



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4764202/33

(22) 13.09.89

(46) 07.09.91. Бюл. № 33

(71) Белорусский политехнический институт

(72) М.И. Курилина и А.Е. Новиков

(53) 691.16 (088.8)

(56) Патуроев В.В. Технология полимербетонов. - Стройиздат, 1977, с. 30-33.

Авторское свидетельство СССР
№ 966074, кл. С 04 В 26/18, 1981.

(54) ПОЛИМЕРМИНЕРАЛЬНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Изобретение может быть использовано для защитных покрытий и обмазок, для замоноличивания стыков, заливки и заделки дефектов деталей и конструкций. Цель изобретения - повышение ударной вязкости и скорости набора прочности, а также снижение усадки и водопоглощения композиции.

Изобретение относится к полимерминеральным композициям на основе ненасыщенных полиэфирных смол и может быть использовано при получении защитных покрытий и обмазок для замоноличивания стыков, заливки и заделки дефектов деталей и конструкций.

Цель изобретения - повышение ударной вязкости и скорости набора прочности, а также снижение усадки и водопоглощения композиции.

В предлагаемой композиции в качестве порошков карбонильного металла могут быть использованы никель (ПНК-1Л), железо (Р-20) и другие металлы, полученные карбонильным способом.

Используемые в предлагаемом составе углеродные волокна состоят преимущественно из углерода. Получают их из химических волокон (искусственных или синтетических) путем карбонизации при

2

бретения - повышение ударной вязкости и скорости набора прочности, а также снижение усадки и водопоглощения композиции. Полимерминеральная композиция включает, мас. %: ненасыщенная полиэфирная смола 27,6-49,2; нафтенат кобальта 2,7-4,5; гипериз 1,1-1,5; порошок карбонильного металла 44,7-68,3; углеродные волокна с длиной 0,7-1,5 мк 0,1-0,3. Ударная вязкость при изгибе составляет до 39 кгс · см/см² (с надрезом) и до 119 кгс · см/см² (без надреза). Скорость набора прочности составляет через 30 мин до 6 МПа, через 1 ч до 20 МПа, через 3 ч до 41,5 МПа, через 24 ч до 95,8 МПа. Объемная усадка составляет 1,3%, водопоглощение за 24 ч 0,02%. 2 табл.

1400-2700°C в инертной атмосфере и строго контролируемых температурно-временных условиях. В результате карбонизации образуется углеродный остаток волокнистой формы, при этом сохраняются морфологические особенности исходных волокон. Углеродные волокна характеризуются высокой тепло- и химстойкостью, хорошими физико-механическими показателями. В отличие от порошкового графита углеродные волокна имеют своеобразное анизотропное строение. Они построены из фибрилл. По современной модели углеродного волокна его поверхность (хотя наиболее вытянута и ориентирована) содержит как выходящие на поверхность края кристаллитов (атомные слои углеродных решеток), так и границы кристаллитов, микропоры, посторонние включения. Краевые атомы основных углеродных плоскостей кристаллической решетки (как

углеродного волокна, так и графита), за счет π -связей обладают относительно невысокой поверхностной энергией. Однако граничные атомы углерода указанных волокон связаны между собой SP^2 -связями, обладающими значительно более высоким энергетическим уровнем. У порошкового графита высокоэнергетических SP^2 -связей значительно меньше, следовательно ниже суммарная поверхностная энергия адсорбции. Именно за счет SP^2 -связей на поверхности углеродных волокон образуются углеродно-кислородные комплексы ($-C=O$) и ($-C-O-$), которые активно вступают во взаимодействие с молекулами наполнителя и с молекулами полиэфирной смолы. У порошкового графита поверхностные углеродно-кислородные комплексы отсутствуют.

Применение порошков карбонильных металлов – никеля, железа и др., которые получают восстановлением соответствующих карбониллов – углекислых солей общей формулы $Me(CO)_n$. После восстановления, т.е. удаления аниона $[CO]^{n-}$, поверхностные атомы металла находятся в высокоэнергетическом состоянии и способны активно вступать во взаимодействие с различными молекулами и комплексами. При контакте с углеродными волокнами отдается предпочтение поверхностным комплексам ($-C=O$) и ($-C-O-$) за счет химического родства, поскольку они наиболее близки карбонильной структуре восстановленных металлов. Результатом этого поверхностного взаимодействия является осаждение частиц карбонильных металлов на углеродных волокнах. Металлические частицы удерживаются на поверхности волокон настолько прочно, что при обычных технологических операциях (перемешивание, транспортировка, нанесение на подложку) этот "союз" не разрушается. Такая высокая адсорбционная способность достигается только при сочетании углеродных волокон с карбонильным металлом. Поверхности предлагаемых наполнителей содержат концевые группы реакционной способности – адгезионноспособные карбонилы и карбоксилы. Эти наполнители по универсальности действия приближаются к сшивающим продуктам, принимающим активное участие в реакциях полимеризации. Результатом этого участка является более высокая скорость прочности при твердении. Скорость набора прочности повышается еще и потому, что карбонильные порошки являются металлами переменной валентности. Полиэфирная смола содержит третичный атом азота. Взаимодействие этих веществ на молекулярном уровне также приводит к некоторому повы-

шению скорости отверждения и быстрому набору прочности. В качестве полиэфирной смолы в композиции может быть использована смола ПН-1, ПН-3, ПН-15, ПН-12 или любая известная, содержащая малеиновые, фумаратные или метилакрилатные двойные связи.

