}$$

**Стоимость стойки из полиэфирного полимербетона:**

$$C_{pe} = V_b \times \text{Цпэ} + C_s = 0,108 \times 15650,06 + 157,78 = 1847,99 \text{ руб.}$$

**3. Расчет несущей способности** для сжатых элементов производили по формуле [93]:

$$N = R_b \gamma_{b2} b h + R_s A_s \quad (5.9)$$

**1. Железобетон:**

$$\text{Площадь арматуры } A_s = 24,63 \text{ см}^2.$$

$$N = 145 \times 0,9 \times 30 \times 30 + 3650 \times 24,63 = 121124,6 \text{ кг.}$$

**2. Несущая способность** полимербетонов с учетом действия длительно приложенной нагрузки и агрессивных сред приведена в табл. 5.10 и была рассчитана по формуле:

$$N^{xc} = R_{dl}^{xc} b h + R_s A_s, \quad (5.10)$$

Таблица 5.7

Расчет стоимости 1 м<sup>3</sup> каутона (Цк)

Составляющие	Расход		Стоимость		Поставщик (тел.)
	%	кг/м <sup>3</sup>	кг	на м <sup>3</sup>	
Каучук ПБН	8	188	28,8	5414,4	ВНИИСК СК-2 (49-38-46 )
Сера техническая	4	94	20	1880	ОАО «Воронежшина» (49-90-13)
Тиурам-Д	0,4	9,4	130	1222	
Оксид цинка	1,5	35,25	98	3454,5	«Воронежреактив» (22-16-59)
Оксид кальция	0,5	11,75	5	58,75	ЧП «ТИС» (36-23-08)
Зола-унос	8	188	0	0	ТЭЦ-1
Песок	23	540,5	0,31	167,55	АО «Белый рудник» ((07372) 5-18-47)
Щебень	54,6	1283,1	1,5	1924,65	ОАО «Росгранит» (72-72-10)
Итого:				14121,9	

Таблица 5.8

Расчет стоимости 1 м<sup>3</sup> эпоксидного полимербетона (Цэ)

Составляющие	Расход		Стоимость		Поставщик (тел.)
	%	кг/м <sup>3</sup>	кг	на м <sup>3</sup>	
ЭД-20	11	258,5	74,4	19232,4	ООО «Растро ТД» г. Санкт-Петербург ((812) 567-68-43 )
ПЭПА	1,1	25,85	78	2016,3	
Молотый песок	11	258,5	0,1	25,85	Тульский оружейный завод
ДФТ	1,1	25,85	66	1706,1	«Воронежреактив» (22-16-59 )
Песок	11	258,5	0,31	80,135	АО «Белый рудник» ((07372) 5-18-47 )
Щебень	64,8	1522,8	1,5	2284,2	ОАО «Росгранит» (72-72-10)
Итого:				25345,0	

Таблица 5.9

Расчет стоимости 1 м<sup>3</sup> полиэфирного полимербетона (Цпэ)

Составляющие	Расход		Стоимость		Поставщик (тел.)
	%	кг/м <sup>3</sup>	кг	на м <sup>3</sup>	
ПН-1	10	235	48	11280	ОАО «Жилевский завод пласт- масс» (095) 546-38-17
Гипериз	0,4	9,4	86,4	812,16	
Нафтенат	0,8	18,8	70	1316	
Молотый песок	10	235	0,1	23,5	Тульский оружейный завод
Песок	20	470	0,31	145,7	АО «Белый рудник» (07372) 5-18-47
Щебень	58,8	1381,8	1,5	2072,7	ОАО «Росгранит» 72-72-10
Итого:				15650,1	

Таблица 5.10

Несущая способность полимербетонов с учетом действия длительно при-  
ложенной нагрузки и агрессивных сред

Наименование среды	Несущая способность, кг		
	каутон	эпоксид- ный Пб.	полиэфир- ный Пб.
Нормальные условия	746864	596060	415160
Вода	746864	494900	285200
30 %-ный раствор серной кислоты	714015	342980	350108
70 %-ный раствор серной кислоты	694306	241748	252530
5 %-ный раствор фосфорной кислоты	707446	393596	350108
3 %-ный раствор азотной кислоты	615471	89900	252530
5 %-ный раствор соляной кислоты	622040	494828	350108
36 %-ный раствор соляной кислоты	543205	342980	350108
5 %-ный раствор уксусной кислоты	694306	393596	89900
10 %-ный раствор молочной кислоты	714015	393596	350108
10 %-ный раствор лимонной кислоты	661458	393596	350108
25 %-ный раствор аммиака	628610	494828	285056
10 %-ный едкий натрий	661458	393596	285056
30 %-ный раствор медного купороса	622040	494828	350108
насыщенный раствор хлорида натрия	720585	494828	350108
дизельное топливо	668028	494828	350108
Ацетон	668028	444212	350108

#### 4. Расчет технико-экономической эффективности:

Эффективность применения полимербетонов выражали как стоимость одного килограмма полезной нагрузки, она представлена в табл. 5.11 и была рассчитана по формуле:

$$\mathcal{E}_{\text{пб}} = C_{\text{пб}} / N^{\text{xc}}, \quad (5.11)$$

Эффективность железобетона:

$$\mathcal{E}_{\text{ж.б.}} = C_{\text{ж.б.}} / N = 253,60 / 121124,6 = 2,09 \times 10^{-3} \text{ руб/кг.}$$

В соответствии с выбранной схемой определения технико-экономической эффективности учитывали только те затраты, которые изменяются с применением новых материалов. Считали, что статьи затрат, связанные с расходами на производство, оборудование и заработную плату примерно равны и при расчете экономической эффективности могут не использоваться. Однако, в расчете стоимости стоек учитывали стоимость арматуры, так как она является определяющей в стоимости железобетона. В табл. 5.11 представлена стоимость одного килограмма полезной нагрузки, которую воспринимает стойка, изготовленная из различных материалов и эффективность применения каутона по сравнению с эпоксидным и полиэфирным полимербетонами, выраженная соотношениями  $\mathcal{E}_e / \mathcal{E}_k$  и  $\mathcal{E}_{\text{пэ}} / \mathcal{E}_k$  соответственно.

Отношения стоимости единицы полезной нагрузки  $\mathcal{E}_e / \mathcal{E}_k$  и  $\mathcal{E}_{\text{пэ}} / \mathcal{E}_k$  показывают во сколько раз применение каутона эффективнее эпоксидного и полиэфирного полимербетонов соответственно.

Определенная таким образом стоимость единицы полезной нагрузки показывает, что применение каутона в качестве материала колонн в нормальных условиях в 2 раза эффективней, чем применение эпоксидного полимербетона и в 2,2 раза, чем полиэфирного. При эксплуатации в условиях агрессивного воздействия экономическая эффективность каутона возрастает. Так в сравнении с эпоксидным полимербетоном стоимость единицы полезной нагрузки для каутона с учетом воздействия сильно агрессивной среды ниже в 2,2...3,2 раза, а при действии агрессивной среды – 3 %-ного раствора азотной кислоты эффектив-

нность применения возрастает в 12 раз. В сравнении с полиэфирным полимербетоном эффективность каутона составляет 1,7...3,0 раза, а в условиях действия 5 %-ного раствора уксусной кислоты эффективность каутона по сравнению с полиэфирным полимербетоном увеличивается в 9 раз.

Таблица 5.11

## Эффективность применения полимербетонов

Наименование среды	$\mathcal{E}_{\text{пб}}, 10^{-3}$ руб/кг.			$\mathcal{E}_3 / \mathcal{E}_k$	$\mathcal{E}_{\text{пэ}} / \mathcal{E}_k$
	$\mathcal{E}_k$	$\mathcal{E}_3$	$\mathcal{E}_{\text{пэ}}$		
Нормальные условия	2,25	4,86	4,45	2,2	2,0
Вода	2,25	5,85	6,48	2,6	2,88
30 %-ный раствор серной кислоты	2,36	8,44	5,28	3,6	2,2
70 %-ный раствор серной кислоты	2,42	11,98	7,32	4,9	3,0
5 %-ный раствор фосфорной кислоты	2,38	7,36	5,28	3,1	2,2
3 %-ный раствор азотной кислоты	2,73	32,20	7,32	11,8	2,7
5 %-ный раствор соляной кислоты	2,71	5,85	5,28	2,2	2,0
36 %-ный раствор соляной кислоты	3,10	8,44	5,28	2,7	1,7
5 %-ный раствор уксусной кислоты	2,42	7,36	20,56	3,0	8,5
10 %-ный раствор молочной кислоты	2,36	7,36	5,28	3,1	2,2
10 %-ный раствор лимонной кислоты	2,54	7,36	5,28	2,9	2,1
25 %-ный раствор аммиака	2,68	5,85	6,48	2,2	2,4
10 %-ный едкий натрий	2,54	7,36	6,48	2,9	2,5
30 %-ный раствор медного купороса	2,71	5,85	5,28	2,2	2,0
насыщенный раствор хлорида натрия	2,34	5,85	5,28	2,5	2,3
дизельное топливо	2,52	5,85	5,28	2,3	2,1
Ацетон	2,52	6,52	5,28	2,6	2,1

## 5.4. Выводы

- С использованием установленных закономерностей физико-химической деструкции обоснованы и разработаны способы повышения стойкости каутона к действию 36 %-ного раствора соляной кислоты
- Установлено, что введение легирующих добавок (альтакс), ионообменных добавок (оксид титана) и добавок, активных по отношению к соляной кислоте (сульфат бария) повышают химическую стойкость каутона в концен-

трированной соляной кислоте на 12 % по истечении 3 месяцев.

3. С применением математических методов планирования экспериментов выявлены и оптимизированы составы микроструктур каутона, имеющих высокую хлоростойкость (концентрированная соляная кислота).

4. Результаты исследования были использованы при опытно-промышленном внедрении в ООО «Продвижение» в качестве сливных лотков для отвода агрессивных сред животноводческих помещений. Экономический эффект от замены 10 м.п. прокорродированных лотков, выполненных из бетона, на соответствующие из каутона – составил 250 руб.

5. Определена технико-экономическая эффективность применения каутона в качестве материала несущих конструкций. Показано, что применение каутона в качестве конструкционного материала в 2 раза эффективней, чем применение эпоксидного полимербетона и в 2,2 раз, чем полиэфирного. При эксплуатации в условиях агрессивного воздействия экономическая эффективность каутона возрастает. Так, в сравнении с эпоксидным полимербетоном, стоимость единицы полезной нагрузки с учетом воздействия сильно агрессивной среды каутона ниже в 2,2...3,2 раза, с полиэфирным – в 1,7...3 раза.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследованы прочность и деформативность каутона в: воде, 30 %-ном растворе серной кислоты, 70 %-ном растворе серной кислоты, 5 %-ном растворе фосфорной кислоты, 3 %-ном растворе азотной кислоты, 5 %-ном растворе соляной кислоты, 36 %-ном растворе соляной кислоты, 5 %-ном растворе уксусной кислоты, 10 %-ном растворе молочной кислоты, 10 %-ном растворе лимонной кислоты, 25 %-ном растворе аммиака, 10 %-ном растворе едкого натрия, 10 %-ном растворе едкого калия, 30 %-ном растворе медного купороса, насыщенном растворе хлорида натрия, дизельное топливо, ацетон. Получены коэффициенты химической стойкости и массопоглощения в агрессивных средах с учетом температуры.

