Технология регулирования времени переработки и вязкости компаунда

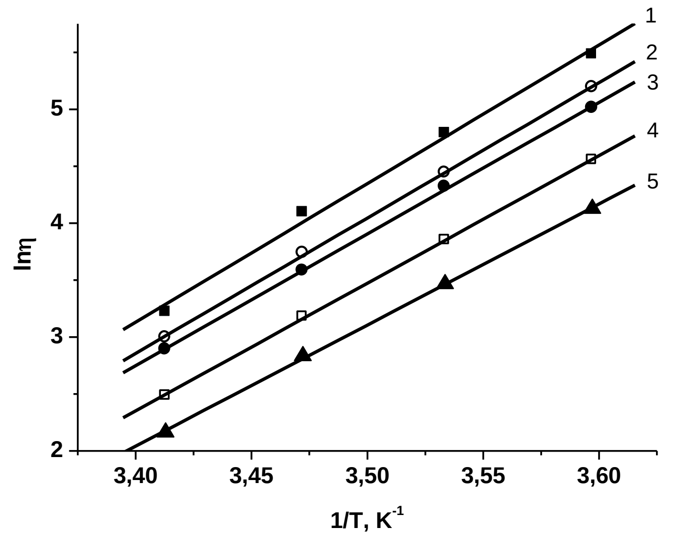
На этапе 2003 г. осуществлялся выбор активного разбавителя для оперативного регулирования вязкости компаундов КС-2 и КС-3 на месте их применения. С этой целью в компаунды вводили ацетон. Оказалось, что при введении ацетона в количестве 1% по массе связующего время переработки КС-2 при 20 ºС увеличивается до 40 мин., а вязкость снижается на 25%, с 24 до 19 Па·с. Однако через 15 суток отверждения при температуре 20 ºС прочность на сжатие уменьшилась с 85 до 65 МПа .Поэтому в дальнейшем были проведены опыты по использованию активного разбавителя с вязкостью 0,85 Па·с при 5 ^{0}С и 0,1 Па·с - при 20 ^{0}С, который образует сшитую систему с компаундом в отвержденном состоянии. Результаты измерений вязкости представлены на рисунках 1 и 2 в координатах $\ln\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Видно, что точки укладываются на прямые линии и, следовательно, описываются выражением:

$$\ln\eta = A + \frac{B}{T}$$

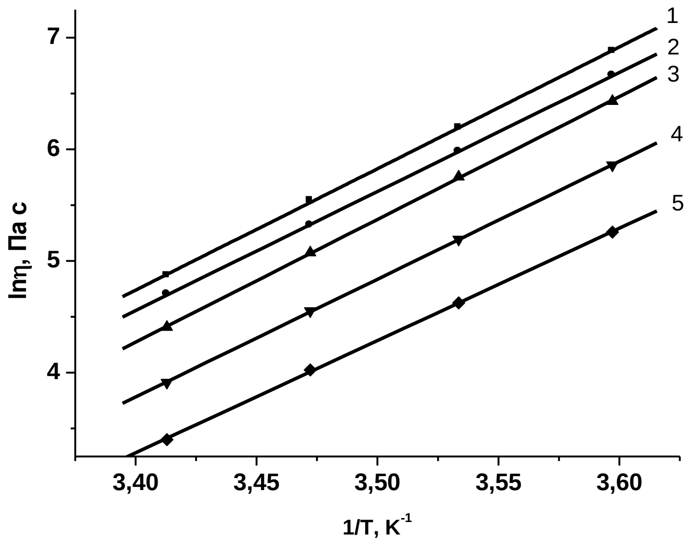
Откуда следует, что вязкость исследованных компаундов связана с температурой уравнением Андраде - Френкеля [1.2]:

$$\eta = \nu_0 \exp\left(-\frac{U_в(C)}{k_B T}\right) \qquad (1)$$

где k_B – константа Больцмана, $U_в = k_B B$ – энергия активации вязкого течения, зависящая от концентрации активного разбавителя, ν_0=expA - предэкспоненциальный сомножитель.



Концентрация активного разбавителя, %: 1 - 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 10.
Рисунок 1 - Зависимость логарифма вязкости композита КС-2 от обратной температуры



Концентрация активного разбавителя, %: 1 - 0; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 10.
Рисунок 2 - Зависимость логарифма вязкости композита КС-3 от обратной температуры

Значения параметров ν_0 и U_B композита КС-2 и КС-3 при различной концентрации С активного разбавителя приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Значения параметра ν_0 и энергии активации вязкого течения U_B композита КС-2 при различной концентрации С активного разбавителя.

