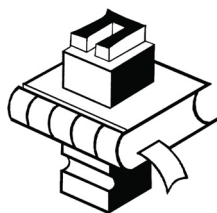


ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРБЕТОНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НЕФТЯНЫМИ БИТУМАМИ, КАМЕННОУГОЛЬНОЙ И КАРБАМИДНОЙ СМОЛАМИ И АМИНОПРОИЗВОДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Под общей редакцией
академика РААСН Ю.А. Соколовой
и член-корреспондента РААСН В.Т. Ерофеева



ПАЛЕОТИП

Москва

2008

УДК 347.4+343.53
ББК 67.404.2+67.408
Е76

Авторский коллектив:

В.Т. Ерофеев, Ю.А. Соколова, А.Д. Богатов, Е.А. Морозов,
Е.А. Митина, Ю.И. Калгин, Н.В. Черушова, И.Э. Кондакова,
А.А. Ерофеева, Л.С. Яушева, А.А. Миронов, Д.А. Губанов

Рецензенты:

- А.Д. Корнеев*, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент академии естествознания, заведующий кафедрой «Строительные материалы и технологии» Липецкого государственного технического университета,
- Е.В. Королев*, доктор технических наук, профессор, советник Российской академии архитектуры и строительных наук, заведующий кафедрой «Строительные материалы» пензенского государственного архитектурно-строительного университета

Ерофеев В.Т.

Е76 Эпоксидные полимербетоны, модифицированные нефтяными битумами, каменноугольной и карбамидной смолами и аминопроизводными соединениями / под общ. ред. акад. РААСН Ю.А. Соколовой и чл.-корр. РААСН В.Т. Ерофеева ; В.Т. Ерофеев, Ю.А. Соколова, А.Д. Богатов и др. – М. : Издательство «Палеотип», 2008. – 244 с.

ISBN 978-5-94727-182-9

В монографии приводятся результаты научных исследований эпоксидных полимербетонов, модифицированных нефтяными битумами, каменноугольной и карбамидной смолами и аминопроизводными соединениями. Рассмотрены процессы структурообразования и технология получения модифицированных полимербетонов. Проведена оптимизация составов по показателям прочности, деформативности, долговечности в условиях воздействия циклически действующих температур, химических и биологических агрессивных сред.

Издание рекомендуется для преподавателей вузов, докторантов, аспирантов, студентов.

УДК 347.4+343.53
ББК 67.404.2+67.408

ISBN 978-5-94727-182-9

© Коллектив авторов, 2008
© Издательство «Палеотип», 2008

Содержание

Введение.....	6
1. Обзор отечественной и зарубежной научно-технической литературы по структурообразованию, свойствам, технологии изготовления и применению композитов на основе модифицированных полимерных связующих.....	8
1.1. Современное представление о структурообразовании композиционных материалов на основе полимерных связующих.....	8
1.2. Составы, механизмы отверждения и физико-механические свойства полимерных композитов. Модифицированные композиционные материалы.....	17
1.3. Долговечность полимерных композитов	27
1.4. Технология изготовления полимербетонов и их применение	34
2. Разработка и исследование эпоксидно-битумных композитов.....	46
2.1. Теоретическое обоснование получения эпоксидно-битумных связующих	46
2.2. Моделирование физико-технических свойств эпоксидно-битумных композитов от основных структурообразующих факторов.....	50
2.3. Исследование влияния природы и содержания битума на физико-механические свойства эпоксидно-битумных композитов ...	54
2.4. Влияние природы растворителя на свойства эпоксидно-битумных материалов.....	58
2.5. Подбор наполнителей для эпоксидно-битумных композитов	60
2.6. Оптимизация количественного содержания отвердителя и наполнителя в эпоксидно-битумных композитах	63
2.7. Деформативные свойства эпоксидно-битумных композитов.....	64
2.8. Разработка и оптимизация технологии приготовления эпоксидно-битумных композитов.....	70
2.9. Химическое сопротивление эпоксидно-битумных композитов.....	73
2.10. Биологическое сопротивление эпоксидно-битумных композитов.....	83
2.11. Получение и исследование физико-технических свойств каркасных композитов на эпоксидно-битумном связующем	86
2.11.1. Получение дисперсно-армированных каркасов на эпоксидно-битумных связующих.....	86
2.11.2. Разработка технологии изготовления каркасных эпоксидно-битумных композитов	88
2.11.3. Применение электрического тока для отверждения каркасных композитов.....	91
2.11.4. Статическая и динамическая прочность каркасных композитов.....	93

2.11.5. Ползучесть эпоксидно-битумных композитов каркасной структуры	97
2.11.6. Долговечность каркасных композитов на эпоксидно- битумных связующих в условиях воздействия агрессивных сред, повышенных и циклически действующих температур	98
3. Исследование эпоксидно-каменноугольных композитов	106
3.1. Теоретическое обоснование получения эпоксидно-каменноугольных связующих	106
3.2. Исследование процессов структурообразования эпоксидных композитов, модифицированных каменноугольной смолой методом ИК-спектроскопии	108
3.3. Моделирование физико-технических свойств композитов на эпоксидно-каменноугольных связующих	114
3.4. Исследование влияния количественного содержания каменноугольной смолы на физико-механические свойства эпоксидных композитов	117
3.5. Исследование влияния природы растворителя на свойства эпоксидно-каменноугольного связующего	120
3.6. Оптимизация количественного содержания отвердителя в эпоксидно-каменноугольных связующих	122
3.7. Оптимизация составов наполненных эпоксидно-каменноугольных композитов.....	123
3.8. Химическое и биологическое сопротивление эпоксидно-каменноугольных связующих	125
3.9. Исследование биологического сопротивления эпоксидно-каменноугольных композитов в модельной среде.....	130
3.10. Биологическая стойкость эпоксидно-каменноугольных связующих в стандартной среде микроорганизмов	134
3.11. Исследование каркасных композитов на основе эпоксидно-каменноугольных связующих	136
3.11.1. Получение каркасов на эпоксидно-каменноугольных связующих.....	136
3.11.2. Исследование влияния модифицирующей добавки на прочность и жесткость каркасных композитов	142
3.11.3. Истираемость каркасных композитов.....	144
3.11.4. Долговечность каркасных композитов на эпоксидно- каменноугольных связующих в условиях воздействия агрессивных сред и циклически действующих температур	145
4. Разработка и исследование эпоксидных композитов, модифицированных карбамидной смолой и аминопроизводными соединениями.....	154

4.1. Исследование реологических свойств модифицированных композиций.....	154
4.2. Исследование механизма структурообразования эпоксидных композитов при низкотемпературном амином отверждении	155
4.3. Изучение механизма структурообразования в эпоксидных композитах в присутствии амидоаминных модификаторов и карбамидной смолы.....	163
4.4. Моделирование свойств эпоксидных композитов, модифицированных карбамидной смолой и амидополиаминами...	169
4.5. Теплостойкость модифицированных композитов.....	171
4.6. Химическое сопротивление матричных композитов.....	174
4.7. Биологическое сопротивление композитов модифицированных эпоксидных связующих.....	179
4.8. Физико-технические свойства каркасных полимербетонов, модифицированных карбамидными смолами и амидополиаминами	181
4.8.1. Прочность и жесткость каркасных композитов.....	181
4.8.2. Динамическая прочность каркасных композитов	184
4.8.3. Истираемость каркасных композитов.....	186
4.8.4. Термическое сопротивление	187
4.8.5. Химическое сопротивление каркасных композитов на модифицированных связующих	190
5. Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных связующих для антикоррозионной защиты	195
5.1. Исследование процессов структурообразования лакокрасочных материалов.....	197
5.2. Прочность и жесткость лакокрасочных материалов.....	199
5.3. Долговечность лакокрасочных материалов в условиях воздействия повышенных температур.....	204
5.4. Химическое сопротивление лакокрасочных материалов	207
5.5. Биостойкость лакокрасочных материалов	213
5.6. Исследование изменения цвета лакокрасочных материалов под воздействием эксплуатационных факторов.....	217
5.7. Каркасные полимербетоны с улучшенными декоративными свойствами	222
Заключение	226
Литература	229

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых строительных материалов и изделий обеспечивающих улучшение их эксплуатационных показателей, повышение эффективности, снижение материалоемкости изготовления, является основной задачей в области строительного материаловедения.

Новые химические и биологические технологии, химизация народного хозяйства привели к бурному росту числа предприятий с агрессивными технологическими средами. Это приводит к увеличению объемов оборудования и строительных конструкций зданий и сооружений, эксплуатирующихся в условиях воздействия средне- и сильноагрессивных сред и соответственно к увеличению объемов антикоррозионных работ. Надежная защита от коррозии технологического оборудования, зданий и сооружений – одна из важнейших задач народного хозяйства. Поэтому задача увеличения объемов выпуска долговечных и эффективных материалов композиционного типа, способных обеспечить длительную и надежную работу конструкций и сооружений в агрессивных средах, становится чрезвычайно актуальной и требует немедленного решения. Радикальным способом повышения долговечности композиционных материалов и изделий является применение композитов на полимерном вяжущем. К конструкционным композитам подобного типа относятся полимербетоны.

Несмотря на все возрастающие темпы использования в строительстве бетонов с применением полимеров, некоторые проблемы их структурообразования и долговечности в условиях химических и биологических агрессивных сред остаются малоизученными.

К числу наиболее применяемых полимерных связующих относятся эпоксидные смолы. Эпоксидные полимербетоны имеют ряд ценных свойств: повышенная прочность, незначительная влагопроницаемость, высокая стойкость в условиях воздействия химических реагентов. В тоже время они характеризуются повышенной хрупкостью и являются дорогостоящими. Хрупкость и стоимость композитов можно в значительных пределах снизить за счет применения при изготовлении полимербетонов модифицирующих добавок и заполнителей на основе местных сырьевых материалов и отходов промышленных предприятий.