2. Снижение механических характеристик каутонов во времени обуславливается физическими и, в меньшей мере, химическими процессами, интенсивность которых зависит от скорости проникновения агрессивной среды. Коэффициент стойкости каутона во всех испытанных минеральных кислотах находится в пределах от 0,69 до 0,95; для органических – от 0,82 до 0,95, для щелочей и оснований – от 0,82 до 0,96; для растворителей и нефтепродуктов – 0,88; для растворов солей – от 0,81 до 0,96.

3. Обоснованы и разработаны аналитические способы расчета физико-химической стойкости каутонов и их долговечности на базе теории диффузионной кинетики массопереноса. Получены выражения для количественной оценки стойкости, позволяющие прогнозировать изменение механических свойств каутона, а также его долговечность в различных агрессивных средах.

4. Применение математических методов планирования экспериментов позволило разработать и оптимизировать составы микроструктур каутона, имеющих высокую хлоростойкость (в среде 36 %-ного раствора соляной кислоты). Введение легирующих добавок (альтакс), ионообменных веществ (оксид титана) и добавок, активных по отношению к соляной кислоте (сульфат бария) повысило химическую стойкость каутона в концентрированной соляной кислоте на 28 % по истечении 1 года.

5. Установлено, что каутон имеет высокий уровень длительной прочности

при одновременном воздействии: воды  $k_{дл} = 0,76$ , 30 %-ного раствора серной кислоты  $k_{дл} = 0,71$ , для 10 %-ного раствора едкого натрия –  $k_{дл} = 0,66$ . Значения нормативных ( $R_n$ ) и расчетных ( $R$ ) сопротивлений каутона, вычисленные с учетом ползучести и воздействия агрессивных сред, составили соответственно: в воде 75,8 МПа и 73 МПа, 30 %-ном растворе серной кислоты – 72,9 МПа 70,2 и МПа, 10 %-ном растворе едкого натрия – 65 МПа и 62,6 МПа.

6. Установлено, что отрицательные температуры в интервале от 0 до -75 °C повышают физико-механические характеристики каутона. Повышенные температуры снижают стойкость каутона в различных агрессивных средах, вызывая деструкцию композита в основном за счет увеличения скорости химических реакций, происходящих между агрессивной средой и материалом. Определены температурные коэффициенты диффузии и стойкости каутона, позволяющие определить их числовые значения в различном температурном диапазоне.

7. Результаты исследований использованы при производстве работ по ремонту сливных лотков животноводческого комплекса «Продвижение», Кантемировка (Воронежская область), а также при чтении спецкурса и дипломном проектировании. Кроме того показано, что применение каутона в качестве конструкционного материала в 2 раза эффективней эпоксидного полимербетона и в 2,2 раза полиэфирного. При эксплуатации в условиях агрессивных сред экономическая эффективность каутона возрастает. Так, стоимость единицы полезной нагрузки с учетом воздействия сильно агрессивной среды для каутона ниже в 3 раза и в 2,4 раза по сравнению с эпоксидным и полиэфирным полимербетонами соответственно.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. А.с. № 1724623 RU. Полимербетонная смесь. Потапов Ю.Б. и др. Бюл. № 54 от 07.04.92.
2. А.с. № 1772092 RU. Полимербетонная смесь. Потапов Ю.Б. и др. Бюл. № 78 от 30.10.92.
3. А.с. № 1781186 RU. Полимербетонная смесь. Потапов Ю.Б., Чернышов М.Е., Бутурлакин В.Т. и др. Бюл. № 46 от 15.12.92.
4. Астарита Дж. «Массопередача с химической реакцией». Л., «Химия», 1971. – 216 с.
5. Атанасянц А. Кинетика гетерогенных процессов. М., 1974. – 184 с.
6. Барабаш Д.Е. Полимербетон на основе эпоксидированного дивинил-пипериденового сополимера для оперативного ремонта аэродромных покрытий. Дисс. к-та техн. наук, Воронеж, 1997.–183 с.
7. Барабаш Д.Е., Шубин В.И. Эпоксидирование жидких каучуков. Материалы 50-й научно-технической конференции ВГАСА. – Воронеж. – 1996. – с. 33-34.
8. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – Л.: Госхимиздат, 1960.–640 с.
9. Берлин А. А. и др. Полиэфиракрилаты. – М.: Наука, 1967.–372 с.
10. Берман Г.М., Мошанский Н.А. «Коррозионная стойкость полимербетонов». Ж. «Бетон и железобетон», №11, 1970. – с. 16-21.
11. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации каучуков. Изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1972. – 559 с.
12. Борисов Б.Н., Мошанский Н.А. Диффузия агрессивных жидкостей через полимерные материалы. Ж. «Пластические массы», №3, 1966 с. 12-15.
13. Борисов Ю.М. Высокоэффективные композиционные материалы на основе жидких каучуков. Воронежский ЦНТИ. № 42-98. 2с.
14. Борисов Ю.М. Эффективные композиционные материалы на основе

низкомолекулярного полибутадиенового олигомера смешанной микроструктуры ПБН. Дисс. к-та техн. наук, Воронеж, 1998.–130 с.

15. Борисов Ю.М., Макарова Т.В. Влияние дисперсности, количества и вида наполнителя на прочность каутона, основанного на низкомолекулярном каучуке. // Материалы международной научно-технической конференции «Проблемы строительного и дорожного комплексов». – Брянск: БГИТА, 1998– С. 85-87.

16. Борисов Ю.М., Пинаев С.А., Чмыхов В.А. Ползучесть каучукового бетона при сжатии в воде. // Материалы и технологии XXI века: Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции. – ч. II. – Пенза, 2001. – с.30-32

17. Борисов Ю.М., Чмыхов В.А. Влияние отрицательных температур на деформационно-прочностные показатели каутона. Международная научно-техническая конференция. Композиционные строительные материалы. Теория и практика. – Пенза, 2002. с.76-78.

18. Борисов Ю.М., Чмыхов В.А. Химически стойкий материал - каучуковый бетон. Материалы 2-й международной научно-практической конференции "Бетон и железобетон в третьем тысячелетии. – Ростов-на-Дону", 2002.

19. Борисов Ю.М., Чмыхов В.А. Химическое сопротивление каутона ПБН в некоторых агрессивных средах. Экологический вестник Черноземья. Сборник Российской экологической академии. Воронеж: ВГАУ, вып.11, 2001. с. 72-76.

20. Борисов Ю.М., Чмыхов В.А. Экспериментальная и аналитическая оценка химической стойкости в воде. Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы VII академических чтений РААСН / Белгород. гос. техн. акад. строит. мат. – Белгород, 2001. – ч.2. – с. 56-60.

21. Бутурлакин В.Т. Прочность, деформативности и трещиностойкость каутона. // Эффективные композиты, конструкции и технологии: Межвузовский сборник научных трудов. – Воронеж: Изд-во ВГАСА, 1991.– С. 113-115.

22. Вознесенский В.А. Статистические методы планирования эксперимента

в технико-экономических исследованиях. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Финансы и статистика, 1981.–263 с.

- 23. Воробьев В.А., Комар А.Г. Строительные материалы. Учебник для вузов. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1976.–475 с.
- 24. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств – М.: Химия, 1975 г.–326 с.
- 25. Вулканизация эластомеров. Под ред. Аллигера Г., Сытуна И. Пер. с англ. М.: Химия, 1967. – 428 с.
- 26. Глинка Н.Л. Общая химия. «Химия», 1975. – 364 с.
- 27. Гороковский Н.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. М., «Наукова думка», 1974. – 486 с.
- 28. ГОСТ 24452-80. Бетоны. Методы определения призменной прочности, модуля упругости и коэффициента Пуассона. – М.: Изд-во стандартов, 1985.–18 с.
- 29. ГОСТ 24544-81. Бетоны. Методы определения деформаций усадки и ползучести. – М.: Изд-во стандартов, 1985.–26 с.
- 30. ГОСТ 25246-82. Бетоны химически стойкие. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1982.–10 с.
- 31. ГОСТ 25336-82. Эксикатор. – М.: Изд-во стандартов, 1986.–9 с.
- 32. ГОСТ 25881-83. Бетоны химически стойкие. Методы испытаний. – М.: Изд-во стандартов, 1983.–8 с.
- 33. ГОСТ 8267-93. Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические требования. М.: Изд-во стандартов, 1994. 18 с.
- 34. ГОСТ 8736-93. Песок для строительных работ. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1994. 24 с.
- 35. Гофман В. Вулканизация и вулканизирующие агенты. Пер. с нем. Под ред. Поддубного И.Я. Л.: Химия, 1968. – 464 с.
- 36. Грасси Н. Химия деструкции полимеров. М., Изд-во иностр. лит-ры., 1959. – 184 с.

37. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. – М.: Химия, 1959. – 216 с.
38. Грожан Г.А. и др. Резины и эбониты в антикоррозионной технике. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976. – 68с.
39. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М., «Высшая школа», 1966. – 314 с.
40. Давыдов С.С., Соломатов В.И., Швидко Я.И. Эпоксидный полимербетон. – «Гидротехническое строительство», 1970, №9 с. 41-43.
41. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А. Химия эластомеров. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981, 376 с.
42. Должел Б. Коррозия пластических материалов и резин. М., «Химия», 1969. – 284 с.
43. Дороненков И.М. Защита промышленных зданий и сооружений от коррозии в химических производствах. М., «Химия», 1969. – 252 с.
44. Егерев В.К. Диффузационная кинетика в неподвижных средах. М., 1970. – 212 с.
45. Елшин И.М. Полимербетоны в гидротехническом строительстве. – М.: Стройиздат, 1980. – 192 с.
46. Емельянов А.В. Методика определения коэффициента диффузии реагирующего компонента раствора в случае протекания гетерогенной реакции в диффузационной области. Ж. «Физическая химия», Т., в.3, 1975. – с. 45-51.
47. Журков С.Н., Куксенко В.С., Слуцкер А.И. Микромеханика разрушения полимеров. // Проблемы прочности, 1971 №2. – с.45-50.
48. Заиков Г.Е., Моисеев Ю.В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных жидкых средах. Ж. «Пластические массы», №11, 1972. – с. 24-27.
49. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1972. – 232 с.
50. Зуев Ю.С., Гольберг Н.Н. Роль диффузии агрессивной среды при разру-

шении напряженных резин. Ж. «Механика полимеров», №4, 1967. – с. 31-34.

51. Иванов А.М., Алгазинов К.Я., Мартинец Д.В. Строительные конструкции из полимерных материалов: Учеб. Пособие для вузов. – М.: Высш. школа, 1978.–239с.

52. Иванов А.М., Потапов Ю.Б. Структурная диаграмма фурфуролацетонового пластобетона при сжатии. Механика полимеров. 1968, № 13. С. 7-19.

53. Кафаров В.В. Основы массопередачи. – М.: Высшая школа, 1972. – 496 с.

54. Корнеев А.Д., Потапов Ю.Б., Соломатов В.И. Эпоксидные полимербетоны. – Липецк: ЛГТУ, 2001. 181 с.

55. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высшая школа, 1998. – 559 с.