С	0	1	2	4	10
ν_0	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{14}	10^{14}
$U_в$, кДж/моль	102	99	97	94	89

Таблица 2 - Значения параметра ν_0 и энергии активации U_B для композита КС-3 при различной концентрации С активного разбавителя.

С,%	0	1	2	4	10
ν_0	10^{14}	10^{14}	10^{14}	10^{14}	10^{13}
U, кДж/моль	91,5	89,9	92,4	89	84

Из таблиц следует, что величина предэкспоненциального сомножителя оставляет (10^{13} - 10^{15}) с, в согласии с теорией [2]. Энергия активации вязкого течения варьирует от 80 до 100 кДж/моль в зависимости от концентрации активного разбавителя. Такие зависимости показаны на рисунках 3 и 4. Видно, что при увеличении концентрации активного разбавителя энергия активации вязкого течения монотонно уменьшается. Для создания композита, к в дальнейшем к активному разбавителю добавляли 30 масс. % аминофенольного отвердителя. Композиту было присвоено название КС-4. Оказалось (см. ниже), что после введения КС-4 в КС-2 и КС-3 в течение 30 минут – 1 часа начинающий процесс отверждения практически не изменяет вязкости полученных композитов. За это время удалось измерить их вязкость.

Оказалось, что, как и для компаундов, в координатах $\ln\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ экспериментальные точки укладываются на прямые линии, отсекающие от оси ординат отрезки, равные

$\ln \tau_0 \approx \ln\left(10^{-12} - 10^{14}\right)$. Т.о. для композитов также оправдывается уравнение Андраде-Френкеля (1).

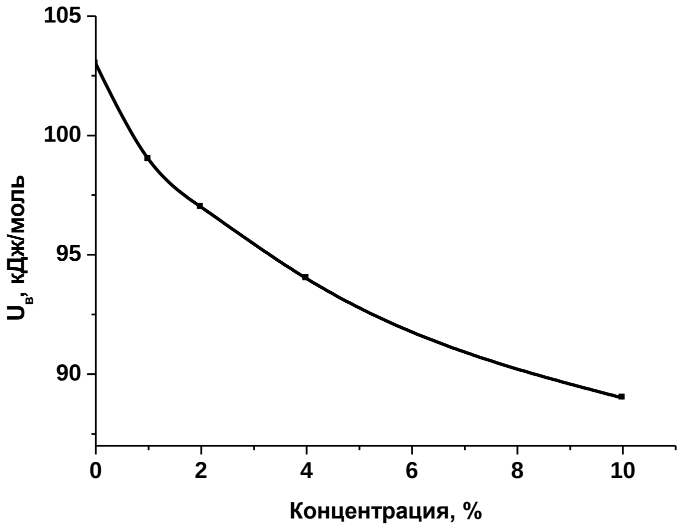


Рисунок 3 - Зависимость энергии активации вязкого течения композита КС-2 от концентрации активного разбавителя

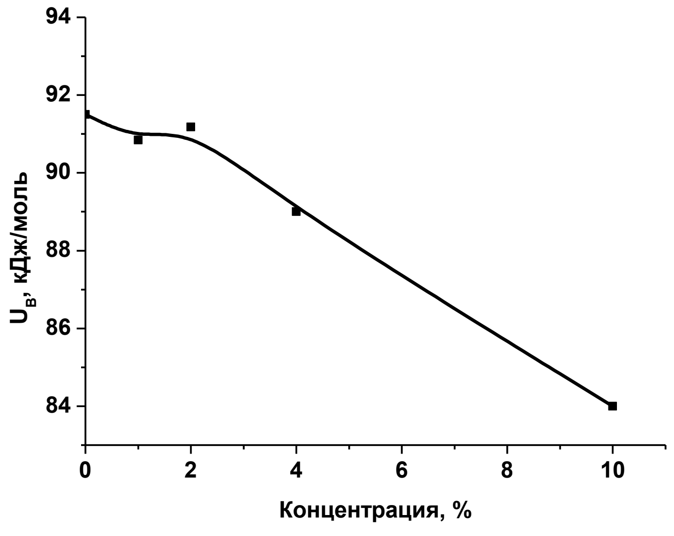


Рисунок 4 - Зависимость энергии активации вязкого течения композита КС-3 от концентрации активного разбавителя КС-4