К настоящему времени разработаны различные способы модифицирования полимеров, которые подразделяются на три основные группы: химические, физико-химические, физические. В строительной практике наибольшее применение находит химическая модификация, основанная на введении реакционно-способных добавок. В монографии показано, что в качестве малодефицитных модифицирующих добавок могут быть использованы нефтяные битумы, каменноугольные и карбамидные смолы и аминокпроизводные соединения.

Перспективным направлением дальнейшего развития строительных композитов представляется получение и внедрение материалов каркасной структуры. Технология их изготовления включает предварительное создание оптимальных смесей заполнителей и склеивание зерен друг с другом с последующим заполнением пустот полученного каркаса матрицей. Это позволяет получать высоконаполненные каркасные композиты, облегчаются их изготовление и укладка; появляется возможность создавать на их основе материалы с заданными свойствами и изделия различного назначения. В этой связи изучение закономерностей структурообразования, технологии приготовления и физико-технических свойств строительных каркасных композитов на модифицированных эпоксидных связующих является весьма актуальной проблемой.

1. ОБЗОР ОТЕЧЕСТВЕННОЙ И ЗАРУБЕЖНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ПО СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЮ, СВОЙСТВАМ, ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЮ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

1.1. Современное представление о структурообразовании композиционных материалов на основе полимерных связующих

Полимерные композиционные материалы представляют собой искусственные материалы, состоящие из полимерных и других мономатериалов с резко различными свойствами и приобретающие в результате такого сочетания комплекс новых свойств, не присущих исходным материалам, но определяющим образом зависящих от связующего вещества [205].

В исследование структуры, составов и свойств композиционных строительных материалов на полимерных вяжущих существенный вклад внесли Ю.М. Баженов, А. Н. Бобрышев, В. А. Вознесенский, Б. В. Гусев, И. М. Елшин, В. Т. Ерофеев, П. Г. Комохов, Ю. С. Липатов, У. Х. Магдеев, А. В. Нехорошев, В.В. Патуроев, Ю. Б. Потапов, А. П. Прошин, И. Е. Путляев, Р. З. Рахимов, П. А. Ребиндер, В. И. Соломатов, В. П. Селяев, Ю. А. Соколова, В. Ф. Строганов, В. М. Хрулев, В. Д. Черкасов, Ю. С. Черкинский, В. Г. Хозин, Л.А. Абдрахманова, А. П. Федорцов, Р. Бареш, В. Еттель, Р. Крейс, К. Садао, Л. Скупин, М. Энгулеску и многие другие отечественные и зарубежные исследователи.

Под структурой или внутренним строением композиционных материалов понимается пространственное расположение кристаллов, кристаллических обломков и агрегатов, аморфных частиц разной формы и степени дисперсности с их взаимными связями и порядком сцепления между собой [176].

Емкое понятие «структура» применительно к полиструктурной теории конкретизировано с помощью двух других – микро- и макроструктуры [205]. Микроструктурой обладают вяжущая часть композита и контактные зоны между вяжущим и заполняющими компонентами (тонкодисперсными материалами). Для исследования микроструктуры применяют физико-химические методы. Под макроструктурой понимают пространственное расположение заполняющих компонентов (крупных заполнителей), достаточно прочно зафиксированных в композите с помощью вяжущей части. Эта структура может изучаться даже без использования оптических приборов (визуально). Структурообразование происходит преимущественно на стадиях производства и применения смесей для готовых к употреблению композитов, завершаясь в основном после полного отверждения.

Большую группу искусственных строительных композитов получают с помощью органических вяжущих веществ – полимерных материалов. Известно, что характерным признаком полимеров является исключительно большой размер их молекул. Молекулярная масса полимеров изменяется от десятков до сотен тысяч единиц, поэтому для характеристики полимера

важно знать форму его структурных частиц. Форма же гигантских молекул (макромолекул) полимера имеет два основных вида – линейную (или цепную) и пространственную (или сетчатую) [176]. Линейные полимеры состоят из длинных цепей нитевидных макромолекул, в которых атомы соединены между собой химическими связями. Отдельные цепи макромолекул не имеют между собой прочной химической связи и в зависимости от расстояния, на котором находятся, взаимодействуют посредством сильных или слабых физических взаимодействий. Но отдельные цепные макромолекулы или их участки за счет боковых поперечных ответвлений могут иметь и химические связи. Тогда они образуют структуру макромолекулы сетчатого типа. Полимеры, в которых макромолекулы соединены между собой поперечными химическими связями в одной плоскости с главными цепями, становятся сетчатыми или с плоскостной структурой молекул. При расположении длинных цепей в разных плоскостях, химически прочно соединенных сравнительно короткими боковыми цепями, полимеры становятся пространственными, т.е. с трехмерной структурой молекул.

Полимеры с пространственной структурой макромолекул являются терморезистивными. Они характеризуются наличием прочных химических связей между цепями, которые отсутствуют в линейных полимерах. Прочные химические связи создают единый пространственный каркас макромолекулы терморезистивного полимера [153, 176]. Терморезистивные полимеры отверждаются в основном в процессе поликонденсации, что сопровождается выделением побочных низкомолекулярных веществ – воды, хлористого водорода, сероводорода, аммиака и др. Они выделяются в газообразном виде, поскольку быстро испаряются или подвержены сублимации, особенно при высоких температурах реакции. Терморезистивные полимеры отличаются относительно высокой прочностью, термостойкостью, стойкостью против старения и действия агрессивных сред [176]. Но вследствие повышенной хрупкости они хуже термопластичных сопротивляются динамическим нагрузкам (удару, вибрации и др.), поэтому при изготовлении строительных материалов их чаще, чем термопластичные подвергают пластификации, модифицируют термопластичными полимерами, каучуками и т.д. К числу терморезистивных полимеров относятся: эпоксидные, полиэфирные, фенолформальдегидные, мочевиноформальдегидные и т.д.

Для полимеров можно выделить четыре основные структурные формы: глобулярную, полосатую, фибриллярную и сферолитовую. Первые три характерны для аморфных полимеров (перхлорвиниловых, полиэфирных, эпоксидных), четвертую структуру можно считать начальной стадией образования структур высшего порядка – сферолитов, близких к кристаллическим [105]. Глобулы – это свернутые в ленты отдельные макромолекулы. Данное свертывание происходит вследствие стремления гибких макромолекул к уменьшению своей поверхности. Глобулярные структуры обнаружены в блоках многих полимеров, таких, как фенолформальдегидные, кремнийорганические, карбамидоформальдегидные и др. [105]. Они не благоприятны с точки зрения получения полимеров с высокими меха-

ническими свойствами. В случае линейных полимерных цепей с невысокой молекулярной массой (слабым внутримолекулярным взаимодействием) образуются агрегаты выпрямленных молекул (пачки), состоящие из десятков и сотен макромолекул и являющиеся простейшими структурами, из которых образуются все последующие структуры, в том числе и кристаллические. Макромолекулы в пачке теряют свою индивидуальность, и пачка является основной структурной единицей. Этим можно объяснить сравнительно малую зависимость механических свойств полимеров от изменения молекулярной массы. Регулировать способность макромолекул к структурным превращениям, помимо изменения их химической природы и молекулярной массы, можно применением смесей полимеров, пластификаторов (разрыхлителей), стабилизаторов и растворителей. При химических превращениях, приводящих к образованию сшитых пленок, полимеры сохраняют способность образовывать надмолекулярные структуры высоких порядков [55].

Одним из основных способов изучения процессов структурообразования полимерных композитов на микроуровне является метод ИК-спектроскопии. С помощью данного метода у связующих можно измерить энергию поглощенного ИК-излучения и построить спектры поглощения или пропускания как функцию длины волны. Вследствие того, что каждая функциональная группа в зависимости от ее строения поглощает ИК-излучение при характеристических длинах волн, с помощью спектроскопии возможно точное определение структуры. С помощью данного метода исследуются процессы отверждения, типы образующихся связей и т.д. [102, 139]. Вопросам изучения структуры органических соединений методом ИК-спектроскопии посвящены работы Смита А., Беллами Л., Наканиси К. И. и др. [139, 193, 250], а в частности структуры эпоксидных композитов посвящены работы Л. Дайненберга, Д. Бронштейна, Х. Ли, Р. Хенбеста [124]. В последнее время учеными как у нас в стране, так и зарубежном предложены модифицированные связующие [150, 185, 195, 196]. Изучение структурных превращений, происходящих в таких связующих представляет значительный интерес.

Отверждение полимерной композиции сопровождается, как правило, экзотермическим процессом. Установлено, что при отверждении в изотермических условиях ненаполненного полимера общее количество выделяемого тепла находится в пределах от 250 до 500 кДж/кг и более, а температура саморазогрева может достигать 240-280°C, причем при этом в материале возникают температурные напряжения [130]. Последние приводят к появлению даже в сравнительно малых изделиях термической деструкции, а иногда и самовозгоранию полимера. Температура саморазогрева возрастает с увеличением исходной концентрации мономера, количества отвердителя (катализатора, инициатора) и температуры окружающей среды [75, 130]. Она зависит также от количества наполнителей и общей массы, отверждающейся в единице объема. В процессе отверждения возникают не только температурные, но и контракционные напряжения, а также проявляются

релаксационные процессы, протекание которых сдерживается тем в большей степени, чем быстрее отверждается полимер. Снижения внутренних напряжений достигают пластификацией связующего и модификацией поверхности наполнителя.

Анализ процессов структурообразования показывает, что ненаполненные и наполненные полимерные связующие обладают при отверждении ярко выраженными специфическими особенностями по сравнению с процессами отверждения других вяжущих веществ [176]. Специфические особенности отверждения полимеров в композитах отражаются на выборе оптимальных условий структурообразования вяжущей части и композита в целом. Однако в принципиальных позициях формирования кристаллических и аморфных структур, основанных на общих законах физической химии, не имеется существенного различия, особенно при формировании макроструктуры строительного композита [107, 176]. Одним из важнейших факторов влияющих на процессы структурообразования является пористость обусловленная вовлечением воздуха в смесь с микронаполнителем. С повышением дисперсности наполнителя растет воздухововлечение и, соответственно, пористость наполненного полимерного вещества [108].