56. Косинин В.Г., Фиговский О.Л., Смолин В.Ф., Необрatenко Л.М. Монолитные эпоксидные, полиуретановые и полиэфирные покрытия полов. М., «Стройиздат», 1975. – 274 с.

57. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. – Изд. 4-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1978.–528 с.

58. Крашенников А.И., Шаболдин В.П. Жидкие каучуки. М.: Знание, 1987. – 32 с.

59. Кузьминский А.С., Ковун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. – М.: Химия, 1976. – 368 с.

60. Лабутин А.Л. Каучуки в антакоррозионной технике. — М.: Госхимиздат, 1962. – 112 с.

61. Лабутин А.Л., Монахова, Федорова Н.С. Антакоррозионные и герметизирующие материалы на основе жидких каучуков. – М.: Химия, 1966. – 208 с.

62. Липатов Ю.С. Физикохимия наполненных полимеров. – Киев: «Наукова думка», 1967. – 233 с.

63. Логинов В.С., Кашновская В.А. и др. «Некоторые свойства пластбетона на полиэфирных смолах». Ж. «Бетон и железобетон», №5, 1964. – с. 43-47.

64. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. – М.: Химия, 1971. – 615 с.
65. Лукомская А.И., Евстратов В.Ф. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин. – М.: Химия, 1975. – 360 с.
66. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М., «Высшая школа», 1967. – 442 с.
67. Лыков А.В. Тепломассообмен: (Справочник). 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергия, 1978. – 480 с.
68. Лыков А.В., Михайлов Ю.А. Теория тепло- и массопереноса. – М. – Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 536.
69. Макарова Т.В. Исследование параметров режима отверждения каучуково-бетонной смеси. // Материалы 52 научно-технической конференции ВГАСА. Воронеж. 2000. С. 57-59.
70. Макарова Т.В. Особенности формирования микроструктуры матрицы бетонов на основе каучукового вяжущего // Материалы 51 научно-технической конференции ВГАСА. Воронеж. 1998. С. 33-35.
71. Макарова Т.В. Эффективные строительные композиты на основе жидкого стереорегулярного полибутиленового каучука. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Воронеж, 1998. – 234 с.
72. Макарова Т.В., Борисов Ю.М. Влияние дисперсности, количества и вида наполнителя на прочность каутона, основанного на низкомолекулярном каучуке // Материалы международной научно-технической конференции «Проблемы строительного и дорожного комплексов». Брянск. БГИТА. 1998. С. 208-211.
73. Маркин В.С. Разумовский Л.П. Моисеев Г.Е. Роль структурных и сорбционных свойств полимеров в реакции деструкции. Ж. «Высокомолекулярные соединения», №6, 1976. – с. 51-56.
74. Мастики, полимербетоны и полимерсиликаты. Под ред. Патуроева В.В. и Путляева И.Е. М.: Стройиздат. 975. 224 с.
75. Миронов Ю.В., Корольков И.В., Алешин Ю.В. и др. Стойкость поли-

эфирных смол к действию агрессивных реагентов. Ж. «Пластические массы», №11, 1976. – с. 33-37.

76. Михайлов Н.В., Патуроев В.В., Крайс Р. Полимербетоны и конструкции на их основе. – М.: Стройиздат, 1989. – 304 с.

77. Мошанский Н.А., Золотницкий Н.М., Соломатов В.И., Шнейдерова В.В. Пластмассы и синтетические смолы в противокоррозионной технике. М., «Стройиздат», 1964. – с. 54-60.

78. Мошанский Н.А., Патуроев В.В. Конструктивные и химически стойкие полимербетоны. – М.: Стройиздат, 1970. – 194 с.

79. Мошанский Н.А., Путляев И.Е. и др. Химически стойкие мастики, замазки и бетоны на основе термореактивных смол. – М.: Стройиздат, 1968. – 341 с.

80. Мошанский Н.А., Путляев И.Е. Современные химически стойкие полы. М.: Стройиздат. 1973. – 120 с.

81. Мошанский Н.А., Путляев И.Е. Современные химически стойкие помещения. – М.: Стройиздат, 1973. – 193 с.

82. Мошанский Н.А., Соломатов В.Н., Пучкина Е.А. Химически стойкие мастики и растворы на полиэфирных смолах. Ж. «Бетон и железобетон», №1, 1963. – с. 29-33 с.

83. Мулин Ю.А., Пашнин Ю.А., Бугоркова Н.А., Язвина Н.Е. Защитные покрытия и футеровки на основе термопластов. – Л.: Химия, 1984. – 176 с.

84. Насертдинов М.М. Химическое сопротивление наполненных полиэфирных связующих полимербетонов. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. – М.: 1984. – 189 с.

85. Общий курс строительных материалов: Учебник для вузов / Под ред. Леоновича. И.И. – Минск: Высш. школа, 1980. – 352 с.

86. Общий курс строительных материалов: Учебное пособие для строит. спей. вузов. / Под ред. Рыбьева И.А.– М.: Высш. школа, 1987.–584 с.

87. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. Пер. с англ./ Под ред. Роговина

3.Г. – М.: Химия, 1976. – 326 с.

88. Патент РФ. № 2120425 RU. Полимербетонная смесь. Потапов Ю.Б., Борисов Ю.М., Макарова Т.В. Бюл. №29 от 20.10.98. – С. 8.

89. Патуров В.В. Длительная прочность полимербетонов. В сб. Конструктивные и химически стойкие полимербетоны. М., «Стройиздат», 1970. с. 54-58 с.

90. Патуров В.В. Полимербетоны / НИИ бетона и железобетона. – М.: Стройиздат, 1987. – 286 с.: ил.

91. Патуров В.В. Технология полимербетонов. М., «Стройиздат», 1977. – 256 с.

92. Перепелкин К.Е. Воздействие жидких агрессивных сред на ориентированные полимерные материалы. Ж. «Пластические массы», № 10, 1977. – с. 24-26.

93. Пинаев С.А. Короткие сжатые элементы строительных конструкций из эффективного композита на основе бутадиенового полимера. Дисс. к-та техн. наук, Воронеж, 2001. – 131 с.

94. Подвальный А.М. «Влияние температурных воздействий на долговечность пластбетонов». Ж. «Бетон и железобетон», № 7, 1962. – с.33-35.

95. Полянин А.Д., Вязьмин А.В., Журов А.И., Казенин Д.А. Справочник по точным решениям уравнений тепло- и массопереноса. – М.: Факториал, 1998. 368 с.

96. Потапов Ю.Б. Разработка и исследование эффективных композитов и изделий на их основе с комплексом заданных свойств. Дисс. Д-ра техн. Наук. Саранск. 1983. – 436 с.

97. Потапов Ю.Б., Барабаш Д.Е. Долговечность эффективных композиций на основе жидкого каучука СКДП-Н холодного отверждения. // Современные проблемы строительного материаловедения: Четвертые академические чтения РААСН. Материалы международной научно-технической конференции. – Пенза: ПГАСА, 1998.– С. 130-131.

98. Потапов Ю.Б., Барабаш Д.Е. Эффективные композиции на основе жидкого каучука СКДП-Н холодного отверждения для ремонта аэродромных покрытий. // Современные проблемы строительного материаловедения: Четвертые академические чтения РААСН. Материалы международной научно-технической конференции. – Пенза: ПГАСА, 1998.– С. 128-129.
99. Потапов Ю.Б., Борисов Ю.М., Золотухин С.Н., Шмелев Г.П. Эффективные полимербетоны для коррозионностойких строительных конструкций: Учебн. Пособие. – Воронеж, ВГАСУ, 2001. – 124 с.
100. Потапов Ю.Б., Борисов Ю.М., Чмыхов В.А. Аналитическое определение водостойкости каутона. Материалы Всероссийской XXXI конференции "Актуальные проблемы современного строительства". Пенза. 2001. – с.85-87.
101. Потапов Ю.Б., Золотухин С.Н., Чернышов М.Е. Высокоэффективные композиты на основе жидких каучуков и карбамидных смол. Изв. ВУЗов. Серия «Строительство», Новосибирск. № 5-6 1994. С. 30-40.
102. Потапов Ю.Б., Макарова Т.В., Борисов Ю.М. Оптимизация состава эффективного бетона на основе жидкого каучука СКДН-Н горячего отверждения // Материалы международной научно-технической конференции «Современные проблемы строительного материаловедения. Четвертые академические чтения РААСН». Пенза. ПГАСА. 1998. С. 14-15.
103. Потапов Ю.Б., Селяев В.П., Федорцов А.П. Теоретические основы коррозии полимербетонов в агрессивных средах. В сб. перспективы применения бетонополимеров и полимербетонов в строительстве. М., «Стройиздат», 1976.
104. Потапов Ю.Б., Сологуб Л.П., Барабаш Д.Е. Полимербетоны для оперативного ремонта аэродромных покрытий. Воронежский ЦНТИ. — № 97-97. – 4 с.
105. Потапов Ю.Б., Соломатов В.И., Корнеев А.Д. Полиэфирные полимербетоны. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1992.– 172с.
106. Потапов Ю.Б., Федорцов А.П., Марьямов Г.Л. Исследование коррозии полимербетонов. В сб. «Антикоррозионная защита строительных конструкций,

трубопроводов и оборудования на предприятиях химической промышленности». Минск, 1974.

107. Потапов Ю.Б., Фиговский О.Л., Чернышов М.Е. Каутон – коррозионностойкий эффективный каучуковый бетон // Серия 15. «Защита от коррозии и эксплуатационная долговечность строительных конструкций и оборудования». Аналит. обзор. Выпуск 2. – М.: ВНИИЭСМ, 1992 г. 32 с.

108. Потапов Ю.Б., Чернышов М.Е. Влияние количества, дисперсности и вида наполнителя на реологические свойства каучукового связующего. Отчет о научно-исследовательской работе. – Воронеж: ВИСИ, 1991. – 40 с.

109. Потапов Ю.Б., Чернышов М.Е. Выбор рациональной технологии каучуковых композитов// Отчет о научно-исследовательской работе. – Воронеж: ВИСИ, 1991. – 32 с.

110. Потапов Ю.Б., Чернышов М.Е. Зависимость прочности каутона от температуры формовочной смеси. Отчет о научно-исследовательской работе. – Воронеж: ВИСИ, 1992. – 42 с.

111. Потапов Ю.Б., Чернышов М.Е. Исследование реологии каучуковых смесей для эффективных полимербетонов.// Отчет о научно-исследовательской работе. – Воронеж: ВИСИ, 1989. – 28 с.

112. Потапов Ю.Б., Чернышов М.Е. Эффективные композиты на основе жидких каучуков с применением отходов промышленности: Материалы Всесоюзной научно-технической конференции «Повышение долговечности сельскохозяйственных зданий и сооружений». – Челябинск: Урало-Сибирский ДНТП. – 1990. – С. 7-8.

113. Потапов Ю.Б., Чернышов М.Е., Бутурлакин В.Т. Химически стойкие поль из плит на каучуковом связующем: Тезисы доклада научно-технической конференции «Структурообразование и свойства композиционных строительных материалов и конструкций». – Саранск. – 1990. – С. 7-8.

114. Потапов Ю.Б., Чмыхов В.А. Прочность и деформативность каутона в 30 %-ном растворе серной кислоты при длительном действии сжимающей на-

грузки. Воронежский ЦНТИ. (Информационный листок № 137). Воронеж, 2002. – с.2.