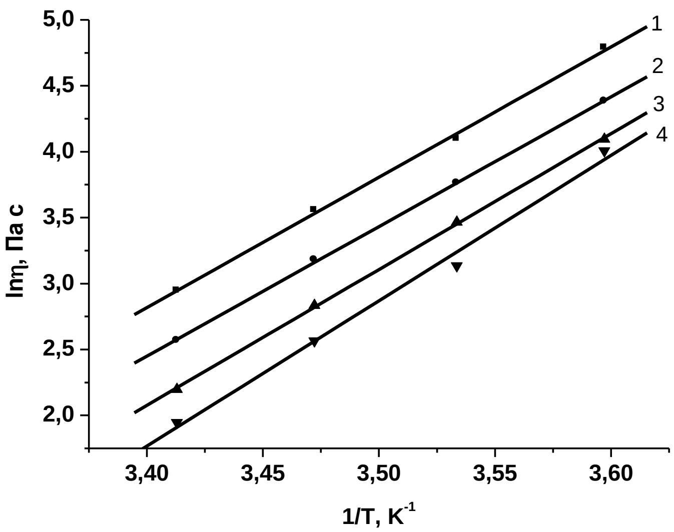


Рисунок 5 - Зависимость вязкости композита КС-2 от концентрации КС-4

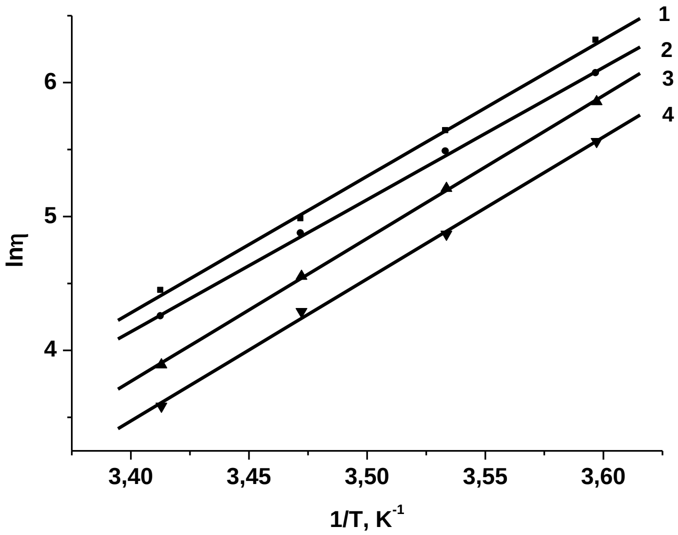


Рисунок 6 - Зависимость вязкости композита КС-3 от концентрации КС-4

Найденные из рисунков 5 и 6 значения τ_0 и энергии активации вязкого течения приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 - Значения параметра ν_0 и энергии активации U_B для композита КС-2 при различной концентрации КС-4.

С	0	1	2	4
ν_0, с.	10^{13}	10^{13}	10^{14}	10^{15}
$U_в$, кДж/моль	83	82	86,5	92,4

Таблица 4 - Значения параметра τ_0 и энергии активации U_B для композита КС-3 при различной концентрации С композита КС-4.

С	0	1	2	4
ν_0, с	10^{13}	10^{12}	10^{14}	10^{14}
$U_в$, кДж/моль	85,7	83,2	89,9	89

Из данных, приведенных в этих таблицах, следует, что энергия активации вязкого течения композитов варьирует от 82 до 93 кДж/моль в зависимости от концентрации композита КС-4.

Зависимости $U_B = f(C)$ (рисунки 7 и 8) имеют слабо выраженный минимум при концентрации КС-4 ≈ 1%. Затем энергия активации "начальной" вязкости монотонно растет.