Соппротивление полимеров механическим нагрузкам связано с наличием структурных связей двух типов: химических и межмолекулярных. Первые, несравненно более прочные, действуют вдоль цепи, а вторые – поперек. В этом и заключается основное отличие структуры полимеров от структуры низкомолекулярных твердых тел [39].

Наполнители и заполнители являются важными составляющими компонентами полимерных композитов. Наполнители представляют собой дисперсные порошки минералов, горных пород, искусственных материалов. Наиболее часто для изготовления полимерных композитов используются следующие наполнители: кварцевая мука, угольная (графитовая) пыль, кремнезем, стекловолокно. Наполнитель должен состоять из фракций различного гранулированного состава, обеспечивающих высокую прочность самого скелета. Наполнители и заполнители уменьшают усадку при твердении и коэффициент линейного расширения; снижают стоимость композитов, увеличивают тиксотропность смеси. Заполнители – крупные гранулы горных пород в виде песка, щебня и гравия, а также специально изготавливаемые керамические, древесные, стеклянные и иные элементы правильной и неправильной формы и различной плотности [211].

В процессах структурообразования для дисперсных материалов определяющими являются поверхностные характеристики и явления, а прочность самих частиц малозначимы. Для крупнозернистых систем, напротив, определяющими являются их прочность и плотность упаковки, а поверхностные факторы играют подчиненную роль [211].

К наполнителям следует относить дисперсные материалы, частицы которых не вызывают образование полей собственных напряжений в структуре в процессе ее формирования при твердении композитов. Более крупные частицы, включение которых обуславливает возникновение вокруг них внут-

ренных напряжений квалифицируются как заполнители. Таким образом, количественным критерием разделения на наполнители и заполнители может служить модуль поверхности зерен или другой подобный показатель с учетом поверхностных свойств [211].

Наполнители придают композиционным материалам ряд положительных свойств. Кроме уменьшения усадочных деформаций, они регулируют структурную вязкость в технологический и эксплуатационный периоды, повышают прочность и теплостойкость материала, температуру стеклования, размягчения и текучести, удешевляют изготавливаемый материал, поскольку они, как правило, дешевле полимера. Но они способны оказать и отрицательное воздействие, например набухание органических наполнителей в жидкости, с которой контактирует наполненный полимер, или могут оказаться активными к процессам отверждения, ускоряя или замедляя их без достаточной в том необходимости. Нередко выделяющиеся газообразные вещества при ускоренном отверждении повышают пористость изделия, снижают его прочность, герметичность [164].

Структура и свойства наполненных полимерных композитов как гетерогенных многокомпонентных систем зависят от многих факторов. Многочисленные исследования взаимодействия наполнителей с синтетическими смолами показывают, что химическая природа наполнителя оказывает значительное влияние на различные свойства наполненной композиции [219]. Однако во всех случаях важнейшим условием усиливающего действия наполнителя в таких системах является высокая адгезия полимерного связующего к поверхности наполнителя и, следовательно, природа связей на границе раздела полимер – твердое тело. Второе и обязательное условие – совместимость наполнителей и заполнителей с отвердителями и катализаторами. Так, известно, что наполнители и заполнители, имеющие щелочную реакцию, непригодны для полимербетонов на основе фурановых, фенолоформальдегидных и других смол, отверждаемых кислотными катализаторами [47].

Минеральные наполнители отличаются разнообразием химического состава, имеют различные физико-механические свойства, в том числе плотность, удельную поверхность, форму частиц и др. Это позволяет, сочетая их с различными смолами, в широких пределах регулировать свойства полимерных композитов. В работе [79] показано, что усиливающим действием на эпоксидные полимеры обладают такие наполнители как: гранит, конгломерат, флюорит, яшма, пирит, диабаз и др.

В состав полимербетонов в качестве крупного заполнителя, как правило, вводят щебень, средняя плотность и гранулометрический состав которого должен подбираться исходя из условий плотной упаковки в процессе формирования, размеров, геометрической формы и средней плотности реальных изделий или конструкций. К химическому составу щебня предъявляются такие же требования, как и к наполнителям [157].

В композиционных материалах полимер является дисперсной средой, а наполнитель и заполнитель, частицы которого намного превосходят размер макромолекул полимера, составляют твердую дисперсную фазу. Полимер

образует непрерывную пространственную сетку (трехмерную), а частицы наполнителя входят в эту сетку, образуя единую микроструктуру [176].

Система научных представлений о закономерностях структурообразования, технологии и свойствах композиционных материалов, в частности полимерных, отчетливо отражена в полиструктурной теории [205]. Основная отличительная особенность данной теории заключается в том, что принцип полиструктурности выступает не только как классификационный фактор и методический прием для объяснения тех или иных особенностей структуры и свойств материала, но и как ключ к направленному изменению и формированию требуемых физико-технических свойств этого материала и к разработке его рациональной технологии. Сущность теории: представление материала полиструктурным, т.е. выделение в единой структуре многих взаимозависимых структур, прорастающих одна в другую ("структура в структуре" или "композит в композите"). В рамках полиструктурной теории определены основные структурообразующие факторы для каждого структурного уровня и получены количественные зависимости свойств композитов от этих факторов. Оптимизация режимов формирования отдельных структур в полиструктуре определяет технологию изготовления композитов.

В ненаполненных и наполненных полимерных композиционных материалах выделены структурные блоки, взаимодействующие через поверхности раздела [205]. Блоки komponуются структурными блоками более низкого структурного уровня ("блоки в блоках"). Отношение средних размеров структурных блоков смежных уровней отличается постоянством. Таким образом, непрерывность структуры полимерных композитов достигается сложением дискретных элементов с повышенной плотностью вещества в центре блоков и пониженной в периферийных участках – областях раздела, где образуются микротрещины или где их образование наиболее вероятно. Из теории следует, что физическая неоднородность структуры полимерных композитов неизбежна и возникает в процессе ее формирования и переработке материалов.

С точки зрения практической технологии достаточно рассмотрения общей структуры полимерных композитов на уровнях микро- и макроструктуры [194]. Микроструктура формируется при совмещении вяжущих веществ и дисперсных наполнителей. Свойства полимерных композитов на уровне микроструктуры определяются явлениями, протекающими в контакте между жидкой и твердой фазами, т.е. они зависят от степени наполнения, дисперсности и поверхностной активности наполнителей, концентрации вяжущего и других факторов. Следует особо отметить, что признаки и условия оптимальности микроструктуры являются необходимыми, но недостаточными при оптимизации макроструктуры полимерного композита.

В недавнем прошлом произошла переоценка известных представлений об оптимальных структурах наполненных композитов как средах с равномерно распределенным дисперсным наполнителем, частицы которого покрыты тонкими ориентированными пленками [205]. Установлены недостаточность такого состояния для упрочения структуры и практическая

недостижимость строго равномерного распределения частиц. Напротив, микроструктуре присуща значительная неоднородность. Зерна наполнителей в системе стремящейся к уменьшению поверхностной энергии, объединяются в кластеры различных размеров, представляющие собой качественно иные включения (псевдофазы), существующие в вязущем наряду с неагрегированными частицами [205]. Такое состояние системы при оптимальном насыщении обеспечивает упорядочение наполненной структуры.

Необходимо отметить, что возникновение двухфазного состояния объективно неизбежно и в ненаполненных полимерных системах. Образующиеся в процессе твердения зародыши твердой полимерной фазы дисперсно распределены по объему и фактически играют роль наполнителей. Таким образом, твердеющие ненаполненные полимерные системы на определенном этапе формирования структуры можно считать наполненными естественным образом.

Увеличение в процессе твердения числа твердых элементарных частиц полимера, а, следовательно, и межфазной поверхности, равносильно постоянной энергетической "накачке" полимерной системы. Такое возрастание поверхностной энергии обуславливает переход двухфазной полимерной системы на определенном этапе твердения в состояние термодинамической неустойчивости [194]. Потеря устойчивости приводит к самопроизвольному возникновению в объеме вязущего первичных кластерных образований из элементарных частиц – происходит уменьшение поверхностной энергии за счет сокращения межфазной поверхности. Первичные кластеры образуют вторичные структурные кластеры, которые, в свою очередь, организуют кластеры-блоки более высокого уровня. Происходит самоорганизация структуры вязущего по схеме «кластер в кластере» [205]. Таким образом, кластерообразование обусловлено стремлением наполненных систем к термодинамическому равновесию, т.е. к уменьшению общей поверхностной энергии.

Формирование макроструктуры полимерных композитов определяется иными факторами: объемными долями полимерных связующих и наполнителей и упаковкой последних, соотношением их прочностных и деформационных свойств, а также интенсивностью взаимодействия между связующими и наполнителями (гранулированными и волокнистыми) [205].

Важнейшим фактором формирования макроструктуры является плотность упаковки зерен наполнителя. При сплошном заполнении объема, когда отдельные зерна касаются друг друга, дальнейшее увеличение пустотности возможно лишь за счет размещения зерен меньших размеров в пустотах предыдущей фракции. Согласно данным В.И. Соломатова, эффект упрочнения реализуется при прерывистой гранулометрии наполнителей с числом фракций 4 – 5. При дальнейшем увеличении числа фракций требуемое распределение зерен наполнителя затруднительно и приводит к уменьшению прочности и перерасходу связующего.

Введение наполнителей искажает картину формирования структурных блоков и протекания усадочных деформаций, вызывает возникновение новых полей собственных напряжений в структуре полимерного композита. Уста-

новлены физические особенности стесненной усадки и получены количественные зависимости напряжений, учитывающие размеры зерен заполнителей, их упругие характеристики, сцепление зерен заполнителей со связующим [194].