115. Потапов Ю.Б., Чмыхов В.А. Разработка каутонов повышенной химической стойкости в соляной кислоте. Воронежский ЦНТИ. (Информационный листок № 139). Воронеж, 2002. – с.2.

116. Потапов Ю.Б., Чмыхов В.А. Сопротивляемость каутона воздействию 10 %-ного раствора едкого натра при разных температурах среды. Воронежский ЦНТИ. (Информационный листок №138). Воронеж, 2002. – с.2.

117. Потапов Ю.Б., Шутилин Ю.Ф., Борисов Ю.М., Чмыхов В.А. и др. Патент № 2185346 "Полимербетонная смесь" приоритет от 20.07.2002.

118. Путляев И.Е. Уварова Н.Б. Химически стойкие полы промзданий из полимерных мастик (обзор), М., 1978. – 18 с.

119. Пушкарев Ю.Н. Исследование процессов структурирования низкомолекулярных полибутадиенов и разработка антакоррозионных покрытий на их основе. Автореф. дисс. канд. тех. наук. – Л., 1979 г.–21 с.

120. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник: Справ. Изд./ Под ред. А.А. Потехина и А.И. Ефимова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.

121. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М., «Химия», 1974. – 216 с.

122. Рекомендации по методам испытаний полимербетонов. М.: НИИЖБ Госстроя СССР. – 1984. 18 с.

123. Рекомендации по методике определения прочностных и деформативных характеристик полимербетонов при кратковременном и длительном нагружении. – М.: НИИЖБ, 1985. – 22 с.

124. Реми Г. Курс неорганической химии. М., «Мир», 1972. – 316 с.

125. Ржевская Т.Н., Соснина И.А. Производство эbonитовых изделий. – М.: Химия, 1978, – 68 с.

126. Роджерс К. Проницаемость и химическая стойкость. В сб. «конструкци-

онные свойства пластмасс». М., «Химия», 1967. с. 25-31.

127. Сатлыков А.Д. Коррозионная стойкость армированных полимербетонов на фенольных и карбамидных смолах в агрессивных средах. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. – М.: 1988. – 184 с.

128. Селяев В.П., Соломатов В.И., Ошкина Л.М. Химическое сопротивление наполненных цементных композитов. – Саранск, из-во. Мордов. Ун-та., 2001. – 152 с.

129. Смокин В.Ф., Фиговский О.Л. Полиэфирные и полиуретановые смолы в строительстве. Киев, «Будівельник», 1974. – 184 с.

130. СНиП 2.03.11-85. Защита строительных конструкций от коррозии. М.: ЦИТП Госстроя СССР. 1986. – 56 с.

131. Соломатов В.И. Водостойкость полимербетона. Ж. «Бетон и железобетон», № 8, 1974. – с. 36-39.

132. Соломатов В.И. Массоперенос в полимербетонах и мастиках. В сб. «Конструктивные и химически стойкие полимербетоны». М., «Стройиздат», 1967. – с. 48-52.

133. Соломатов В.И. Полимерцементные бетоны и пластбетоны. М., «Стройиздат», 1967. – 164 с.

134. Соломатов В.И. Проблемы улучшения свойств пластбетонов и конструкций на их основе. В сб. «Пластбетон в конструкциях транспортного строительства». М., Издательство «Транспорт», 1971. – с. 28-31.

135. Соломатов В.И. Структурообразование и технология полимеров // Строительные материалы, 1970, № 9. – с. 33-34.

136. Соломатов В.И. Структурообразование полимербетонов. Материалы всесоюзного освещения. Вильнюс, 1971. с. 37-40.

137. Соломатов В.И. Структурообразование, технология и свойства полимербетонов. Докторская диссертация. М., 1971. – 480 с.

138. Соломатов В.И., Аршинов А.Н., Панченко В.П. Ускоренный метод определения коэффициента диффузии жидкости в полимерные материалы. Ж.

«Пластические массы», № 10. с. 28-32.

139. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве / Под ред. Соломатова В.И. – М.: Стройиздат, 1988.–312 с.

140. Соломатов В.И., Клюкин В.И., Кончева Л.Ф., Масеев Л.В., Потапов Ю.Б. Армополимербетон в транспортном строительстве. – М.: Транспорт, 1979.–232с.

141. Соломатов В.И., Масеев Л.М., Kochнева Л.Ф. Химическое сопротивление полимербетонов. В сб. «Вопросы применения полимерных материалов в строительстве». Саранск, 1976. с. 47-48.

142. Соломатов В.И., Масеев Л.М., Соломатова Т.В. Ускоренный метод определения коэффициента диффузии жидкости в полимерные материалы. Ж. Известия ВУЗов, серия «Строительство и архитектура», №3, 1977. – с. 35-37.

143. Соломатов В.И., Маслаков А.Д. Белый И.В. Химическая долговечность полимербетонов. В сб. «Антикоррозионная защита строительных конструкций, трубопроводов и оборудования на предприятиях химической промышленности». Минск, 1971. – с. 41-43.

144. Соломатов В.И., Маслаков А.Д. Оценка химической стойкости полимербетонов и конструкций из них. В сб. «Применение полимерных смол в бетонных и железобетонных конструкциях». Вильнюс, 1971. 51-53.

145. Соломатов В.И., Потапов Ю.Б., Селяев В.П. Полимерные покрытия для железобетонных конструкций. Стройиздат, 1973. – 248 с.

146. Соломатов В.И., Потапов Ю.Б., Федорцов А.П. Сопротивление полимербетонов воздействию агрессивных сред // Известия ВУЗов. Строительство и архитектура, 1981, № 2. – С. 75 – 80.

147. Соломатов В.И., Селяев В.П. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с.

148. Соломатов В.И., Селяев В.П., Соколова Ю.А. Химическое сопротивление материалов. МИИТ, 2001. – 234 с.

149. Соломатова Т.В. Исследование структуры и свойств полимербетонов с полыми и пористыми заполнителями. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. – М.: 1979. – 197 с.
150. Справочник по пластическим массам. Изд. 2-е. перераб. и доп. В двух томах. Т. I. Под ред. Катаева В.М., Попова В.А., Сажина Б.И. – М.: Химия, 1975. – 448 с.
151. Справочник резинщика. – М.: Химия, 1971. – 608 с.
152. Спунин Л. Полимерные растворы и пластбетоны. М., «Стройиздат», 1967. – 188 с.
153. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента. М., «Легкая индустрия», 1974. – 286 с.
154. Тростянская Е.Б. В сб. «Наполнители полимерных материалов». М., 1969. – с.42-46.
155. Тынный А.Н. Прочность и разрушение полимеров под воздействием жидких сред. Киев, «Наукова думка», 1975. – 64 с.
156. Федорцов А.П. Исследование коррозиестойчивости полиэфирных полимербетонов. В сб. Вопросы применения полимерных материалов в строительстве. Издательство МГУ им. Н.П. Огарева, Саранск. 1979. – с. 54-56.
157. Федорцов А.П. Исследование химического сопротивления и разработка полиэфирных полимербетонов стойких к электролитам и воде. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. – М.: 1980. – 160 с.
158. Фиговский О.Л., Путляев И.Е., Шестернина Н.Ф. Повышение водостойкости полиэфирных полимеррастворов. Ж. «Строительные материалы», №6, 1971. – с. 38-40.
159. Фиговский О.Л., Сысоев О.А. Полимербетон на основе диеновых каучуков // Сб. статей «Антикоррозионные работы в строительстве». – М.: ВНИИ-ЭСМ, 1986.– С. 13-15.
160. Фомичева Н.А., Козырева Н.Г., Град Н.М. Лившиц И.М. Химическая стойкость полиэфирных стеклопластиков. Ж. «Пластические массы», №4, 1976

161. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967. – 362 с.
162. Харчевников В.И. К вопросу развития теории искусственных строительных конгломератов // Известия ВУЗов. Строительство и архитектура, 1989, № 1. – С. 48-51.
163. Харчевников В.И. Стекловолокнистые полимербетоны – коррозионно-стойкие материалы для конструкций химических производств: – Дис. д-ра техн. наук. – Воронеж, 1982. – 424 с.
164. Харчевников В.И. Стекловолокнистый полимербетон. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1976 – 116 с.
165. Харчевников В.И., Бондарев Б.А. Композиционные материалы для шпал лесовозных и общего назначения железных дорог. / Под ред. Харчевникова В.И. – Липецк: Изд-во ЛГТУ, 1996. – 256 с.
166. Харчевников В.И., Русских Ю.А. Планирование эксперимента при исследовании некоторых свойств стекловолокнистого полимербетона на основе полиэфирной смолы ПН-1 // Известия ВУЗов. Строительство и архитектура, 1981, № 1.– с. 71-74.
167. Харчевников В.И., Стадник Л.И., Никулин С.С. Отходы нефтехимии в полимербетонных композициях // Известия ВУЗов. Строительство, 1994, № 2.– с. 41-42.
168. Химическая стойкость резин и эbonитов в агрессивных средах. – М.: Химия, 1967. – 84с.
169. Химические добавки к полимерам. Справочник. – М.: Химия, 1973. – 272 с.
170. Химические реакции полимеров./ Под ред. Роговина З.А. Т. 1. –М.: Мир, 1967. – 503 с.
171. Химический энциклопедический словарь./ Под ред. Кнусянц И.Л.. – М.: Советская энциклопедия, 1983.–792 с.
172. Химия: Справочные материалы / Под ред. Третьякова Ю.Д. – М.: Про-

свещение, 1984.–239 с.

173. Хоменко В.П., Власюк Н.В. Защита строительных конструкций от коррозии (справочное пособие). – Киев: «Будівельник», 1971. – 142 с.
174. Чернышов М.Е. Оптимизация параметров приготовления полимерного связующего на основе жидких каучуков.// Эффективные композиты, конструкции и технологии: Тр. Воронежского ИСИ. 1991. – с. 8-11.
175. Чмыхов В.А. Химическая стойкость эффективного композита на основе бутадиенового полимера. Материалы 55-56-й научно-технической конференции. Краткое содержание докладов докторантов, аспирантов, соискателей и студентов по проблемам строительных наук и архитектуры. Воронеж, 2001, с 90-94.
176. Шитов В.С., Пушкарев Ю.Н. Антикоррозионные и эbonитовые покрытия. — М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1883. – 66 с.
177. Щюмон П. Диффузия в твердых телаах. М., 1966. – 178 с.
178. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1974.– 482 с.
179. Яценко В.Ф. Прочность и ползучесть слоистых пластиков (сжатие, растяжение, изгиб). – Киев: «Наукова Думка», 1966. – 116 с.
180. Bares R.A. Furane Resin Concrete and its Application to Large Diameter Sever Pipes. «Polymer in concrete» International Symposium Publication SP–58, American Concrete Institute.–Detroit, 1978. p. 48-56.
181. Kani C.N.I. How Safe Are Our Zarge Reinforced Concrete Beames. Journal of the American Concrete Institute. 1967. №.3. V.64. p. 121-184.
182. Krefeld W.J., Thurston C.W. Contribution of Longitudinal Sted to Shear Resistance of Reinforced Concrete Beames. Journal of the American Concrete Institute, №.3. 1966. V.63. p.325-343.
183. O. Figovsky, Y. Potapov, Y. Borisov, D. Beilin. Rubcon – technology of high filled composite materials // The Third international Rubber chemicals, compounding and Mixing Conference. Munich, Germany. 2002. p. 4.
184. Potapov Y.B., Figovsky O.L., Borisov Y.M. Rubber matrix as the base for

preparation on very glass of effective corrosion – resistant composites for building – Caytons // Scientific Israel – Technological Advantages, vol. 1. № 2. 1999. «Materials Environmental Engineering». pp. 54-62.