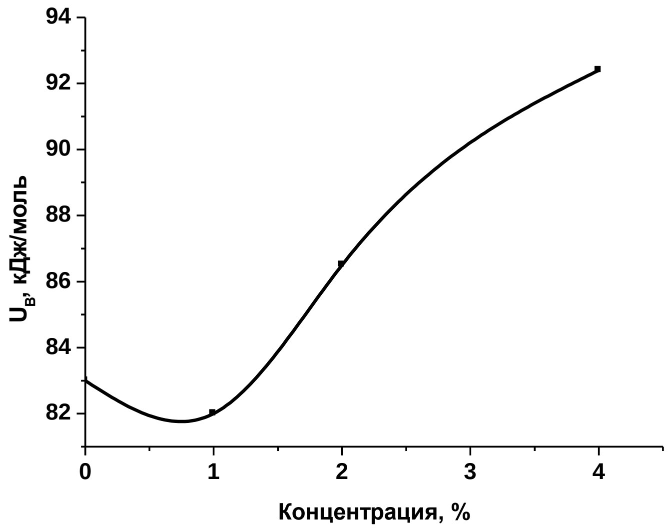


Рисунок 7 - Зависимость энергии активации вязкого течения композита КС-2 от концентрации КС-4

Сравнивая приведенные результаты, можно увидеть, что композит КС-4 изменяет вязкость меньше, чем активный разбавитель. Так, например, при введении 4 % активного разбавителя вязкость композита КС-3 снижается почти в 3 раза, тогда как введение такого же количества КС-4 уменьшает вязкость всего в 2,2 раза.

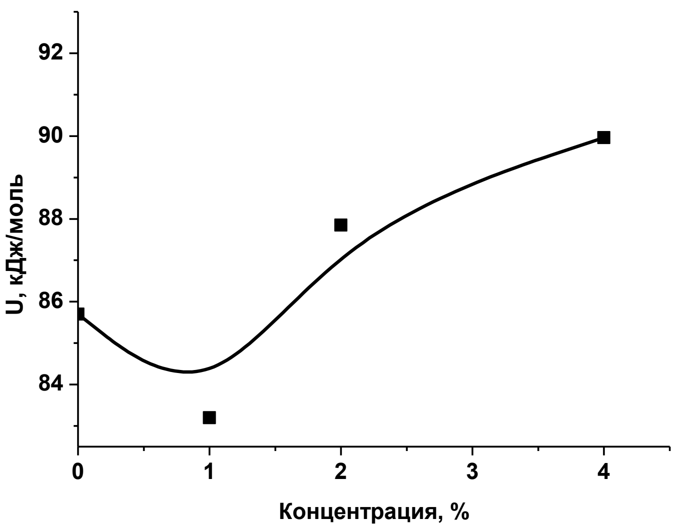


Рисунок 8 - Зависимость энергии активации вязкого течения композита КС-3 от концентрации композита КС-4

Слабая зависимость вязкости от концентрации при малых (1 – 4 % по массе) и малая скорость процесса отверждения (см. ниже) показали, что КС-4 весьма перспективен для регулирование вязкости наполненных композитов.

Разработка технологии применения компаундов для инъектирования под высоким давлением.

Жизнеспособность композитов

Разрабатываемые композиты представляют собой двухкомпонентные системы, приготовление которых (смешение компонентов) и последующее использование производится на месте применения. Наряду с начальной вязкостью, возможность их применения определяется скоростью отверждения. С одной стороны она не должна быть она не должна быть слишком высокой, чтобы неотвержденный компаунд успел заполнить все щели и полости. С другой стороны она не должна быть слишком низкой, чтобы композит не вымывался потоками воды из щелей и полостей.

Для оценки скорости отверждения разработанных композиций была определена их жизнеспособность и время переработки при трех температурах для каждого состава. Время переработки определялось как момент увеличения начальной вязкости в четыре раза.

Результаты измерений приведены в таблице 5. Видно, что время переработки композиций КС-2 и КС-3, отвержденных с помощью аминофенольного отвердителя, при температуре более 20 ºС не превышает 20 мин. Однако при низких температурах (5 ^{0}С) оно достигает полутора часов.

Композиция КС-1 с аминным отвердителем при низких температурах (10 ^{0}С) недоотверждается, но обладает достаточным временем переработки (1 час) при температурах более 15 ºС.

Кинетика упрочнения при отверждении

Затем исследовали кинетику упрочнения в процессе отверждения. Результаты измерений представлены на рисунках 9-11. Видно, что они опытные точки укладываются на затухающие кривые: с течением времени скорость упрочнения уменьшается и в пределе, при $t \to \infty$, прочность стремится к предельному значению σ_∞.