Установлено, что разная удаленность точек, лежащих на поверхности раздела матрицы и заполнителей, ведет к возникновению градиентов усадочных деформаций по величине и направлению [205]. Границы раздела матрицы и заполнителей образуют внутри макроструктуры композита своеобразные "усадочные ячейки". Объем и форма ячеек зависят от соотношения когезионной и адгезионной прочностей матрицы, числа фракций, количества и упаковки заполнителей. Образовавшиеся ячейки расчленяют структуру полимерного композита на отдельные блоки близких размеров, взаимодействующие через поверхности раздела и группирующиеся в более крупные блоки следующего масштабного уровня [138]. Усадочные деформации структурных блоков вызывают деформации и напряжения растяжения на поверхности раздела. Это нарушает сплошность матрицы и приводит к появлению зародышевых трещин. Такие трещины опасны для структур более низкого масштабного уровня. При этом зарождение трещин происходит по межкластерным поверхностям, поскольку разрыв сплошности энергетически выгоден и более вероятен по ослабленным местам структуры [205].

Установлено, что в структуре твердеющего полимерного композита рост трещины идет не непрерывно, а дискретно по мере накопления напряжений до достижения критических значений и разрыва межчастичных и межкластерных связей [20, 22, 37, 60, 68, 69, 82, 90, 144, 220, 251]. Сохраняя общее направление движения, обусловленное градиентом усадочных деформаций на берегах, трещина продвигается по межкластерным поверхностям раздела [205]. В любом конструкционном материале должны быть, по крайней мере, две различные фазы, разделенные межфазной границей или областью (слоем) [88]. Хотя влияние границы раздела на структуру и свойства композиционных материалов может быть значительным, его не следует переоценивать. Однако недооценивать его также не следует. Причина, по которой чрезвычайно трудно значительно улучшить одновременно такие свойства композиционных материалов как жесткость, механическая прочность и стойкость к росту трещин кроется, по крайней мере частично, в особенностях и свойствах граничных областей [26, 31, 37, 40, 144]. Прочность можно повысить путем равномерной передачи усилий с матрицы на заполнители или волокна, возможной только при прочной адгезионной связи между фазами. При этом следует помнить, что площадь границы раздела фаз в таких материалах обычно очень велика [88, 158].

Структурные напряжения на границе раздела между заполнителем можно снизить путем введения промежуточного слоя определенной толщины и жесткости [43, 78, 182, 221]. Процессы, протекающие на границе раздела полимерной матрицы и упрочняющего ее заполнителя и их механизмы очень сложны и обусловлены различными и часто противоположно действующими факторами. Поэтому все теории, пытающиеся выявить эти основные факто-

ры, основаны на предположении о том, что для обеспечения высокой прочности композиционных материалов необходима эффективная передача усилий на все части материала от заполнителя к заполнителю, волокна к волокну через границу раздела матрица-заполнитель. Предполагается, что при этом решающую роль играет один из следующих факторов: образование химических связей между заполнителем и матрицей, смачивание поверхности заполнителя, образование на поверхности заполнителя пластически деформируемых слоев или все эти факторы действуют одновременно [33, 157].

Отечественными и зарубежными исследователями разработаны материалы с организованной макроструктурой [8, 61, 71, 79, 99, 129, 159, 177, 244,]. К ним относятся материалы, получаемые вибронагнетательным способом, пофазного формования, каркасные бетоны и т.д. Эффективными считаются материалы с контактной упаковкой заполняющего компонента, например каркасные бетоны, технология получения которых заключается в следующем: первоначально изготавливается каркас путем склеивания зерен крупного заполнителя друг с другом с помощью связующих, затем окончательно формируется структура каркасного композита посредством заполнения пустот каркаса связующим и отверждения [76, 77, 78]. Структура каркасного композита представляет собой совокупность соприкасающихся, склеенных друг с другом зерен крупного заполнителя, пустоты между которыми заполнена дисперсной средой – матрицей. Физико-технические свойства каркасных композитов определяются: структурой клея каркаса, заполнителей и матрицы; особенностями взаимодействия на границах заполнитель – клей каркаса и каркас – матрица: характером геометрической упаковки заполнителей в каркасе [79]. Основными требованиями к клею каркаса, наряду с бездефектностью, высокой прочностью на растяжение, сжатие, сдвиг и долговечностью, является высокая адгезия клея к поверхности заполнителей и способность релаксировать напряжения, возникающие от усадочных и температурных деформаций матрицы, а также при механическом нагружении композита. К пропиточным композициям (матрицам) наряду с высокой прочностью сцепления с поверхностью каркаса и долговечностью в условиях различных агрессивных сред при изготовлении некоторых изделий могут предъявляться требования по усилению прочности и жесткости. В качестве пропиточных матриц пригодны композиции с различной степенью наполнения. Однако с целью удешевления композитов и изготовления элементов, работающих в условиях больших статических сжимающих нагрузок, наиболее оправдано применение высоконаполненных композитов, обладающих повышенной жесткостью и прочностью при сжатии по сравнению с ненаполненной смолой. Показателем оптимальности структуры каркаса служит его пропускная способность, позволяющая заполнить поровое пространство связующим, а также адгезия связующего – матрицы к вяжущему каркаса [222]. Пропускная способность каркаса определяется соотношением диаметров заполнителя каркаса наполнителя связующего, а также подвижностью последнего. Подвижность матрицы выбирается в зависимости от спо-

соба заполнения пустот каркаса. Заполнение пустот производится путем заливки раствора в каркас или погружением каркаса в матрицу.

Следует отметить, что несмотря на большое количество работ, направленных на изучение структуры полимерных композиционных материалов, некоторые вопросы структурообразования полимерных композитов на модифицированных эпоксидных связующих и каркасных композитов в настоящее время изучены недостаточно.

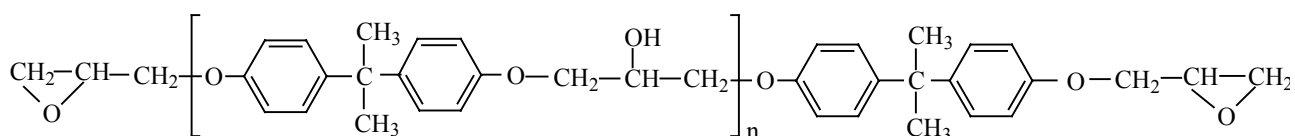
1.2. Составы, механизмы отверждения и физико-механические свойства полимерных композитов. Модифицированные композиционные материалы

Композиционные материалы получают в результате отверждения пластичных смесей, состоящих из связующих и наполнителей. Основным компонентом композиционного материала, представляющего собой многокомпонентную систему, является связующее, которое способно в результате физических взаимодействий или химических превращений образовывать прочное соединение [105]. Под связующими понимаются системы, скомпонованные из клеящей жидкости и наполнителей. В состав связующих входят смолы, отвердители или катализаторы, пластификаторы, поверхностно-активные вещества, разжижители, ускорители, ингибиторы и другие модифицирующие добавки [211].

Количество основного компонента полимерных композитов – смолы, определяет важнейшие характеристики материалов и изделий – механические свойства, адгезионную способность, упругость, химическую стойкость. Важную роль играют также наполнители, модификаторы, пластификаторы, разбавители, отвердители, пигменты и т.д. Связующие различаются по способу получения, химической природе, молекулярной массе, способности к химическим превращениям при отверждении [108, 247].

Большинство синтетических связующих веществ – реакционноспособные олигомеры разветвленного или линейного строения, способные вступать в реакции поликонденсации или полимеризации. Поликонденсационные связующие представляют собой продукты взаимодействия ди- или полифункциональных соединений.

К числу наиболее применяемых полимеризационных связующих относятся эпоксидные смолы, которые являются продуктом реакции эпихлоргидринов с двух- или многоатомными фенолами в щелочной среде. Эпоксидные смолы – это синтетические смолы, мономерные или олигомерные соединения, содержащие в молекуле не менее двух эпоксидных или глицидиловых групп [232]. Класс применяемых в технике эпоксидных смол весьма широк, однако более 70% их мирового производства занимают так называемые, диановые смолы, получаемые на основе дифенилолпропана (диана, бисфенола А) и эпихлоргидрина общей формулы:



Эпоксидные смолы быстро нашли широкое применение вследствие ряда ценных свойств – твердости, незначительной влагопроницаемости, стойкости к резкому изменению температур от -60° до $+200^{\circ}$ С, действию химических реагентов (особенно щелочей), растворителей, ионизирующих излучений, хороших диэлектрических показателей [36]. Эпоксидные олигомеры хорошо совмещаются с полиаминами, полиамидами, алкидными, фенол-, карбамидо-, меламиноформальдегидными олигомерами, битумами, полиуретанами, которые являются отверждающими или модифицирующими веществами [108]. Эпоксидные смолы, полученные на основе дифенилолпропана, называются диановыми. Выпускаются диановые смолы следующих марок: ЭД-16, ЭД-20, Э-40, Э-41, Э-233 Р, Э-44, Э-49, Э-205 и т.д. Сами по себе диановые смолы при нанесении на поверхность образуют термопластичные мягкие непрочные покрытия. Для придания эпоксидным смолам пространственной (сетчатой) структуры их необходимо отверждать. В качестве отвердителей применяют полиамины и их аддукты с эпоксидной смолой, полиамиды, многоосновные кислоты и их ангидриды, изоцианаты, низкомолекулярные фенолы, аминокформальдегидные смолы, резольные смолы (фенольные, крезолные и др.) [105, 125].

Тип отвердителя оказывает большое влияние на свойства полимерных композитов. Он определяет не только скорость полимеризации, но и другие характеристики – сцепление с основанием, химическую стойкость, сопротивление старению [17, 82]. При получении эпоксидных композитов в качестве отвердителя при холодном отверждении наиболее применяемыми являются полиэтиленполиамин, а также этилендиамин, гексаметилендиамин, диэтилентриамин и некоторые другие амины, добавляемые к полимеру в количестве 5 – 16%. Полиэтиленполиамин представляет собой низковязкую маслянистую жидкость коричневого цвета, получаемую из дихлорэтана и водного аммиака. Для отверждения эпоксидной смолы марки ЭД-16 и ЭД-20 или композиций на ее основе обычно принимают 10-15 массовых частей полиэтиленполиамина на 100 массовых частей вяжущего [111]. При взаимодействии аминов с эпоксидными олигомерами происходит разрыв эпоксидного кольца и присоединение амина. Полиэтиленполиамин и этилендиамин применяют для отверждения эпоксидных олигомеров на холоде или до температуры не выше 60° С. Преимуществом же полиамидных отвердителей по сравнению с аминами является возможность более широкого варьирования соотношений компонентов, меньшая склонность к кратерообразованию, большая жизнеспособность композиций и сравнительно низкая токсичность [105].