185. Pushkarev Y., Figovsky O. Protective ebonite coatings on the base of oligobutadienes // Anti-Corrosion Method and Materials. V. 46, № 4. 1999. pp. 261-267.

186. Y. Potapov, O. Figovsky, Y. Borisov. Rubber concretes with decreased hardenering temperature // Ninth annual international conference on composites engineering. ICCE/9, San Diego, California. 2002. pp 629-630.

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Регрессионный анализ начальной прочности при сжатии каутона от взаимного содержания серы + тиурама-Д и альтакса  
Файл: strength Переменных=3 Измерений=27  
ОБЩАЯ НЕЛИНЕЙНАЯ РЕГРЕССИЯ.

Модель:  $Y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_1^2 + a_4 \cdot x_2^2 + a_5 \cdot x_1 \cdot x_2$

Коэффициент	a0	a1	a2	a3	a4	a5
Значение	-304.1	136.1	833.6	-11.84	-560	-124.9
Ст. ошиб.	44.16	16.11	222.1	1.717	493.6	22.39
Значим.	1E-4	0	4.7E-3	1E-4	0.2859	5E-4

Источник Сумма квадр. Степ.своб Средн.квадр.

Регресс. 587.8 5 117.6

Остаточн 45.68 9 5.076

Вся 633.5 14

Множеств R	R^2	R^2прив	Ст.ошиб.	F	Значим
0.9633	0.9279	0.8878	2.253	23.16	2E-4

Регрессионная модель адекватна экспериментальным данным

## Анализ остатков

Хэксп	Уэксп	Урепр	остаток	Ст.остат	Ст.ошиб	Довер.инт
3.6	78.2	77.34	0.8619	0.4771	0.8078	1.74
3.6	87.6	86.74	0.8619	0.4771	0.8078	1.74
3.6	92.1	93.34	-1.238	-0.6854	0.8078	1.74
4.5	99.1	96.64	2.465	1.364	0.4664	1.005
4.5	102.4	100.4	1.985	1.099	0.4664	1.005
4.5	101.9	101.4	0.5048	0.2794	0.4664	1.005
5.4	96.2	96.75	-0.5514	-0.3053	0.8078	1.74
5.4	94.8	94.91	-0.1114	-6.169E-2	0.8078	1.74
5.4	92.1	90.27	1.829	1.012	0.8078	1.74

Регрессионный анализ стойкости каутона в 36 %-ной соляной кислоте от взаимного содержания серы + тиурама-Д и альтакса

Файл: stovkost Переменных=3 Измерений=27

## ОБЩАЯ НЕЛИНЕЙНАЯ РЕГРЕССИЯ.

Модель:  $a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_1^2 + a_4 \cdot x_2^2 + a_5 \cdot x_1 \cdot x_2$

Коэффиц.	a0	a1	a2	a3	a4	a5
Значение	-0.216	0.4543	0.58	-5.056E-2	-0.8	2.222E-2
Ст.ошиб.	0.1836	6.697E-2	0.9233	7.136E-3	2.052	9.307E-2
значим.	0.269	2E-4	0.5509	1E-4	0.7059	0.8108

Источник Сумма квадр. Степ.своб Средн.квадр.

Регресс. 7.744E-3 5 1.549E-3

Остаточн 7.893E-4 3 8.77E-5

Bcs 8.533E-3

Множеств R	R^2	R^2прив	Ст.ошиб.	F	Значим
0.9526	0.9075	0.8561	9.365E-3	17.66	4E-4

Регрессионная модель адекватна экспериментальным данным

## Анализ остатков

Файл: strength		Переменных=3			Измерений=27		
Xэксп	Yэксп	Урегр	остаток	Ст.остат	Ст.ошиб	Довер.инт	
3.6	0.85	0.8452	4.81E-3	0.6405	3.358E-3	7.233E-3	
3.6	0.86	0.8642	-4.19E-3	-0.5581	3.358E-3	7.233E-3	
3.6	0.87	0.8792	-9.191E-3	-1.224	3.358E-3	7.233E-3	
4.5	0.89	0.8885	1.524E-3	0.2029	1.939E-3	4.176E-3	
4.5	0.91	0.9085	1.524E-3	0.2029	1.939E-3	4.176E-3	
4.5	0.93	0.9245	5.524E-3	0.7357	1.939E-3	4.176E-3	
5.4	0.86	0.8499	1.014E-2	1.351	3.358E-3	7.233E-3	
5.4	0.87	0.8709	-8.571E-4	-0.1142	3.358E-3	7.233E-3	
5.4	0.89	0.8879	2.143E-3	0.2854	3.358E-3	7.233E-3	

## Регрессионный анализ прочности каутона после выдержки в 36 %-ной соляной кислоте от взаимного содержания серы + тиурама-Д и альтакса

Файл: 3 Переменных=3 Измерений=27  
ОБЩАЯ НЕЛИНЕЙНАЯ РЕГРЕССИЯ.

Модель:  $Y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_1^2 + a_4 \cdot x_2^2 + a_5 \cdot x_1 \cdot x_2$

Коэффициент	a0	a1	a2	a3	a4	a5
Значение	-369.5	162.7	774.4	-15.26	-552.9	-106
Ст.ошиб.	49.64	18.11	249.7	1.93	554.9	25.17
Значим.	1E-4	0	1.23E-2	1E-4	0.6532	2.5E-3

Источник	Сумма квадр.	Степ.своб	Средн.квадр.
Регресс.	774	5	154.8
Остаточн	57.73	3	6.414
Вся	831.7	8	

Множеств R	R^2	R^2прив	Ст. ошиб.	F	Значим
0.9647	0.9306	0.892	2.533	24.13	1E-4

ХЭКСП	ҮЭКСП	Үргерг	остаток	Ст.остат	Ст.ошиб	Довер.инт
3.6	66.47	65.05	1.419	0.6986	0.9081	1.956
3.6	75.34	75.01	0.3224	0.1588	0.9081	1.956
3.6	80.13	82.21	-2.084	-1.026	0.9081	1.956
4.5	88.2	85.97	2.228	1.097	0.5243	1.129
4.5	93.18	91.16	2.017	0.9932	0.5243	1.129
4.5	94.77	93.59	1.176	0.5792	0.5243	1.129
5.4	82.73	82.17	0.5572	0.2744	0.9081	1.956
5.4	82.48	82.6	-0.121	-5.957E-2	0.9081	1.956
5.4	81.97	80.25	1.714	0.8442	0.9081	1.956

## Регрессионный анализ начальной прочности при сжатии каутона от содержания оксида титана

Файл: 4 Переменных=2 Измерений=8  
ПРОСТАЯ РЕГРЕССИЯ. Переменные: x1 x2

Модель: линейная  $Y = a_0 + a_1 * x$

Коэф.	a0	a1
Значение	102.5	0.72
Ст.ошиб.	0.2622	0.1131
Значим.	1E-4	2.01E-2

Источник	Сумма квадр.	Степ.своб	Средн.квадр.
Регресс.	0.648	1	0.648
Остаточн	3.198E-2	2	1.599E-2
Вся	0.68	3	

Множеств R	R^2	R^2прив	Ст.ошиб.	F	Значим
0.9762	0.953	0.9295	0.1264	40.53	6E-4

Переменных=2				Измерений=8		
Хэксп	Уэксп	Урегр	остаток	Ст.остат	Ст.ошиб	Довер.инт
1.5	103.6	103.6	4E-2	0.3873	8.641E-2	0.3614
2	103.8	103.9	-0.12	-1.162	5.657E-2	0.2366
2.5	104.4	104.3	0.12	1.162	5.657E-2	0.2366
3	104.6	104.6	-4E-2	-0.3873	8.641E-2	0.3614

Регрессионный анализ стойкости каутона в 36 %-ной соляной кислоте  
от содержания оксида титана

Файл: 5  
ПРОСТАЯ РЕГРЕССИЯ.

Переменных=2  
Переменные: x1 x2

Измерений=8

Модель: парабола  $Y = a_0 + a_1 * x + a_2 * x^2$

Коэффи.	a0	a1	a2
Значение	64.21	28.61	-6.3
Ст.ошиб.	10.65	9.91	2.191
Значим.	0.1089	0.2209	0.2218

Источник	Сумма квадр.	Степ.своб	Средн.квадр.
Регресс.	10.01	2	5.004
Остаточн	1.2	1	1.2
Вся	11.21	3	

Множеств R	R^2	R^2прив	Ст.ошиб.	F	Значим
0.9449	0.8929	0.6787	1.096	4.168	0.33

Файл:	Переменных=2					Измерений=8
Хэксп	Уэксп	Урегр	остаток	Ст.остат	Ст.ошиб	Довер.инт
1.5	93.2	92.95	0.245	0.3873	0.5293	6.616
2	95.5	96.24	-0.735	-1.162	0.3465	4.331
2.5	97.1	96.37	0.735	1.162	0.3465	4.331
3	93.1	93.34	-0.245	-0.3873	0.5293	6.616

Регрессионный анализ прочности каутона после выдержки в 36 %-ной соляной кислоте от содержания оксида титана

Файл:  
ПРОСТАЯ РЕГРЕССИЯ.

Переменных=2  
Переменные: x1 x2

Измерений=8

Модель: парабола  $Y = a_0 + a_1 * x + a_2 * x^2$

Коэффи.	a0	a1	a2
Значение	0.634	0.266	-6E-2
Ст.ошиб.	8.697E-2	8.089E-2	1.789E-2
Значим.	8.92E-2	0.1967	0.1932

Источник	Сумма квадр.	Степ.своб	Средн.квадр.
Регресс.	9.2E-4	2	4.6E-4
Остаточн	8E-5	1	8E-5
Вся	1E-3	3	

Множеств R	R^2	R^2прив	Ст.ошиб.	F	Значим
0.9592	0.92	0.76	8.944E-3	5.75	0.2875

Файл:	Переменных=2					Измерений=8
Хэксп	Уэксп	Урегр	остаток	Ст.остат	Ст.ошиб	Довер.инт
1.5	0.9	0.898	2E-3	0.3873	4.32E-3	5.401E-2
2	0.92	0.926	-6E-3	-1.162	2.828E-3	3.536E-2
2.5	0.93	0.924	6E-3	1.162	2.828E-3	3.536E-2
3	0.89	0.892	-2E-3	-0.3873	4.32E-3	5.401E-2

Регрессионный анализ начальной прочности при сжатии каутона от содержания сульфата бария

Файл: Переменных=2 Измерений=8  
ПРОСТАЯ РЕГРЕССИЯ. Переменные: x1 x2

Модель: парабола  $Y = a_0 + a_1 * x + a_2 * x^2$

Коэффи.	a0	a1	a2
Значение	93.76	6.09	-1.05
Ст.ошиб.	4.107	2.525	0.3578
Значим.	2.72E-2	0.258	0.2178