Таблица 5 - Жизнеспособность и время переработки композитов

Композит	Температура отверждения, ºС	Жизнеспособность мин.	Время переработки мин.
КС-1.	10	-	-
	15	120	60
	25	60	-
КС-2.	5	120	90
	10	60	40
	20	30	20
КС-3.	10	120	90
	15	60	40
	25	30	20

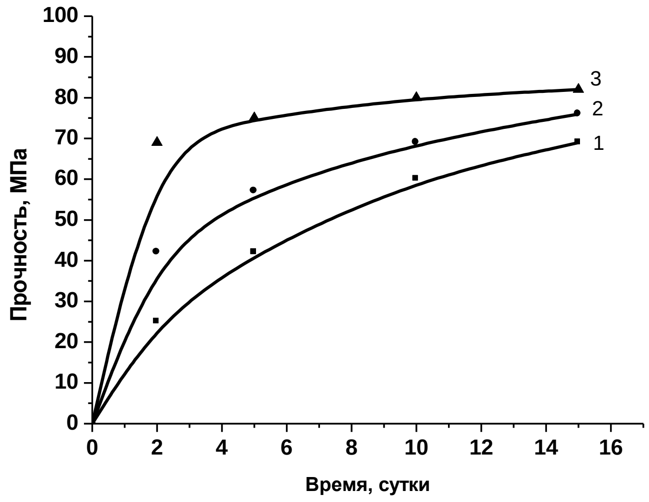
Эти зависимости могут быть описаны выражением для реакции первого порядка:

$$\sigma(t) = \sigma_\infty\left(1 - \exp\left(-k_\sigma t\right)\right)$$

где k_σ – константа скорости увеличения прочности. Чтобы убедиться в этом, достаточно рассмотреть рисунки 9 – 14, сплошные линии на которых вычислены при помощи этого уравнения, после соответствующего компьютерного подбора констант скоростей (k) и σ_∞

.

"Предельные" значения прочности σ_{∞}, константы скоростей упрочнения приведены в таблице 6.



T, ^{0}C: 1 – 10; 2 – 15; 3 – 25.

Рисунок 9 - Зависимость прочности композита КС-1 от времени отверждения при различных температурах

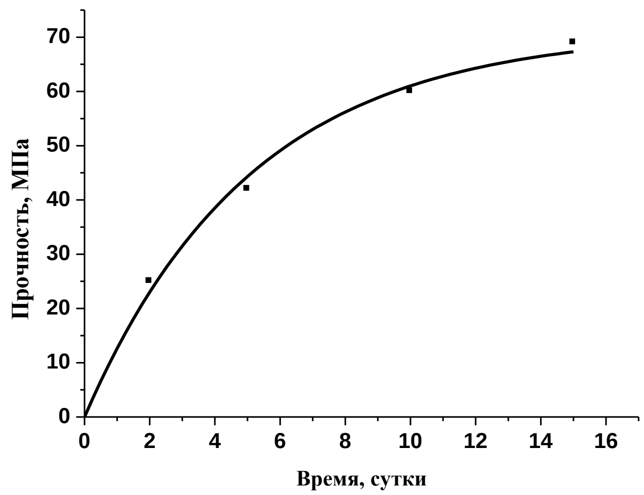


Рисунок 10 - Зависимость прочности композита КС-2 от времени отверждения при 5 ^{0}C

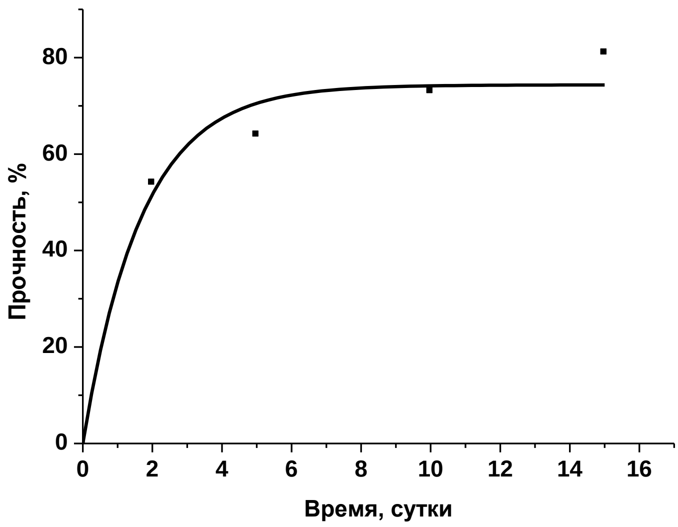


Рисунок 11 - Зависимость прочности композита КС-2 от времени отверждения при 10 ^{0}C