При начальных стадиях отверждения эпоксидной смолы, когда не все молекулы поперечно сшиты, смола является термопластичной. Она, хотя и с трудом, но расплавляется и растворяется в растворителях, например ацетоне. На этой стадии реакция отверждения начинается в ряде далеко отстоящих друг от друга точек реакционной массы. При дополнительном отверждении

поперечные сшивки становятся общими и соединение переходит в терморективное состояние. Измерение прочности на срез в течение отверждения указывает на следующее: прочность возрастает сначала медленно (происходит формирование разветвленных и линейных молекул), а потом почти в конце реакции резко возрастает (образование окончательной структуры) [124].

Теоретические методы расчета оптимального режима отверждения пока разработаны не достаточно полно. Обычно степень отверждения определяется эмпирически и зависит от желаемых конечных свойств. Опыт показывает, что определенный режим отверждения, дающий оптимум величины для одного физического свойства, не является необходимым для получения оптимальной величины другого свойства.

Некоторые системы отверждаются при низких температурах и требуют последующего высокотемпературного дополнительного отверждения. В них при низких температурах прототируется в основном линейная полимеризация, а необходимая степень поперечных сшивок обеспечивается дополнительным отверждением. Такие системы создают различные, часто менее желательные отвержденные структуры при условии повышения начальной температуры. Кроме того, могут быть получены улучшенные свойства в небольших массах с малым экзотермическим эффектом по сравнению с большими массами с высоким экзотермическим эффектом. Однако при применении низкой температуры отверждения формирование макромолекул в некоторых системах пространственно затруднено и не может быть закончено даже под влиянием длительного, высокотемпературного дополнительного отверждения, поэтому здесь необходимы повышенные начальные температуры отверждения. Так называемое «ударное» отверждение ведет к недостаточному реагированию массы при высокой температуре. При применении летучих отвердителей может иметь место их выкипание и реакция может остаться незаконченной [124].

Независимо от применяемого отвердителя дополнительное отверждение при повышенных температурах улучшает свойства смол, так как вследствие увеличения подвода тепловой энергии происходят более частые столкновения молекул, ведущие к тому, что взаимодействуют непрореагировавшие реакционноспособные группы [124].

Для практических целей вполне отвержденной системой считается та, в которой степень поперечных сшивок достаточна, чтобы обеспечить оптимальные физические свойства для практического применения. В процессе отверждения наблюдаются два явления: конверсия (исчезновение реакционноспособных групп) и более важное поперечное сшивание (группировка молекул в трехмерную структуру через реакционноспособные участки с образованием требуемых терморективных смол в противоположность образованию просто длинных линейных смол без поперечных сшивок) [124].

Функциональные группы олигомеров (эпоксидные и гидроксильные) вступают во взаимодействие с реакционноспособными группами отвердителей. Отверждение полимерных композитов в большинстве случаев происходит примерно по следующей схеме. В процессе полимеризации сначала образуется небольшое число поперечных связей. На этой стадии композиция еще

недостаточно эластична, в ней легко протекают релаксационные процессы и внутренние напряжения практически отсутствуют. По мере дальнейшей сшивки число поперечных связей растет, жесткость композиции увеличивается, и, наконец, наступает такой момент, когда образуется продукт с очень частой пространственной структурой. К этому времени усадочные деформации и временные внутренние напряжения достигают максимальных значений [125].

В отличие от многих других типов синтетических олигомеров эпоксидные олигомеры отверждаются без выделения побочных продуктов, поэтому изделия из них имеют минимальную усадку (0,3 – 2%) и могут быть получены путем свободной отливки в формы без применения дорогостоящего оборудования [50].

Однако, следует отметить, что применение эпоксидных смол в чистом виде, в качестве связующего, не оправдано по ряду технических и экономических причин, поскольку эпоксидные смолы имеют: повышенную вязкость, низкую жизнеспособность, низкую деформативность и хрупкость полимеров после отверждения, высокую стоимость. В этой связи разработка и получение модифицированных эпоксидных связующих является важной задачей. В настоящее время разработаны различные способы модифицирования эпоксидных полимеров, которые обобщены в работе [196]. Существующие методы модификации подразделяются на три основные группы: химические, физико-химические и физические (рис.1.1).



Рис. 1.1 Способы модификации эпоксидных полимеров

Химическая модификация основана на введении реакционноспособных добавок, которые встраиваясь в систему полимера меняют его макроскопические

свойства. Химическая модификация позволяет получать материалы с высокими и стабильными свойствами. При физико-химической модификации полимер совмещают с другим веществом, обычно меньшего молекулярного веса. Модификатор, проникая между макромолекулами, изменяет силы взаимодействия между ними, не образуя химических связей с полимером. К таким модификаторам относят пластификаторы, разбавители, растворители и другие вещества.

Основная цель пластификации эпоксидных смол – улучшение упруго-эластичных свойств и снижение стоимости. Эти характеристики для расширения областей применения эпоксидных смол являются определяющими.

Пластификаторами называют органические соединения, придающие пластичность полимерам и расширяющие интервал их высокоэластичного состояния. Они представляют собой низкомолекулярные, высококипящие жидкости, совместимые с полимерами. Пластификаторы, изменяя вязкость системы, увеличивая гибкость макромолекул полимера и подвижность структурных элементов, позволяют получать покрытия с высокими показателями прочности при изгибе, ударе и др. Пластификация может протекать по молекулярному и структурному механизмам [108]. При молекулярной пластификации происходит ослабление межмолекулярного взаимодействия макромолекул между собой, которое облегчает возможность взаимной перегруппировки звеньев. Максимальная концентрация пластификатора, вызывающая пластифицирующее действие, соответствует пределу совместимости, то есть количеству истинно растворенного в полимере пластификатора. При увеличении его содержания образуется гетерогенная система, и пластификатор становится неэффективным.

Простейшим способом пластификации является добавка насыщенных полимеров - дибутилфталата, диметилфталата, трикрезилфосфата и т.д. в количестве до 20 % от массы смолы [155]. Введение насыщенных полиэфиров позволяет снизить вязкость и повысить жизнеспособность эпоксидной смолы. Однако фталаты химически не связываются с молекулами эпоксидной смолы и часть их выделяется из полимера в процессе отверждения и эксплуатации, что приводит к снижению эффекта пластификации во времени и ухудшению экологической ситуации в зданиях и сооружениях.

Пластификаторы должны совмещаться с полимером, быть химически стабильными и иметь низкую летучесть [108]. В зависимости от природы связующего, количественное содержание пластификатора может изменяться в пределах 5-40% (от массы связующего). Для получения атмосферостойких полимерных композитов наиболее часто в качестве пластификаторов эпоксидных смол применяют дибутилфталат, трикрезилфосфат и другие. Для химически стойких покрытий - совол (хлордифенил), хлорпарафин [57].

Применение растворителей: ацетон, дихлорэтан, скипидар, толуол, в количестве до 20 % от массы смолы, способствует снижению вязкости, повышению жизнеспособности смеси, повышению прочности на изгиб [155, 199]. Но при этом происходит нарушение плотности полимера вследствие образо-

вания пор и капилляров при испарении растворителей, и снижается прочность при сжатии. Лучшие результаты достигаются при применении модификаторов, которые химически связываются с полимером. Таких как, например: каучуки, полиамиды, полиэфиракрилаты, карбамидные, фенолформальдегидные и каменноугольные смолы [77, 79, 197, 202, 203]. Применение этих веществ обеспечивает пластификацию, снижение вязкости и улучшение свойств отвержденного полимера. При этом прочность отвержденного полимера сохраняется на приемлемом уровне. На основе эпоксидных смол отечественного производства ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22 выпускаются следующие компаунды: эпоксидно-полиэфирные (К-115, К-153), эпоксидно-каучуковые (ЭКР-18, ЭКР-228), эпоксидно-карбамидный (ЭИС-К), эпоксидно-полиамидный (ЭА-РС-1), эпоксидно-фурановый (ФАЭД-К), эпоксидно-полиуретановый (ЭКР-223), эпоксидно-сланцевый (ЭСД-2).

Благодаря уникальной способности эпоксидных олигомеров к совмещению с жидкими модификаторами возможно разбавление связующего, приводящее к снижению стоимости материала в 1,5-3 раза и улучшению ряда технологических свойств: снижению вязкости, повышению удобоукладываемости и жизнеспособности. Особый практический интерес представляет использование в качестве модификаторов крупнотоннажных отходов различных химических производств и других малодефицитных строительных материалов. Применение их экономически выгодно, поскольку наряду с модификацией эпоксидных смол решаются важные экономические задачи утилизации отходов. В качестве таких модификаторов используются: фенольная смесь (побочный продукт производства фенола); сланцевое шпалопрпиточное масло; кубовые остатки химических цехов коксохимических заводов; отходы, образующиеся при получении синтетического волокна; отходы производства серной кислоты и др. добавки [196]. По сведениям авторов, указанные модификаторы повышают водостойкость композиционного материала и адгезию к бетону.

Введение пластификаторов повышает гибкость, растяжимость, морозостойкость полимеров, облегчает условия их переработки. Роль пластификатора сводится к снижению температуры стеклования полимера [49]. Пластификаторы повышают эластичность композитов. Однако достигнутая благодаря пластификаторам эластичность со временем может утрачиваться. Наибольшим недостатком применения пластификаторов является уменьшение химической стойкости композитов, поэтому их добавка должна быть минимальной [17]. К тому же у пластификаторов должна быть малая упругость паров, повышенная термостойкость, светостойкость, они не должны быть токсичными, летучими, корродирующими [49].