Источник	Сумма квадр.	Степ.своб	Средн.квадр.
Регресс.	12.35	2	6.174
Остаточн	0.512	1	0.512
Вся	12.86	3	

Множеств R	R^2	R^2прив	Ст.ошиб.	F	Значим
0.9799	0.9602	0.8806	0.7155	12.06	0.2074

Файл:	Переменных=2				Измерений=8	
Хэксп	Уэксп	Урегр	остаток	Ст.остат	Ст.ошиб	Довер.инт
2	101.9	101.7	0.16	0.3873	0.3456	4.321
3	102.1	102.6	-0.48	-1.162	0.2263	2.828
4	101.8	101.3	0.48	1.162	0.2263	2.828
5	97.8	97.96	-0.16	-0.3873	0.3456	4.321

Регрессионный анализ стойкости каутона в 36 %-ной соляной кислоте от содержания сульфата бария

Файл: Переменных=2 Измерений=8  
ПРОСТАЯ РЕГРЕССИЯ. Переменные: x1 x2

Модель: парабола  $Y = a_0 + a_1 * x + a_2 * x^2$

Коэффи.	a0	a1	a2
Значение	74.15	10.6	-1.475
Ст.ошиб.	6.546	4.024	0.5702
Значим.	5.55E-2	0.2394	0.2431

Источник	Сумма квадр.	Степ.своб	Средн.квадр.
Регресс.	9.067	2	4.534
Остаточн	1.301	1	1.301
Вся	10.37	3	

Множеств R	R^2	R^2прив	Ст.ошиб.	F	Значим
0.9352	0.8746	0.6237	1.14	3.486	0.3559

Файл:	Переменных=2				Измерений=8	
Хэксп	Уэксп	Урегр	остаток	Ст.остат	Ст.ошиб	Довер.инт
2	89.7	89.44	0.255	0.3873	0.5509	6.886
3	91.9	92.67	-0.765	-1.162	0.3606	4.508
4	93.7	92.94	0.765	1.162	0.3606	4.508
5	90	90.25	-0.255	-0.3873	0.5509	6.886

Регрессионный анализ прочности каутона после выдержки в 36 %-ной соляной кислоте от содержания сульфата бария

Файл: Переменных=2 Измерений=8  
ПРОСТАЯ РЕГРЕССИЯ. Переменные: x1 x2

Модель: парабола  $Y = a_0 + a_1 * x + a_2 * x^2$

Коэф.	a0	a1	a2
Значение	0.801	4.9E-2	-5E-3
Ст.ошиб.	2.567E-2	1.578E-2	2.236E-3
Значим.	2.06E-2	0.2071	0.275

Источник	Сумма квадр.	Степ.своб	Средн.квадр.
Регресс.	1.08E-3	2	5.4E-4
Остаточн	2E-5	1	2E-5
Вся	1.1E-3	3	

Множеств R	R^2	R^2прив	Ст.ошиб.	F	Значим
0.9909	0.9818	0.9455	4.472E-3	27	0.1421

Файл:		Переменных=2			Измерений=8	
Хэксп	Уэксп	Урегр	остаток	Ст.остат	Ст.ошиб	Довер.инт
2	0.88	0.879	1E-3	0.3873	2.16E-3	2.7E-2
3	0.9	0.903	-3E-3	-1.162	1.414E-3	1.768E-2
4	0.92	0.917	3E-3	1.162	1.414E-3	1.768E-2
5	0.92	0.921	-1E-3	-0.3873	2.16E-3	2.7E-2

**РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА СТОЙКОСТИ И  
МАССОПОГЛОЩЕНИЯ КАУТОНА**

Таблица 1

Показатели		время экспонирования, сут.							$R^2$
		0	30	60	90	180	270	360	
30 %-ный раствор серной кислоты									
$\Delta m, \%$	Эксперимент	0	0,073	0,12	0,16	0,23	0,27	0,28	
	по (3.23)	0	0,071	0,122	0,159	0,218	0,24	0,248	0,993
	по (3.26)	0	0,073	0,127	0,168	0,238	0,268	0,28	0,998
$K_{xc}$	Эксперимент	1	0,99	0,976	0,971	0,957	0,955	0,95	
	по (3.24)	1	0,987	0,978	0,971	0,96	0,956	0,955	0,990
	по (3.28)	1	0,988	0,977	0,969	0,957	0,951	0,949	0,993
70 %-ный раствор серной кислоты									
$\Delta m, \%$	Эксперимент	0	0,08	0,14	0,18	0,26	0,3	0,33	
	по (3.23)	0	0,081	0,139	0,18	0,247	0,271	0,28	0,989
	по (3.26)	0	0,082	0,144	0,19	0,27	0,303	0,317	0,996
$K_{xc}$	Эксперимент	1	0,984	0,967	0,955	0,935	0,93	0,92	
	по (3.24)	1	0,981	0,967	0,957	0,941	0,935	0,933	0,989
	по (3.28)	1	0,98	0,965	0,954	0,935	0,927	0,924	0,993
5 %-ный раствор фосфорной кислоты									
$\Delta m, \%$	Эксперимент	0	0,055	0,081	0,102	0,127	0,136	0,14	
	по (3.23)	0	0,053	0,084	0,101	0,119	0,123	0,123	0,988
	по (3.26)	0	0,055	0,088	0,108	0,133	0,138	0,139	0,996
$K_{xc}$	Эксперимент	1	0,979	0,963	0,953	0,94	0,937	0,935	
	по (3.24)	1	0,976	0,963	0,955	0,947	0,945	0,945	0,984
	по (3.28)	1	0,975	0,961	0,951	0,941	0,938	0,938	0,993
3 %-ный раствор азотной кислоты									
$\Delta m, \%$	Эксперимент	0	0,14	0,25	0,37	0,51	0,59	0,63	
	по (3.23)	0	0,134	0,256	0,367	0,647	0,859	1,02	0,949
	по (3.26)	0	0,127	0,233	0,32	0,5	0,601	0,659	0,991
$K_{xc}$	Эксперимент	1	0,94	0,92	0,87	0,82	0,81	0,81	
	по (3.24)	1	0,953	0,911	0,872	0,774	0,7	0,644	0,889
	по (3.28)	1	0,955	0,919	0,888	0,825	0,79	0,77	0,959

Продолжение табл. 1

Показатели		время экспонирования, сут.							$R^2$
		0	30	60	90	180	270	360	
5 %-ный раствор соляной кислоты									
$\Delta m, \%$	Эксперимент	0	0,04	0,06	0,08	0,12	0,13	0,13	
	по (3.23)	0	0,038	0,063	0,079	0,101	0,107	0,108	0,979
	по (3.26)	0	0,039	0,066	0,085	0,113	0,122	0,125	0,991
$K_{xc}$	Эксперимент	1	0,94	0,91	0,87	0,82	0,81	0,8	
	по (3.24)	1	0,94	0,902	0,876	0,842	0,833	0,83	0,985
	по (3.28)	1	0,939	0,896	0,867	0,823	0,809	0,804	0,994
36 %-ный раствор соляной кислоты									
$\Delta m, \%$	Эксперимент	0	0,16	0,38	0,52	0,877	1,05	1,14	
	по (3.23)	0	0,183	0,358	0,526	0,988	1,394	1,751	0,957
	по (3.26)	0	0,176	0,332	0,47	0,796	1,023	1,181	0,991
$K_{xc}$	Эксперимент	1	0,95	0,89	0,83	0,768	0,73	0,69	
	по (3.24)	1	0,942	0,887	0,834	0,689	0,561	0,449	0,937
	по (3.28)	1	0,945	0,896	0,852	0,749	0,678	0,628	0,977
5 %-ный раствор уксусной кислоты									
$\Delta m, \%$	Эксперимент	0	0,063	0,108	0,142	0,164	0,195	0,218	
	по (3.23)	0	0,063	0,108	0,142	0,197	0,219	0,227	0,983
	по (3.26)	0	0,061	0,104	0,134	0,179	0,194	0,199	0,983
$K_{xc}$	Эксперимент	1	0,92	0,88	0,87	0,84	0,823	0,816	
	по (3.24)	1	0,936	0,89	0,856	0,799	0,777	0,769	0,957
	по (3.28)	1	0,938	0,894	0,864	0,818	0,803	0,797	0,971
10 %-ный раствор молочной кислоты									
$\Delta m, \%$	Эксперимент	0	0,07	0,12	0,168	0,22	0,26	0,28	
	по (3.23)	0	0,068	0,123	0,167	0,256	0,303	0,328	0,992
	по (3.26)	0	0,066	0,118	0,158	0,233	0,268	0,285	0,996
$K_{xc}$	Эксперимент	1	0,987	0,979	0,97	0,965	0,96	0,95	
	по (3.24)	1	0,988	0,978	0,97	0,954	0,946	0,942	0,964
	по (3.28)	1	0,988	0,979	0,972	0,958	0,952	0,949	0,967
10 %-ный раствор лимонной кислоты									
$\Delta m, \%$	Эксперимент	0	0,053	0,082	0,109	0,117	0,135	0,144	
	по (3.23)	0	0,051	0,085	0,108	0,14	0,15	0,153	0,983
	по (3.26)	0	0,05	0,082	0,103	0,13	0,138	0,14	0,986
$K_{xc}$	Эксперимент	1	0,958	0,927	0,907	0,89	0,88	0,873	
	по (3.24)	1	0,956	0,927	0,908	0,88	0,871	0,869	0,995
	по (3.28)	1	0,957	0,93	0,912	0,888	0,882	0,88	0,996

Продолжение табл. 1

Показатели		время экспонирования, сут.							$R^2$
		0	30	60	90	180	270	360	
<b>25 %-ный водный раствор аммиак</b>									
$\Delta m, \%$	Эксперимент	0	0,087	0,131	0,174	0,225	0,277	0,306	
	по (3.23)	0	0,083	0,137	0,172	0,219	0,232	0,235	0,956
	по (3.26)	0	0,086	0,146	0,188	0,254	0,276	0,284	0,978
$K_{xc}$	Эксперимент	1	0,941	0,917	0,894	0,841	0,825	0,815	
	по (3.24)	1	0,948	0,914	0,893	0,863	0,855	0,853	0,972
	по (3.28)	1	0,946	0,908	0,882	0,841	0,827	0,822	0,990
<b>10 %-ный раствор едкий натрий</b>									
$\Delta m, \%$	Эксперимент	0	0,06	0,1	0,139	0,174	0,2	0,22	
	по (3.23)	0	0,058	0,103	0,138	0,204	0,235	0,25	0,990
	по (3.26)	0	0,057	0,1	0,132	0,189	0,213	0,223	0,993
$K_{xc}$	Эксперимент	1	0,966	0,944	0,924	0,908	0,889	0,871	
	по (3.24)	1	0,968	0,943	0,924	0,887	0,87	0,862	0,982
	по (3.28)	1	0,969	0,945	0,927	0,896	0,882	0,876	0,983
<b>10 %-ный раствор едкий калий</b>									
$\Delta m, \%$	Эксперимент	0	0,05	0,085	0,114	0,15	0,16	0,17	
	по (3.23)	0	0,049	0,086	0,114	0,161	0,181	0,19	0,994
	по (3.26)	0	0,048	0,083	0,109	0,151	0,166	0,173	0,998
$K_{xc}$	Эксперимент	1	0,988	0,98	0,974	0,97	0,965	0,96	
	по (3.24)	1	0,989	0,98	0,974	0,963	0,958	0,956	0,978
	по (3.28)	1	0,989	0,981	0,975	0,965	0,961	0,96	0,977
<b>дизельное топливо</b>									
$\Delta m, \%$	Эксперимент	0	0,11	0,148	0,216	0,264	0,3	0,31	
	по (3.23)	0	0,098	0,164	0,209	0,275	0,296	0,302	0,992
	по (3.26)	0	0,097	0,164	0,208	0,273	0,294	0,3	0,991
$K_{xc}$	Эксперимент	1	0,958	0,927	0,917	0,882	0,88	0,878	
	по (3.24)	1	0,959	0,932	0,913	0,885	0,877	0,874	0,995
	по (3.28)	1	0,959	0,932	0,913	0,886	0,877	0,875	0,994
<b>Ацетон</b>									
$\Delta m, \%$	Эксперимент	0	0,1	0,148	0,184	0,203	0,22	0,249	
	по (3.23)	0	0,097	0,152	0,182	0,214	0,219	0,22	0,979
	по (3.26)	0	0,099	0,155	0,187	0,223	0,229	0,231	0,982
$K_{xc}$	Эксперимент	1	0,959	0,917	0,904	0,897	0,89	0,882	
	по (3.24)	1	0,949	0,921	0,906	0,889	0,886	0,886	0,982
	по (3.28)	1	0,949	0,92	0,903	0,884	0,884	0,88	0,983