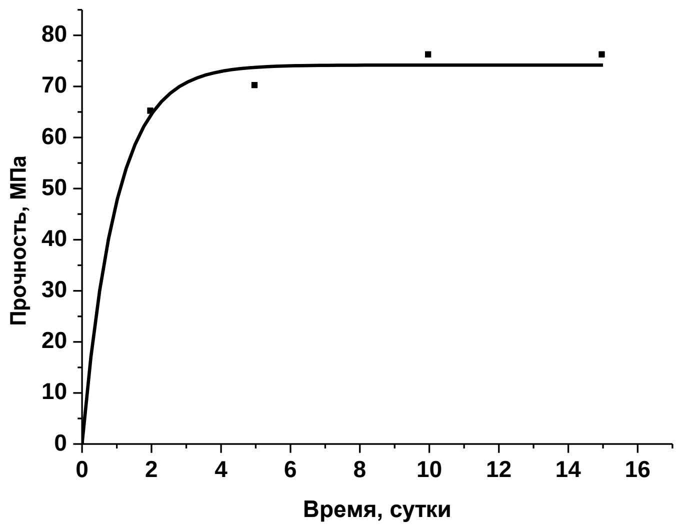


Рисунок 12 - Зависимость прочности композита КС-2 от времени отверждения при 20 ^{0}C

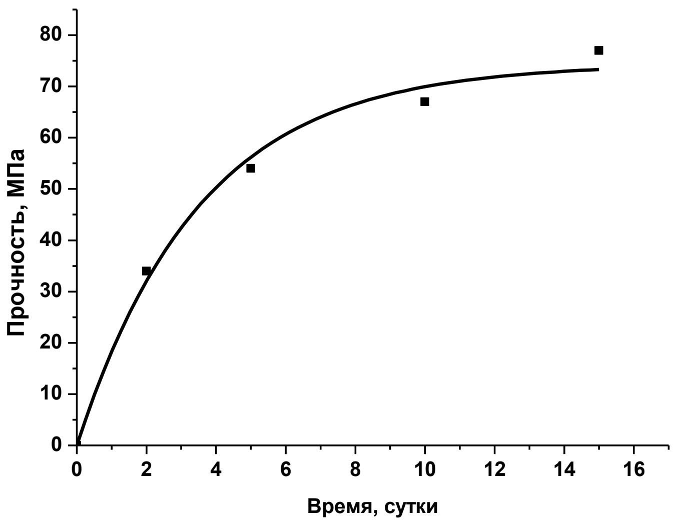


Рисунок 13 - Зависимость прочности композита КС-3 от времени отверждения при 5 ^{0}C

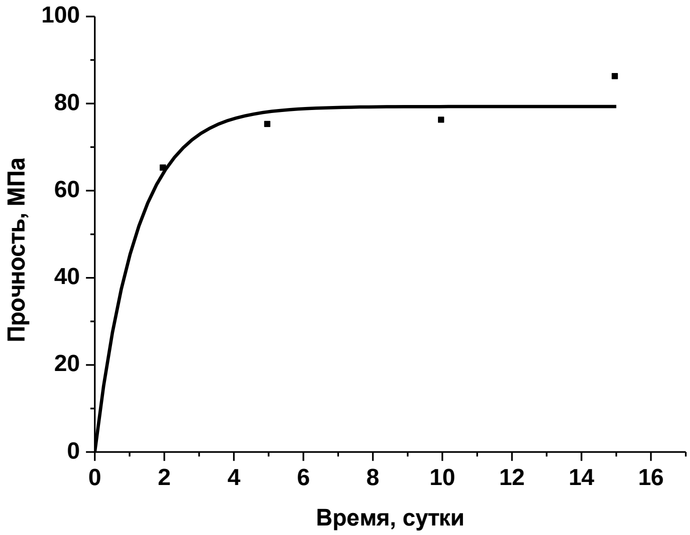


Рисунок 14 - Зависимость прочности композита КС-3 от времени отверждения при 10 ^{0}C

На рисунках 15 – 17 приведены зависимости константы скорости от обратной температуры.

Чтобы найти зависимость константы скорости от температуры строили графики $\ln k_\sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Из рисунков 15 – 17 видно, что они могут быть описаны выражением

$$\ln k(T) = \ln k_0 - \frac{U_\sigma}{k_B T}$$

или

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{U_\sigma}{k_B T}\right)$$

где $k_0 \approx (10^{13} - 10^{14})$ с, U_σ - энергия активации упрочнения композитов при отверждении.