Лучшие результаты достигаются при применении модификаторов, которые химически связываются с полимером, таких как, например: каучуки, полиамиды, полиэфиракрилаты, карбамидные, фенолформальдегидные и каменноугольные смолы [21, 148, 151, 210, 238]. Применение этих веществ

обеспечивает пластификацию, снижение вязкости и улучшение свойств отвержденного полимера.

Важным компонентом КСМ являются пигменты, наполнители и заполнители, которые придают композитам высокие показатели механической прочности, жесткости, химической стойкости и другие свойства.

В ряде случаев для разбавления ЛКМ, имеющих одинаковую пленкообразующую основу, используются различные растворители. Это объясняется технологическими особенностями применения материалов. В этом случае для разбавления лакокрасочных материалов применяют готовые смеси различных растворителей, взятых в определенных процентных соотношениях (смесевые растворители). Например, для пентафталевых составов – ксилол с уайт-спиритом (30; 70), для виниловых – ксилол, толуол, бутилацетат (10; 60; 30), для полистирольных и акрилатных – ксилол, ацетон, бутилацетат (40; 30; 30) и т.д. [242].

Для ускорения процесса полимеризации и поликонденсации применяют отвердители. В настоящее время в технологии ЛКМ применяется широкий спектр отверждающих компонентов, выбор которых определяется видом пленкообразующего вещества, а также режимом отверждения [48, 156, 200, 216, 217, 248, 253, 254]. В качестве отвердителей для эпоксидных смол используют третичные амины, хлористую сурьму, фтористые соединения. Наиболее популярны из них полиэтиленполиамин (ПЭПА) и гексаметилендиамин (ГМД).

Пигменты и наполнители представляют собой порошкообразные вещества, нерастворимые в пленкообразователях и их растворах и образующие после нанесения на защищаемую поверхность ЛКМ покрытия с требуемыми защитными, декоративными или защитно-декоративными свойствами [44, 96, 104, 167, 223, 241].

Согласно классификации [30, 242] пигментами называют группу твердых дисперсных окрашенных красящих веществ в том случае, если они обладают комплексом химических, физических, оптических, технических свойств, т.е. так называемых пигментных свойств, и способностью передавать свою окраску другим телам, наполнители же – порошкообразные вещества, служащие для снижения стоимости лакокрасочных материалов.

Однако, как отмечают авторы [237], введение высокодисперсных порошкообразных веществ в раствор полимера оказывает существенное влияние на физико-химические свойства покрытий независимо от того, какой цвет имеет это вещество. Кроме того, можно привести ряд примеров, когда в одних ЛКМ одно и то же порошкообразное вещество используется как пигмент, а в других как наполнитель. Поэтому с точки зрения фактического применения данных веществ в лакокрасочных материалах их можно разделить на пигменты – порошкообразные вещества, используемые только для придания цвета ЛКП в таких количествах, когда не происходит заметного изменения физико-механических и защитных свойств полимера;

пигменты-наполнители, использующиеся для придания ЛКП требуемого цвета, защитных и физико-механических свойств, которые значительно отличаются от свойств пленкообразователя и наполнителя, которые в сочетании с пигментами или пигментами наполнителями придают покрытию требуемые свойства, отличающиеся от свойств полимера, или снижают стоимость материала.

По природе пигменты могут быть неорганическими или органическими веществами. Из неорганических в лакокрасочной промышленности широко применяют красный и желтый железистоокисные пигменты, природный сурик железный, железную лазурь, ультрамарин, природную и синтетическую охры. Из органических – азо- и диазопигменты, голубой фталоцианиновый β и α -модификации [30, 56, 113, 114, 136, 227].

Согласно общепринятой классификации [30] пигменты располагают в следующую схему:

1. ахроматические: белые (цинковые белила, титановые белила, литопон и сульфопон, свинцовые белила, белые пигменты для водных связующих); черные (сажи и черни); серые (цинковая пыль, алюминиевая пудра).

2. хроматические: желтые, оранжевые, красные (крона – хромовокислые с хрофором CrO_4^{2-} ; кадмиевые и ртутные – сернистые и селенистые с хрофором S^{2-} и Se^{2-} ; железистоокисные с хрофором Fe^{2+} и Fe^{3+} ; окислы свинца с хрофором Pb^{2+}); зеленые, синие, фиолетовые (хромовые – с хрофором Cr^{3+} ; кобальтовые с хрофором CO^{2+} ; медные с хрофором Cu^{2+} ; марганцевые с хрофором Mn^{3-} , Mn^{5-} , Mn^{6-} ; смешанные зеленые пигменты; железная лазурь с хрофором $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; ультрамарин.

3. органические красители.

Наполнение - это традиционный, широко используемый и высокоэффективный способ направленного регулирования свойств полимеров. Выбор вида и количества наполнителей и заполнителей представляет важную задачу для получения материала с комплексом необходимых свойств. Первым требованием к наполнителям и заполнителям является физико-химическая совместимость со связующим, исключающая появление нежелательных реакций в зоне контакта органической и минеральной фаз. Ранее показано, что наибольшие значения прочности и стойкости обнаруживают композиты, полученные сочетанием определенных пар смола – наполнитель [77]. Важным требованием является экономичность и доступность наполнителей и заполнителей, а также то, что наполнители и заполнители должны соответствовать назначению и условиям эксплуатации КСМ.

В подавляющем большинстве случаев для получения наполненных полимерных композитов применяют порошки различных минералов и горных пород, искусственные материалы, отходы производства. По химической природе наполнители подразделяются на следующие основные группы: органические – сажа, графит, целлюлоза и др.; минеральные – каолин, слюда,

кварц, тальк, асбест, оксиды металлов, мел, известняк; полимерные – резиновая крошка, бакелитовая мука и т.д.; металлические – цинковая пыль, железный и медный порошок и др. [187].

По своему действию, оказываемому на полимер, наполнители делятся на активные, т.е. повышающие физико-механические и эксплуатационные свойства композитов и неактивные (инертные), используемые в основном в экономических целях. Установлено, что максимальный уровень эксплуатационных свойств наполненных композитов достигается при усиленной адгезии на границе раздела фаз связующее - наполнитель [128]. Такого эффекта, наряду со специальным подбором вяжущих и наполнителей, можно достичь обработкой частиц наполнителя поверхностно-активными веществами. Экранируя часть активных центров на поверхности наполнителя, поверхностно-активные вещества (ПАВ) влияют на кинетику структурообразования, и, следовательно, на фазовую структуру наполненных композиций, изменяют характер релаксационных процессов в них и обуславливают снижение уровня внутренних напряжений, а также образование более равновесной структуры граничных слоев [77].

В работах [18, 77, 111, 115, 198, 199, 200, 201, 206, 207, 211, 215] показано, что хорошее взаимодействие эпоксидной смолы достигается при применении в качестве наполнителей кварцевого песка, маршалита, графита, пиритных огарков, оксида алюминия, диабазовой муки.

Усредненные показатели физико-механических свойств композиционных материалов на полимерных связующих, обобщенные в работе [101], приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Усредненные физико-механические показатели композитов

Физико-технические свойства	Единица измерения	Бетоны				
		карбамидоформальдегидный	фурановый	полиэфирный	эпоксидный	портландцементный
1	2	3	4	5	6	7
Средняя плотность	кг/м ³	2200–2400	2200–2400	2200–2400	2200–2400	2200–2400
Предел прочности:						
при сжатии	МПа	50 – 60	70 – 90	80 – 100	90 – 150	30 – 50
при растяжении	МПа	3 – 4	5 – 8	7 – 9	9 – 12	2 – 3
при изгибе	МПа	-	10 – 20	33 – 35	35 – 40	5 – 6
Модуль упругости при сжатии	МПа	(1–1,5)10 ⁴	(2–3,2)10 ⁴	(2,8–3,6)10 ⁴	(3–3,5)10 ⁴	(2,5–3,5)10 ⁴
Коэффициент Пуассона	-	0,22 – 0,24	0,2 – 0,24	0,2 – 0,23	0,24 – 0,29	0,2
Удельная ударная вязкость	Дж/м ²	0,15 – 0,25	0,15 – 0,25	0,20 – 0,25	0,35 – 0,45	-

1	2	3	4	5	6	7
Линейная усадка при отверждении	%	0,2 – 0,22	0,1	0,22 – 0,25	0,05 – 0,09	0,01
Водопоглощение за 24 часа	%	0,1 – 0,3	0,05 – 0,3	0,01	0,2 – 0,5	3 – 5
Теплостойкость по Мартенсу	⁰ С	100 – 110	120 – 140	80 – 90	120 – 130	200
Теплопроводность	Вт/(м·К)	0,66 – 0,85	0,66 – 0,85	0,62 – 0,8	0,66 – 0,85	1,28 – 1,5
Морозостойкость (не ниже)	циклы	200	300	300	500	200
Коэффициент термического расширения	$\alpha \cdot 10^6$	15 – 16	12 – 15	14 – 20	10 – 15	10
Истираемость	г/м ²	0,2 – 0,3	0,18 – 0,21	0,15 – 0,25	0,05 – 0,1	-
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц и 65% относительной влажности	-	0,08 – 0,01	0,05 – 0,06	0,03 – 0,06	0,04 – 0,05	-
Показатель горючести	-	0,2	0,14	2,1	1	-
Мера ползучести	см ² /Н	-	50·10 ⁷	40·10 ⁷	30·10 ⁷	15·10 ⁷
Пористость	%	2	2	1	1	20
Стойкость (по десятибалльной шкале):	баллы					
к воде		8	7	6	8	10
к кислотам		8	10	8	6	1
к щелочам		2	8	2	10	9

Полимербетоны обладают более высокими физико-механическими характеристиками и химической стойкостью, чем цементные бетоны. Их применение позволяет повысить долговечность строительных конструкций, работающих в агрессивных средах в 3-4 раза и уменьшить материалоемкость в 1,5-2 раза [18, 191, 195, 234, 256]. Они имеют более высокие показатели прочности и износостойкости. Недостатками полимербетонов являются значительная ползучесть при длительном воздействии нагрузки, высокий коэффициент температурного расширения, сравнительно низкая теплостойкость. Полимербетоны по сравнению с цементными бетонами обладают более высокой усадкой. Этот показатель уменьшается при введении наполнителя и при изготовлении полимербетонов по каркасной технологии. У полимербетонов большой коэффициент температурного расширения, что ведет к повышению внутренних напряжений.