Продолжение табл. 1

Показатели		время экспонирования, сут.							$R^2$
		0	30	60	90	180	270	360	
30 %-ный раствор медного купороса									
$\Delta m$ , %	Эксперимент	0	0,039	0,072	0,095	0,139	0,167	0,195	
	по (3.23)	0	0,04	0,071	0,095	0,141	0,163	0,173	0,990
	по (3.26)	0	0,04	0,073	0,1	0,153	0,181	0,196	0,995
$K_{xc}$	Эксперимент	1	0,97	0,937	0,918	0,86	0,845	0,835	
	по (3.24)	1	0,966	0,939	0,918	0,879	0,86	0,851	0,995
	по (3.28)	1	0,965	0,937	0,914	0,869	0,845	0,832	0,995
насыщенный раствор хлорида натрия									
$\Delta m$ , %	Эксперимент	0	0,02	0,04	0,05	0,063	0,08	0,09	
	по (3.23)	0	0,022	0,038	0,051	0,073	0,084	0,088	0,985
	по (3.26)	0	0,021	0,038	0,05	0,072	0,081	0,085	0,982
$K_{xc}$	Эксперимент	1	0,989	0,98	0,972	0,963	0,96	0,957	
	по (3.24)	1	0,988	0,979	0,973	0,96	0,955	0,952	0,992
	по (3.28)	1	0,988	0,98	0,973	0,961	0,956	0,954	0,994

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ КАУТОНА НА  
СРОК СЛУЖБЫ 10 ЛЕТ ПО ГОСТ 25881-83**

## Приложение 3

Прогнозирование долговечности каутона на срок службы 10 лет по ГОСТ 25881-83

$\tau_i$ , сут	$K_{xc_i}$	$\lg K_{xc_i}$	$\lg \tau_i$	$\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}$	$\lg \tau - \lg \tau_i$	$(\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}) \times (\lg \tau - \lg \tau_i)$	$(\lg \tau - \lg \tau_i)^2$
ВОДА							
30	0,997	1,477	-0,001	-0,001	0,598	-0,0004	0,3579
60	0,995	1,778	-0,002	0,000	0,297	0,0000	0,0884
90	0,995	1,954	-0,002	0,000	0,121	0,0000	0,0147
180	0,995	2,255	-0,002	0,000	-0,180	0,0000	0,0324
270	0,995	2,431	-0,002	0,000	-0,356	-0,0001	0,1267
360	0,995	2,556	-0,002	0,000	-0,481	-0,0001	0,2313
Суммы		12,452	-0,012			-0,0005	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,002$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$	$a = -0,0008$	$b = -0,0006$	$\lg K_{xc} = -0,0029$	$K_{xc} = 0,993$	
3 %-НЫЙ РАСТВОР АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ							
30	0,94	1,477	-0,027	-0,039	0,598	-0,0231	0,3579
60	0,92	1,778	-0,036	-0,029	0,297	-0,0087	0,0884
90	0,87	1,954	-0,060	-0,005	0,121	-0,0006	0,0147
180	0,82	2,255	-0,086	0,021	-0,180	-0,0037	0,0324
270	0,81	2,431	-0,092	0,026	-0,356	-0,0093	0,1267
360	0,81	2,556	-0,092	0,026	-0,481	-0,0125	0,2313
Суммы		12,452	-0,393			-0,0579	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,065$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$	$a = 0,0757$	$b = -0,0680$	$\lg K_{xc} = -0,1662$	$K_{xc} = 0,682$	

## Продолжение приложения 3

$\tau_i$ , сут	$K_{xc_i}$	$\lg K_{xc_i}$	$\lg \tau_i$	$\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}$	$\lg \tau - \lg \tau_i$	$(\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}) \times$ $(\lg \tau - \lg \tau_i)$	$(\lg \tau - \lg \tau_i)^2$
30 %-НЫЙ РАСТВОР СЕРНОЙ КИСЛОТЫ							
30	0,99	1,477	-0,004	-0,010	0,598	-0,0063	0,3579
60	0,976	1,778	-0,011	-0,004	0,297	-0,0013	0,0884
90	0,971	1,954	-0,013	-0,002	0,121	-0,0002	0,0147
180	0,957	2,255	-0,019	0,004	-0,180	-0,0008	0,0324
270	0,955	2,431	-0,020	0,005	-0,356	-0,0018	0,1267
360	0,95	2,556	-0,022	0,007	-0,481	-0,0036	0,2313
Суммы		12,452	-0,089			-0,0140	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,015$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$	$a = 0,0192$	$b = -0,0164$	$\lg K_{xc} = -0,0391$	$K_{xc} = 0,914$	
70 %-НЫЙ РАСТВОР СЕРНОЙ КИСЛОТЫ							
30	0,984	1,477	-0,007	-0,016	0,598	-0,0096	0,3579
60	0,967	1,778	-0,015	-0,009	0,297	-0,0025	0,0884
90	0,955	1,954	-0,020	-0,003	0,121	-0,0004	0,0147
180	0,935	2,255	-0,029	0,006	-0,180	-0,0011	0,0324
270	0,93	2,431	-0,032	0,008	-0,356	-0,0030	0,1267
360	0,92	2,556	-0,036	0,013	-0,481	-0,0063	0,2313
Суммы		12,452	-0,138			-0,0229	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,023$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$	$a = 0,0328$	$b = -0,0269$	$\lg K_{xc} = -0,0630$	$K_{xc} = 0,865$	

## Продолжение приложения 3

$\tau_i$ , сут	$K_{xc_i}$	$\lg K_{xc_i}$	$\lg \tau_i$	$\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}$	$\lg \tau - \lg \tau_i$	$(\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}) \times$ $(\lg \tau - \lg \tau_i)$	$(\lg \tau - \lg \tau_i)^2$
5 %-ННЫЙ РАСТВОР СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ							
30	0,94	1,477	-0,027	-0,040	0,598	-0,0241	0,3579
60	0,91	1,778	-0,041	-0,026	0,297	-0,0078	0,0884
90	0,87	1,954	-0,060	-0,007	0,121	-0,0008	0,0147
180	0,82	2,255	-0,086	0,019	-0,180	-0,0034	0,0324
270	0,81	2,431	-0,092	0,024	-0,356	-0,0087	0,1267
360	0,8	2,556	-0,097	0,030	-0,481	-0,0143	0,2313
Суммы		12,452	-0,403			-0,0591	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,067$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$	$a = 0,0769$	$b = -0,0694$	$\lg K_{xc} = -0,1700$	$K_{xc} = 0,676$	
36 %-ННЫЙ РАСТВОР СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ							
30	0,95	1,477	-0,022	-0,072	0,598	-0,0431	0,3579
60	0,89	1,778	-0,051	-0,044	0,297	-0,0130	0,0884
90	0,83	1,954	-0,081	-0,013	0,121	-0,0016	0,0147
180	0,768	2,255	-0,115	0,020	-0,180	-0,0036	0,0324
270	0,73	2,431	-0,137	0,042	-0,356	-0,0151	0,1267
360	0,69	2,556	-0,161	0,067	-0,481	-0,0321	0,2313
Суммы		12,452	-0,566			-0,1086	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,094$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$	$a = 0,1704$	$b = -0,1276$	$\lg K_{xc} = -0,2833$	$K_{xc} = 0,521$	

## Продолжение приложения 3

$\tau_i$ , сут	$K_{xc_i}$	$\lg K_{xc_i}$	$\lg \tau_i$	$\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}$	$\lg \tau - \lg \tau_i$	$(\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}) \times$ $(\lg \tau - \lg \tau_i)$	$(\lg \tau - \lg \tau_i)^2$
5 %-НЬЙ РАСТВОР ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ							
30	0,979	1,477	-0,009	-0,013	0,598	-0,0075	0,3579
60	0,963	1,778	-0,016	-0,005	0,297	-0,0016	0,0884
90	0,953	1,954	-0,021	-0,001	0,121	-0,0001	0,0147
180	0,94	2,255	-0,027	0,005	-0,180	-0,0009	0,0324
270	0,937	2,431	-0,028	0,006	-0,356	-0,0023	0,1267
360	0,935	2,556	-0,029	0,007	-0,481	-0,0036	0,2313
Суммы		12,452	-0,131			-0,0160	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,022$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$	$a = 0,0172$	$b = -0,0188$	$\lg K_{xc} = -0,0497$	$K_{xc} = 0,892$	
10 %-НЬЙ РАСТВОР ЕДКОГО НАТРА							
30	0,966	1,477	-0,015	-0,023	0,598	-0,0137	0,3579
60	0,944	1,778	-0,025	-0,013	0,297	-0,0038	0,0884
90	0,924	1,954	-0,034	-0,004	0,121	-0,0004	0,0147
180	0,908	2,255	-0,042	0,004	-0,180	-0,0007	0,0324
270	0,889	2,431	-0,051	0,013	-0,356	-0,0047	0,1267
360	0,871	2,556	-0,060	0,022	-0,481	-0,0106	0,2313
Суммы		12,452	-0,227			-0,0340	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,038$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$	$a = 0,0450$	$b = -0,0399$	$\lg K_{xc} = -0,0970$	$K_{xc} = 0,800$	