Оптимальная длина используемых в предлагаемой композиции углеродных волокон обусловлена условиями формирования цепочек-структур и влиянием их на свойства до и после отверждения. В результате выполненных экспериментов установлено, что оптимальная для данной композиции длина углеродных волокон находится в пределах 0,7–1,5 мм. При этом отношение длины волокна к его диаметру составляет около 70 (Диаметр единичных углеродных волокон составляет 10–25 мкм в зависимости от модульности). При использовании углеродных волокон короче 0,7 мм они недостаточно полно выполняют свои ориентирующие и релаксирующие функции, в результате чего качественные показатели отвержденной композиции недостаточно высокие. Если же длина углеродных волокон более 1,5 мм, имеются затруднения при разделении их на первичные волокна (увеличивается время перемешивания компонентов). Кроме того, наблюдается взаимное сцепление и переплетение волокон, что затрудняет их равномерное распределение в объеме композиции.

Приготовление и использование предлагаемой композиции осуществляют по следующей методике. Углеродные волокна нарезают при помощи круглой фрезы на отрезки необходимой длины. В качестве исходных волокон для нарезания используют нити, жгуты, ткани или войлок. В полимерную смолу вводят при перемешивании нафтенат кобальта, гипериз, а затем нарезанные углеродные волокна. Перемешивание осуществляют до тех пор, пока не получится объемно-однородная смесь (5–7 мин). Для этой цели можно использовать обычные клеешалки, растворомешалки и другие аналогичные смесители. В полученную смесь отдельными порциями при непрерывном перемешивании добавляют подготовленный порошок карбонильного металла и перемешивают до получения однородной массы (5 мин). Приготовленную таким образом композицию при помощи кисти, валика или шпателя (в зависимости от консистенции) наносят на покрываемую поверхность. В качестве подложки можно использовать металлы, силикатные пористые строительные материалы, стекло и т.д.

В качестве полимерного связующего используют смолу ПН-1 с ускорителем – нафтенатом кобальта и пероксидом метилэтилкетона. Порошки карбонильных металлов – порошок карбонильного никеля ПНК-1Л и порошок карбонильного железа Р-20. Углеродную ткань ТМП-5 с помощью круглой фрезы нарезают на отрезки 0,7–1,5 мм и используют смесь этих отрезков. Образцы для испытаний готовят следующим образом. После смешивания жидких компонентов полимерного связующего добавляют нарезанные углеродные волокна, перемешивают 5 мин, затем при перемешивании отдельными порциями вводят карбонильный никель или карбонильное железо, перемешивают 5 мин после ввода последней порции порошка. Полученную таким образом композицию используют для получения образцов.

Составы композиций представлены в табл.1, их свойства – в табл.2.

Формула изобретения

Полимерминеральная композиция, включающая ненасыщенную полиэфирную смолу, нафтенат кобальта, гипериз, минеральный наполнитель и углеродсодержащую добавку, отличающаяся тем, что, с целью повышения ударной вязкости и скорости набора прочности, а также снижения усадки и водопоглощения композиции, она содержит в качестве минерального наполнителя порошок карбонильного металла, а в качестве углеродсодержащей добавки – углеродные волокна длиной 0,7–1,5 мк при следующем соотношении компонентов, мас. %: ненасыщенная полиэфирная смола 27,6–49,2; нафтенат кобальта 2,7–4,5; гипериз 1,1–1,5; порошок карбонильного металла 44,7–68,3; углеродные волокна длиной 0,7–1,5 мкм 0,1–0,3.

Таблица 1

Компоненты	Содержание компонентов, мас.%, в составе										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Полиэфирная ненасыщенная смола	27,6	27,6	27,6	27,6	35	35	49,2	49,2	49,2	49,2	27,6
Нафтенат кобальта	2,6	2,7	2,7	2,7	3,5	3,5	4,5	4,5	4,6	4,5	2,7
Гипериз	1,0	1,1	1,1	1,1	1,3	1,3	1,5	1,5	1,6	1,5	1,1
ПНК-1Л	68,5	67,6	68,3	—	60	—	44,7	—	44,5	44,71	68,2
Р-20	—	—	—	68,3	—	60	—	44,7	—	—	—
Углеродные волокна	0,3	—	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,09	0,4

Таблица 2

Свойства	Показатели свойства для состава											Известный
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Ударная вязкость при изгибе, кгс см/см ² :												
с надрезом	34	27	36	38	37	39	36	37	30	20	33	15
без надреза	102	81	111	114	112	119	113	115	94	68	103	46
Объемная усадка, %	1,3	1,4	1,3	1,3	1,5	1,5	1,8	1,8	2,2	2,3	1,3	2,9
Водопоглощение, % через 24 ч	0,04	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,05	0,07	0,10	0,04	2,8
Применная прочность, МПа, через:												
30 мин	5,2	5,0	5,6	5,8	5,8	6,0	5,9	5,9	4,9	4,6	5,6	2,2
1 ч	16,5	16,0	17,2	17,4	18,0	20,0	19,3	19,5	16,0	15,0	17,0	5,3
3 ч	35,0	31,5	37,5	37,9	40,0	41,5	41,0	41,5	30,3	28,5	35,0	18,0
24 ч	87,8	86,0	89,7	89,5	95,0	95,6	95,5	95,8	84,7	82,7	86,3	65,0

Редактор Н.Яцولا

Составитель С.Воронина
Техред М.Моргентал

Корректор О.Кравцова

Заказ 2973

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101