Из табл. 1.1 видно, что улучшенными свойствами по сравнению с другими полимербетонами обладают материалы, составленные на эпоксидных связующих, но они являются дорогими материалами. Кроме того, к недостаткам эпоксидных смол, наряду с их высокой стоимостью и де-

фицитностью следует отнести высокую начальную вязкость, хрупкость составов на чистых смолах и некоторую токсичность при изготовлении и нанесении (особенно при применении некоторых отвердителей). Эти недостатки устраняются при использовании совмещенных, модифицированных, разбавленных эпоксидных смол, применении местных заполнителей, каркасной технологии [57, 105, 108].

Анализ научно-исследовательских работ [85, 160, 177] показывает, что достоинства отдельного способа бетонирования конструкций наиболее полно реализуются при инъекционном методе при одновременном вибрировании раствора. Прочность бетонов, изготовленных с применением инъекционного и гравитационного методов, составляет соответственно 10,7 – 17,5 и 10,0 – 12,5 МПа, причем первый позволяет получать бетоны с более равномерной прочностью и плотностью. В то же время, как отмечается в работе [159], применение инъекционных способов сдерживается из-за недостаточной прочности получаемых бетонов, которая может снижаться вследствие наличия сухих контактов между зернами заполнителя, некачественного заполнения раствором пустот между зернами заполнителя, а также малой прочности растворной составляющей, имеющей высокое содержание воды (водоцементное отношение порядка 0,55 и выше). Высокое содержание воды в растворных смесях обуславливается необходимостью придания раствору большей подвижности для как можно более глубокого проникновения в межзеренное пространство.

П. В. Проценко установил, что структуру и свойства инъекционных бетонов можно улучшить при проведении одновременного вибрирования крупного заполнителя, растворной составляющей и получаемой при этом бетонной смеси. Такая технология была названа вибронагнетательным способом формования бетонных конструкций [159, 160]. Авторами этого исследования разработана технология, изучены вопросы структурообразования и свойства бетонов. Усыновлено, что при вибронагнетательном способе дальность проникновения раствора в межзеренное пространство заполнителей увеличивается в 2 – 2,5 раза по сравнению с инъекционным, это позволяет снизить содержание воды в растворной смеси. Вибрирование заполнителей во время пропитки пустот способствует лучшему обволакиванию зерен цементным тестом и тем самым повышает адгезионное взаимодействие раствора с заполнителями. Бетон на гранитном заполнителе, цементе марки 500, цементно-песчаном растворе состава 1 : 0,9 при водоцементном отношении 0,4, изготовленный вибронагнетательным способом, имеет прочность при сжатии 51 МПа.

1.3. Долговечность полимерных композитов

Долговечность означает свойство изделия сохранять работоспособность до предельного состояния, которое определяется разрушением изделия. Разрушение твердого тела сопровождается нарушением его сплошности. Напряжение, соответствующее потере сплошности тела, т.е. разделе-

нию тела на части, обычно называют предельным сопротивлением или прочностью. Потеря сплошности связана с преодолением сил взаимодействия между элементами структуры на поверхности разрыва. Оценивая эти силы и учитывая внешние факторы, действующие на изделие, можно судить о его прочности. Максимальное (теоретическое) значение прочности приближенно рассчитывается по энергии структурных связей [39]. Усилие, возникающее в отдельной связи, численно соответствует производной: $f=du/dr$, (где u – потенциальная энергия химической связи, r – текущее состояние между взаимодействующими частицами).

В частности для полимеров с помощью потенциала Морзе усилие рассчитывается по формуле:

$$f = 2bD[e^{-b(r-r_0)} - e^{-2b(r-r_0)}], \quad (1.1)$$

где r_0 - начальное расстояние между взаимодействующими частицами, D – энергия диссоциации связи, определяемая из теплоты сгорания, b – постоянная, зависящая от амплитуды колебания, e – удлинение.

В настоящее время физико-механические свойства эпоксидных композитов, необходимые для теоретических расчетов (в частности деформативные свойства), исследованы недостаточно полно.

Наиболее широко распространенной разновидностью хрупкого разрушения полимеров является релаксационное разрушение. Оно возникает в том случае, когда деформация изделия не меняется в процессе эксплуатации. Поэтому разрушение происходит на фоне релаксации напряжения. Начальная стадия нагружения растягиваемых образцов сопровождается сравнительно быстрой перегруппировкой межмолекулярных связей. Со временем скорость релаксации этого типа снижается и начинается второй, основной релаксационный процесс, обусловленный вязким течением и разрывом растянутых молекулярных цепей. Кроме механических факторов на скорость разрушения химических связей влияет окружающая среда и температура [17, 91, 168].

При анализе кинетики релаксационного разрушения необходимо учитывать некоторые специфические микропроцессы. Известно, что структура полимеров состоит из агрегатов с различной степенью подвижности. Поэтому в процессе нарастания вязких деформаций может оказаться, что соседние молекулярные сегменты перемещаются с различной скоростью. Это явление непосредственно связано с наличием релаксационного спектра. В таких условиях, действующие между элементами цепей межмолекулярные силы, суммируясь, вызывают концентрацию напряжения и разрушение отдельных валентных связей. Таким образом, в структуре изделия появляются микродефекты [39, 89].

При подборе составов материалов для изделий, в которых возможно появление трещин, необходимо повышение деформативности. У эпоксидных композитов повышение деформативности и снижение хрупкости достигается за счет модификации.

Общий недостаток материалов с минеральными наполнителями: модуль упругости олигомера на один порядок ниже модуля упругости наполни-

теля, вследствие чего при усадке на границе раздела смола – наполнитель возникает значительная концентрация напряжений [127]. Чтобы снизить внутренние напряжения, наполнители при диспергировании обрабатывают органодиалкоксисиланами. Для наполнителей эпоксидных составов рекомендуются метилхлорфенилметоксисилан, тетрафурфурилоксисилан [2], тетраэтоксисилан ЭС-32, ЭС-40 [6] (концентрация силана при этом составляет около 1% от массы наполнителя). Также известно применение кремнийорганических аппретов с различными функциональными группами [188]. Наличие в структуре аппретов двух активных центров –Si– и функциональной группы обеспечивает взаимодействие как с поверхностью частиц наполнителя, так и молекулами связующего. Все это обеспечивает равномерное распределение наполнителя в Пк, более прочную его связь с олигомером и, как следствие, улучшение свойств Пк.

Второй способ снижения внутренних напряжений – использование наполнителей с модулем упругости и термическим коэффициентом линейного расширения, равным или близким соответствующим характеристикам олигомера (например, порошков термопластов – полиэтилена, поливинилхлорида, полиамида [118], а также резиновой крошки.

При помощи наполнителей регулируют различные характеристики покрытий. Так, с целью повышения прочности и теплостойкости в композицию добавляют графит, асбест, порошок глазури и слюду [5, 7]. Чтобы исключить трещинообразование покрытий и ухудшение их эксплуатационных свойств, применяют армирующие наполнители: стекловолокно [3], асбест [7].

Для повышения огнестойкости эпоксидных Пк в состав композиций вводят наполнители – антипирены. Известно применение галогенсодержащих замедлителей горения: бромнафталина [3], хлоргидринового эфира пентабромфенола [1]; при этом химическое строение бромсодержащих антипиренов не влияет на горючесть композиций, при оптимальной концентрации антипирена (6-9 %) кислородный индекс составил 32-33 % [226]. Эффективность галогенсодержащих антипиренов повышается, если использовать их смеси с соединениями сурьмы Sb_2O_3 и Sb_2O_5 [236, 249]. Наиболее эффективными наполнителями (с точки зрения пламегасящего действия) являются гидроксиды алюминия и магния [225]. Наиболее огнегасящее действие у $Mg(OH)_2$ проявляется при наполнении до 60 %, что, однако, отрицательно сказывается на физико-механических свойствах полимеров [121]. Это влияние можно уменьшить либо путем использования достаточно дисперсного гидроксида, либо химической модификацией поверхности антипирена, обеспечивающей максимальное сближение его с полимерной основой.

Для Пк, эксплуатирующихся в условиях воздействия радиации и радиоактивных загрязнений, в качестве наполнителей используют железорудные минералы: гетит, лимонит, гематит и их смеси [23], а также молотую боратовую руду [118].

Основное преимущество полимербетонов – высокое химическое сопротивление. Они обладают длительной стойкостью в большинстве агрес-

сивных сред: кислотах, щелочах, растворителях, маслах, нефтепродуктах, сточных водах. Химическая стойкость полимербетонов высокая, но не абсолютная. В процессе эксплуатации в агрессивных средах происходит медленное снижение их прочности, изменяются и другие свойства. Установлено, что химическая деструкция протекает с разрывом химических связей и сопровождается изменением молекулярной массы полимера. Темп потери прочности композиционных материалов в агрессивных средах зависит от температуры, концентрации и длительности воздействия, среды параметров проницаемости полимербетона, размеров и формы изделий. Деградация структуры и изменение свойств композиционных материалов в агрессивных средах при расчете конструкций оценивается посредством деградиационных функций несущей способности и жесткости [79].