Таблица 6 - "Предельные" значения прочности σ_∞, константы скоростей k и энергии активации упрочнения композитов при отверждении.

Композит	T, K	σ_∞, МПа	k, сутки$^{-1}$	U_σ, кДж/моль
КС-1	283	71±10	0,195±0,06	78±6
	292	72±6	0,39±0,1	
	298	79±5	1,00±0,46	
КС-2	278	77±9	0,23±0,07	63±4
	283	74±6	0,59±0,19	
	293	74±5	1,0±0,5	
КС-3	278	74±8	0,28±0,08	50±6
	283	79±5	0,84±0,32	
	293	87±6	0,95±0,39	

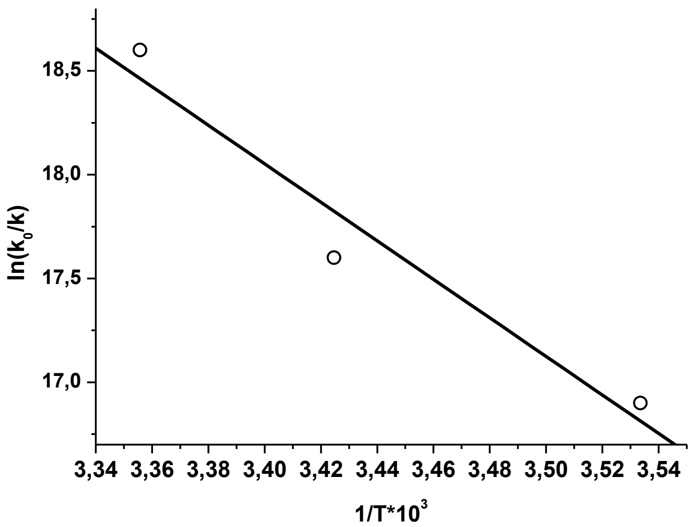


Рисунок 15 - Зависимость константы скорости упрочнения от обратной температуры для КС-1

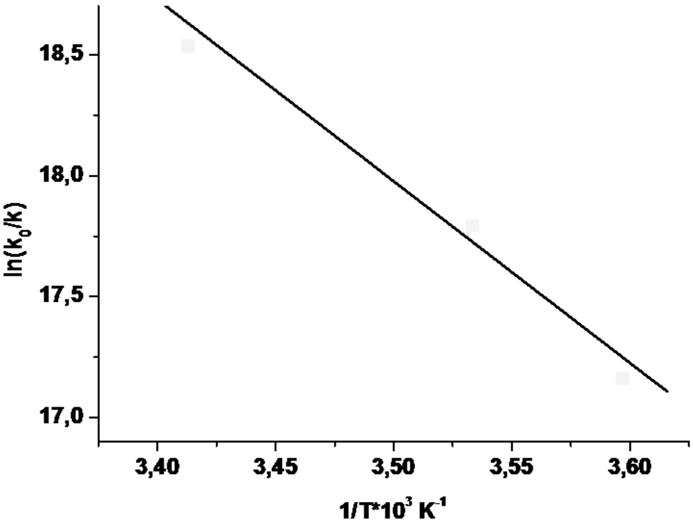


Рисунок 16 - Зависимость константы скорости упрочнения от обратной температуры для КС-2

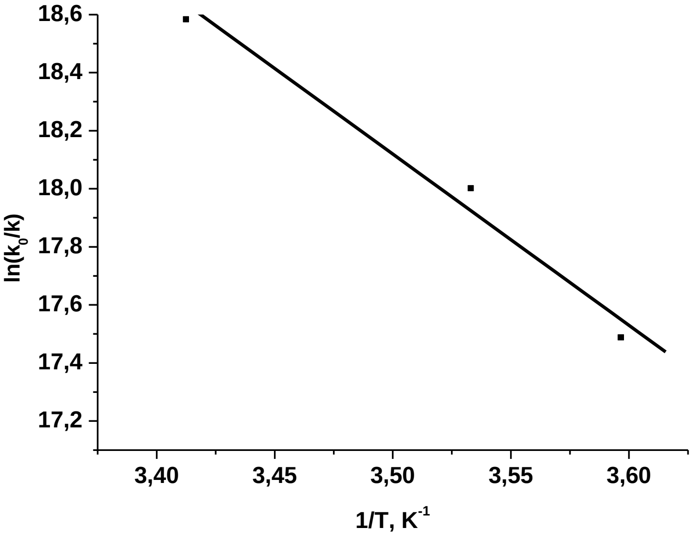


Рисунок 17 - Зависимость константы скорости упрочнения от обратной температуры для КС-3

Найденные из графиков 15 - 17 значения U_σ приведены в таблице 6.