## Продолжение приложения 3

$\tau_i$ , сут	$K_{xc_i}$	$\lg K_{xc_i}$	$\lg \bar{\tau}_i$	$\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}$	$\lg \tau - \lg \tau_i$	$(\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}) \times$ $(\lg \tau - \lg \tau_i)$	$(\lg \tau - \lg \tau_i)^2$
10 %-НЫЙ РАСТВОР ЕДКОГО КАЛИЯ							
30	0,988	1,477	-0,005	-0,007	0,598	-0,0040	0,3579
60	0,98	1,778	-0,009	-0,003	0,297	-0,0010	0,0884
90	0,974	1,954	-0,011	-0,001	0,121	-0,0001	0,0147
180	0,97	2,255	-0,013	0,001	-0,180	-0,0002	0,0324
270	0,965	2,431	-0,015	0,003	-0,356	-0,0012	0,1267
360	0,96	2,556	-0,018	0,006	-0,481	-0,0028	0,2313
Суммы		12,452	-0,072			-0,0093	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,012$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$	$a = 0,0106$	$b = -0,0109$	$\lg K_{xc} = -0,0281$	$K_{xc} = 0,937$	
25 %-НЫЙ ВОДНЫЙ РАСТВОР АММИАКА							
30	0,941	1,477	-0,026	-0,034	0,598	-0,0201	0,3579
60	0,917	1,778	-0,038	-0,022	0,297	-0,0067	0,0884
90	0,894	1,954	-0,049	-0,011	0,121	-0,0014	0,0147
180	0,841	2,255	-0,075	0,015	-0,180	-0,0027	0,0324
270	0,825	2,431	-0,084	0,023	-0,356	-0,0084	0,1267
360	0,815	2,556	-0,089	0,029	-0,481	-0,0138	0,2313
Суммы		12,452	-0,360			-0,0531	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,060$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$	$a = 0,0694$	$b = -0,0624$	$\lg K_{xc} = -0,1524$	$K_{xc} = 0,704$	

## Продолжение приложения 3

$\tau_i$ , сут	$K_{xc_i}$	$\lg K_{xc_i}$	$\lg \tau_i$	$\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}$	$\lg \tau - \lg \tau_i$	$(\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}) \times$ $(\lg \tau - \lg \tau_i)$	$(\lg \tau - \lg \tau_i)^2$
10 %-НЫЙ РАСТВОР МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ							
30	0,987	1,477	-0,006	-0,008	0,598	-0,0049	0,3579
60	0,979	1,778	-0,009	-0,005	0,297	-0,0014	0,0884
90	0,97	1,954	-0,013	-0,001	0,121	-0,0001	0,0147
180	0,965	2,255	-0,015	0,002	-0,180	-0,0003	0,0324
270	0,96	2,431	-0,018	0,004	-0,356	-0,0014	0,1267
360	0,95	2,556	-0,022	0,008	-0,481	-0,0040	0,2313
Суммы		12,452	-0,084			-0,0121	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,014$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$	$a = 0,0155$	$b = -0,0142$	$\lg K_{xc} = -0,0349$	$K_{xc} = 0,923$	
10 %-НЫЙ РАСТВОР ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ							
30	0,958	1,477	-0,019	-0,025	0,598	-0,0147	0,3579
60	0,927	1,778	-0,033	-0,010	0,297	-0,0030	0,0884
90	0,907	1,954	-0,042	-0,001	0,121	-0,0001	0,0147
180	0,89	2,255	-0,051	0,007	-0,180	-0,0013	0,0324
270	0,88	2,431	-0,056	0,012	-0,356	-0,0044	0,1267
360	0,873	2,556	-0,059	0,016	-0,481	-0,0076	0,2313
Суммы		12,452	-0,259			-0,0312	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,043$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$	$a = 0,0328$	$b = -0,0366$	$\lg K_{xc} = -0,0974$	$K_{xc} = 0,799$	

## Продолжение приложения 3

$\tau_i$ , сут	$K_{xc_i}$	$\lg K_{xc_i}$	$\lg \bar{\tau}_i$	$\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}$	$\lg \tau - \lg \tau_i$	$(\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}) \times$ $(\lg \tau - \lg \tau_i)$	$(\lg \tau - \lg \tau_i)^2$
5 %-НЫЙ РАСТВОР УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ							
30	0,92	1,477	-0,036	-0,031	0,598	-0,0183	0,3579
60	0,88	1,778	-0,056	-0,011	0,297	-0,0034	0,0884
90	0,87	1,954	-0,060	-0,006	0,121	-0,0008	0,0147
180	0,84	2,255	-0,076	0,009	-0,180	-0,0016	0,0324
270	0,823	2,431	-0,085	0,018	-0,356	-0,0063	0,1267
360	0,816	2,556	-0,088	0,022	-0,481	-0,0103	0,2313
Суммы		12,452	-0,401			-0,0407	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,067$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$	$a = 0,0324$	$b = -0,0478$	$\lg K_{xc} = -0,1376$	$K_{xc} = 0,728$	
НАСЫЩЕННЫЙ ВОДНЫЙ РАСТВОР ХЛORИДА НАТРИЯ							
30	0,989	1,477	-0,005	-0,008	0,598	-0,0050	0,3579
60	0,98	1,778	-0,009	-0,004	0,297	-0,0013	0,0884
90	0,972	1,954	-0,012	-0,001	0,121	-0,0001	0,0147
180	0,963	2,255	-0,016	0,003	-0,180	-0,0006	0,0324
270	0,96	2,431	-0,018	0,005	-0,356	-0,0016	0,1267
360	0,957	2,556	-0,019	0,006	-0,481	-0,0028	0,2313
Суммы		12,452	-0,079			-0,0115	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,013$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$	$a = 0,0148$	$b = -0,0135$	$\lg K_{xc} = -0,0331$	$K_{xc} = 0,927$	

## Продолжение приложения 3

$\tau_i$ , сут	$K_{xc_i}$	$\lg K_{xc_i}$	$\lg \tau_i$	$\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}$	$\lg \tau - \lg \tau_i$	$(\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}) \times$ $(\lg \tau - \lg \tau_i)$	$(\lg \tau - \lg \tau_i)^2$
30 %-ННЫЙ РАСТВОР МЕДНОГО КУПОРОСА							
30	0,97	1,477	-0,013	-0,036	0,598	-0,0216	0,3579
60	0,937	1,778	-0,028	-0,021	0,297	-0,0062	0,0884
90	0,918	1,954	-0,037	-0,012	0,121	-0,0015	0,0147
180	0,86	2,255	-0,066	0,016	-0,180	-0,0029	0,0324
270	0,845	2,431	-0,073	0,024	-0,356	-0,0085	0,1267
360	0,835	2,556	-0,078	0,029	-0,481	-0,0140	0,2313
Суммы		12,452	-0,296			-0,0547	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,049$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$	$a = 0,0840$	$b = -0,0642$	$\lg K_{xc} = -0,1444$	$K_{xc} = 0,717$	
АЦЕТОН							
30	0,959	1,477	-0,018	-0,024	0,598	-0,0142	0,3579
60	0,917	1,778	-0,038	-0,004	0,297	-0,0013	0,0884
90	0,904	1,954	-0,044	0,002	0,121	0,0002	0,0147
180	0,897	2,255	-0,047	0,005	-0,180	-0,0009	0,0324
270	0,89	2,431	-0,051	0,009	-0,356	-0,0031	0,1267
360	0,882	2,556	-0,055	0,013	-0,481	-0,0060	0,2313
Суммы		12,452	-0,252			-0,0254	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,042$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$	$a = 0,0198$	$b = -0,0298$	$\lg K_{xc} = -0,0861$	$K_{xc} = 0,820$	

## Продолжение приложения 3

$\tau_i$ , сут	$K_{xc_i}$	$\lg K_{xc_i}$	$\lg \tau_i$	$\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}$	$\lg \tau - \lg \tau_i$	$(\lg \bar{K}_{xc} - \lg K_{xc_i}) \times$ $\times (\lg \tau - \lg \tau_i)$	$(\lg \tau - \lg \tau_i)^2$
ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО							
30	0,958	1,477	-0,019	-0,024	0,598	-0,0144	0,3579
60	0,927	1,778	-0,033	-0,010	0,297	-0,0029	0,0884
90	0,917	1,954	-0,038	-0,005	0,121	-0,0006	0,0147
180	0,882	2,255	-0,055	0,012	-0,180	-0,0021	0,0324
270	0,88	2,431	-0,056	0,013	-0,356	-0,0046	0,1267
360	0,878	2,556	-0,057	0,014	-0,481	-0,0067	0,2313
Суммы		12,452	-0,256			-0,0312	0,8513
$\tau = 3600$	$\lg \bar{K}_{xc} = -0,043$	$\lg \bar{\tau} = 2,075$		$a = 0,0336$	$b = -0,0367$	$\lg K_{xc} = -0,0970$	$K_{xc} = 0,800$

Приложение 4

**АКТЫ О ВНЕДРЕНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТ**



«УТВЕРЖДАЮ»

Генерального директора ООО «Продвижение»

Подшивалов В.В.

«12 » октября 2002 г.

## АКТ

О внедрении в производство результатов научной работы коллектива кафедры железобетонных и каменных конструкций ГОУ ВПО Воронежского государственного архитектурно-строительного университета: Борисова Ю.М. и Чмыхова В.А.

Мы, ниже подписавшаяся, комиссия в составе:

Главный инженер Гончарук-Иванов Г.В., и.о. управляющего отделения №1 Пугачев Д.П., инженер-строитель Борщ С.А. составили акт в том, что в июле 2001 г. в свиноводческом корпусе №1 отделения №1 ООО «Продвижение» осуществлен ремонт 10 п.м. дефектных участков сливных лотков конструкциями из каучукового бетона ПБН (каутона ПБН), изготавливаемого на основе низкомолекулярного полибутадиенового каучука марки ПБН. Ремонтные работы производились на основании рекомендаций разработанных авторами.

Кроме этого комиссия установила, что:

1. Внедрение результатов научной работы выше перечисленного коллектива доказало экономическую и практическую целесообразность применения каутона в качестве строительного материала, работающего в условиях воздействия агрессивных сред.

2. В результате экспериментальной проверки и оценки внешнего вида отремонтированного участка сливных лотков, после 12 месяцев работы в реальных условиях, фактов отслоения, растрескивания и коррозии у лотков, выполненных из каутона не обнаружено.

Комиссия считает возможным рекомендовать строительные материалы на основе каутона ПБН к более широкому применению на предприятиях имеющих агрессивные к традиционно используемым бетонам и стали среды. Внедрение в производство каутона ПБН в качестве коррозионностойкого материала способно привести к экономическому эффекту.

Члены комиссии:

Гончарук-Иванов Г.В.

Пугачев Д.П.

Борщ С.А.

**Утверждаю**

Ректор Воронежского государственного архитектурно-строительного университета (ВГАСУ), д.т.н., профессор Суровцев И.С.  
" 14 " Ноября 2002 г.



**АКТ ВНЕДРЕНИЯ  
результатов научных исследований в учебный процесс**

Заказчик ВГАСУ, кафедра железобетонных и каменных конструкций.

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы аспиранта кафедры ЖБКК Чмыхова В.А. "Сопротивление каучукового бетона действию агрессивных сред" внедрены в учебный процесс.

**1. Вид и форма внедрения:** полученные результаты используются при чтении спецкурса лекций для студентов строительного факультета по теме "Прогрессивные конструкции на основе эффективных композитов", а также при выполнении студентами дипломных научно-исследовательских работ.

**2. Эффективность практической реализации:** повышение качества подготовки специалистов с точки зрения приобретения ими дополнительных знаний и навыков, полезных в практической и научной деятельности.

Декан строительного факультета,  
канд. техн. наук, доцент

Мищенко В.Я.

Руководитель НИР, зав. каф. ЖБКИК,  
докт. техн. наук, профессор

Потапов Ю.Б.