Видно, что энергия активации упрочнения имеет наименьшее для КС-3 и наибольшее – для КС-1. Другими словами, КС-3 имеет наибольшую, а КС-1 – наименьшую скорость упрочнения. В тоже время величина "предельного" значения прочности для КС-3 больше, чем для КС-2 и КС-1.

Таким образом, из трех рассмотренных выше композитов наиболее предпочтительным для ремонта является КС-3.

Выбор оборудования для инъекционных работ

В настоящее время специализированного оборудования для проведения работ по инъекции высоковязких полимерных материалов не производится.

Требования к оборудованию следующие:

– Инъектирование компаунда КС-3 должно производится под давлением до нескольких десятков атмосфер с использованием шестеренчатого или плунжерного насоса производительностью 10 - 20 л/мин.

– Для проведения инъектирования компаунда КС-2 насос должен обеспечивать закачку материала в скважину под давлением до 500 атм. с расходом 10-20 л/мин. Давление воздуха в магистрали должно составлять не менее 6 атм.

В настоящее время в лакокрасочной промышленности существует высокопроизводительный метод окраски безвоздушным распылением лакокрасочных материалов под высоким давлением. Эти установки предназначены для распыления материалов, вязкостью до 80-100 Па·с по вискозиметру ВЗ-4 с расходом 1-2 кг в минуту при рабочем давлении 150-200 атм и исполнены во взрывобезопасном исполнении.

Однако в последнее время появились установки, предназначенные для шпатлевания поверхностей. Они отличаются большей производительностью (до 15-20 л/мин.), большим рабочим давлением (до 500 атм.) и возможностью работы на высоковязких материалах (динамическая вязкость до 40-50 Па·с). Предварительный опыт показал, что такие насосы наиболее подходят для решения поставленной задачи.

Смеситель для приготовления компаунда должен обеспечивать перемешивание жидкостей с динамической вязкостью до 100 Па·с в таре поставщика (30 литровое евроведро) в течение 2-3 мин. Размеры ведра: диаметр - 300 мм, высота - 370 мм. Смеситель должен иметь электрический привод во влагозащищенном исполнении. Питание от трехфазной сети переменного тока, частотой 50 Гц и напряжением 380 В. Питание от трехфазной сети переменного тока, частотой 50 Гц и напряжением 380 В. Смеситель должен быть укомплектован сменными мешалками для высоко- и низковязких материалов. Такие установки промышленностью не выпускаются.

Оборудование должно быть работоспособно при температуре от 0 до 30 ^{0}С и относительной влажности воздуха до 100 %. Оно должно иметь взрыво-пожаробезопасное исполнение.

Опробование работоспособности перемешивающего устройства для высоковязких жидкостей должно проводиться по следующему плану:

- регулирование числа оборотов мешалки 90 об/мин.;
- реверсирование мешалки;
- перемешивание компаундов КС 2 и КС 1 при 20 ^{0}С;

Время перемешивания компонентов компаунда при максимальных оборотах мешалки должно составлять не более 2 мин.

Заключение

1. Найдены составы и концентрации активного разбавителя, обеспечивающего оперативное регулирование на месте применения вязкости компаундов.
2. Определены составы и концентрации отвердителя, обеспечивающие достаточное время для переработки композитов на месте их использования.
3. Сформулированы требования к оборудованию для инъектирования компаундов и композитов в щели и трещины строительных конструкций и горных пород.

Поставленные в 2003 году задачи выполнены полностью.

Разработанные в результате исследований композиты КС-2 и КС-3 могут быть использованы для восстановления монолитности и водонепроницаемости бетонных стен и оснований крупномасштабных конструкций и сооружений.

Список использованных источников

1 J.I. Frenkel. Acta Physicochemica URSS V. 3, 633, 1935
2 V. Andrade. Phil. Mag. V. 17, 495, 698, 1934.