Известно [79, 211], что проницаемость полимербетонов во много раз ниже по сравнению с материалами на цементном связующем, но и она достаточно велика, чтобы определяющим образом влиять на физико-технические свойства полимербетонов и долговечность изделий и конструкций из них. Проницаемость в полимербетонах имеет диффузионную природу. Агрессивные среды в них проникают через дефекты в молекулярной упаковке связующего и по контактам между связующим и наполнителем [79, 211]. При химической деструкции полимерных материалов могут происходить следующие превращения: разрыв основной цепи макромолекул в полимере, приводящий к уменьшению степени полимеризации; деполимеризация, заключающаяся в отщеплении молекул мономера от концов макромолекулы; превращение группы атомов в составе макромолекулы при сохранении исходной степени полимеризации; сшивание, сопровождающееся образованием химической связи между макромолекулами [79]. В настоящее время имеется большое количество экспериментальных данных о стойкости полимерных материалов в различных агрессивных средах. В первую очередь следует отметить работы В.И. Соломатова, Ю.А. Соколовой, В.П. Селяева, И.Е. Путляева, А.П. Прошина, Ю.Б. Потапова, В.Т. Ерофеева, А.П. Федорцова, А.В. Чуйко и др. авторов [79, 130, 161, 211, 239]. Авторами получены композиционные материалы на различных полимерных связующих, обладающие повышенной стойкостью в агрессивных средах.

Следует отметить, что при большом объеме литературных данных по химическому сопротивлению эпоксидных полимербетонов, сведений о долговечности композитов на модифицированных эпоксидных связующих в литературе недостаточно.

Наряду с химически агрессивными средами строительные материалы в процессе эксплуатации в отдельных зданиях и сооружениях подвергаются разрушающему действию биологически активных сред. Подвержены биоповреждениям практически все материалы, в том числе и полимерные. Будучи органическими соединениями, они способны подвергаться биологической коррозии микроорганизмами-бактериями и плесневыми грибами. Биокоррозии подвержены практически все типы полимеров [10, 62, 63]. В результате биоповреждений снижаются прочность и экономическая ценность материа-

лов и изделий, ухудшается экологическая ситуация в зданиях [34, 55, 64]. В этой связи проблема защиты строительных и других материалов имеет огромное народнохозяйственное значение.

Среди микроорганизмов активными и широко распространенными разрушителями материалов и изделий являются мицелиальные грибы [15, 171, 172]. Микроскопические грибы благодаря хорошо развитым ферментативным системам и способности реагировать на факторы внешней среды хорошо выживают, приспособляются и интенсивно размножаются в новых условиях обитания. Метаболические особенности грибов, вызывающих повреждения, заключаются в том, что они обладают системами высокоактивных окислительных, гликолитических и других более или менее специфических ферментов, осуществляющих разнообразные химические превращения сложных субстратов, часто труднодоступных или недоступных многим другим микроорганизмам в аэробных или частично анаэробных условиях. Расщепление таких субстратов может происходить путем окисления, гидроксирования, разрыва кольца и двойных связей в циклических соединениях, трансформации молекул и соединений, биохимического синтеза и другими путями [12, 42].

Механизм биологической деградации является сложным процессом и объединяет ряд этапов: заселение и адсорбция микроорганизмов на поверхности изделий; образование колоний микроорганизмов и накопление продуктов метаболизма; стимулирование процессов биоразрушения за счет одновременного воздействия микроорганизмов, влажности, температуры, химически агрессивных сред [42, 46, 86]. Интенсивность протекания данных процессов определяется структурой и химическим составом композиционных материалов и составляющих его компонентов; технологией изготовления; степенью старения; наличием в материале минеральных и органических загрязнений; биозащитных компонентов.

Разрушающее действие микромицетов на строительные материалы обусловлено, по мнению целого ряда авторов, агрессивным воздействием метаболитов грибов (органических кислот, окислительно-восстановительных и гидролитических ферментов) на отдельные компоненты материалов [51, 64, 84, 108, 120, 142, 218].

Из культур плесневых грибов выделено более 40 различных органических кислот. В зависимости от количества продуцируемых кислот все плесневые грибы можно подразделить на 3 группы [126]:

1. Грибы, выделяющие в среду относительно большое количество органических кислот – *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus niger*, *A. oryzae*;
2. Грибы, продуцирующие небольшие количества кислот – к ним относятся большинство других видов родов – *Penicillium*, *Aspergillus*, *Trichoderma*;
3. Грибы, выделяющие в среду ничтожно малое количество кислот – *Mucor* sp., *Alternaria tenuis*.

Разные виды микромицетов, встречающиеся на строительных материалах, выделяют в качестве продуктов своей жизнедеятельности целый комплекс кислот. Чаще всего и в больших количествах плесневые грибы образу-

ют такие органические кислоты, как: фумаровую, янтарную, яблочную, лимонную, глюконовую, молочную, щавелевую [126, 146, 214].

Микроскопические грибы способны адаптироваться к трудноусваиваемым синтетическим полимерам. Богатый и разнообразный набор адаптивных ферментов способствует разложению низко- и высокомолекулярных соединений, используемых микроскопическими грибами в качестве источников питания. Поэтому разложению микроскопическими грибами подвергаются разные по химическому составу и структуре полимерные материалы. Однако большинство микроскопических грибов обладает избирательным действием при заселении, обрастании, биологическом повреждении или разложении синтетических материалов.

В результате действия грибов может происходить [15, 97, 135]:

- механическое разрушение за счет разрастающегося мицелия, внедрение гиф в материал вследствие высокого давления их верхушечных клеток, расширение и сжатие их микробных клеток, а также накопления в результате жизнедеятельности микроорганизмов воды, замерзание и оттаивание которой усиливает разрушение материала;

- изменение физических, химических и механических свойств материала за счет выделения плесневыми грибами продуктов метаболизма: воды, CO₂, аммиака, сульфидов, минеральных и органических кислот, перекиси водорода, окислительно-восстановительных и гидролитических ферментов (диссимиляционный процесс биоповреждений);

- использование микроорганизмами компонентов материала в качестве источника энергии – пищи (ассимиляционный процесс биоповреждений);

- окрашивание (появление разноцветных пятен, что обуславливается наличием небольшого количества цинка, кальция, железа и магния, вызывающих пигментообразование у грибов).

Полимерные материалы – необычный субстрат для микроорганизмов, поэтому на каждом материале формируются определенные их группировки. Во время формирования и функционирования этих группировок между отдельными микроорганизмами завязываются тесные функциональные связи и из случайных группировок образуется функционально действующая единица – ассоциация микроорганизмов определенного состава и численности. Такие вновь сформировавшиеся ассоциации очень чувствительны и во многом зависят от факторов внешней среды [14]. Степень микробиологической стойкости полимеров зависит и от многих других факторов. Имеют значения химическая природа макромолекул самого полимера, его надмолекулярная структура и строение, физическая структура материала. Биостойкость полимерных материалов во многом зависит от различных добавок, всегда присутствующих в полимерах (заполнитель, пластификаторы, стабилизаторы, модификаторы и др.). Некоторые из них, особенно пластификаторы на основе адипиновой и себациновой кислот, являются хорошей питательной средой для плесневых грибов. Биоразрушение таких пластификаторов осуществляется эстеразами, которые расщепляют эфирную связь данных соединений [14, 123, 131]. Однако, воз-

можен и другой механизм расщепления пластификаторов, в котором на первый план выступают ферменты, окисляющие эфир α -кетокислоты. Образующиеся янтарная и щавелевая кислоты вовлекаются далее в цикл Кребса [33, 83]. Разрушение полимерных материалов под влиянием ферментов наступает в результате различных реакций – окисления, восстановления, декарбоксилирования, этерификации, гидролиза и др. [13, 25, 27]. При этом имеется четкое соответствие между категорией поражаемого материала и ферментативными свойствами, присутствующей на нем микрофлоры.

С потоками воздуха и пылью грибы легко попадают на поверхность материала, питаясь в начале за счет незначительных количеств питательных веществ, находящихся в пыли и других загрязнителях. При росте они выделяют метаболиты, которые меняют химическую структуру полимерного материала. Выделяемые плесневыми грибами метаболиты меняют не только химические, но и физические свойства полимерных материалов. У образцов негрибостойких полимеров, находящихся под действием мицелиальных грибов, наблюдается снижение прочности на разрыв, эластичности и эффективной вязкости [109]. После изменения физической и химической структуры полимерного материала метаболитами некоторые материалы становятся подходящими источниками питания для микроорганизмов.

В последнее время для строительной отрасли предложено большое количество разнообразных полимерных материалов. Среди них преобладающее применение для антикоррозийной защиты строительных конструкций находят материалы на основе эпоксидных смол и их компаундов. Смола является основной частью всех полимеров. Полимерные смолы в состоянии полной полимеризации не используются плесневыми грибами в качестве углеродных источников питания. При незаконченном процессе полимеризации наблюдается некоторый рост микроорганизмов на полимерах. Установлена следующая закономерность: чем больше низкомолекулярных фракций входит в состав полимера, тем менее он устойчив к биоповреждениям. Считается, что отвержденная эпоксидная смола уже считается достаточно грибостойким материалом. Тем не менее имеются данные, что и эпоксиды подвергаются повреждению грибами рода *A. ustus*, *A. flavus*, *Trichoderma lignorum*, *Cephalosporium acremonium* [109, 208]. Смирновым В.Ф. и др. [192] в результате проделанных экспериментов были установлены такие негрибостойкие компоненты у эпоксидных компаундов – эпоксидно-диановые смолы, дибутилсебацинат и др.

Предложено большое количество добавок, защищающих композиционные материалы от обрастания. Такие добавки называются фунгицидными. Их известно несколько тысяч. С разной интенсивностью они подавляют рост и развитие микроорганизмов. В качестве фунгицидов находят применение вещества, относящиеся к различным классам химических соединений [42, 86]:

- неорганические соединения (окислы и соли хрома, меди, бора, цинка, мышьяка и др.);
- органические соединения (фенолы и хлорфенолы, производив карбоновых, оксикарбоновых, карбаминовых и тиокарбаминовых кислот, гетероциклические и другие соединения);

– элементоорганические и комплексные соединения олова, меди, свинца, мышьяка, кремния, ртути и др.

Исследования показали эффективность оловоорганических полимерных биоцидов [81, 94]. Фунгициды обычно вводят, в материалы в виде растворов (воды, масла, растворителей) или методом пропитки. Известны также способы нанесения фунгицидных соединений на поверхность кварцсодержащих заполнителей, являющихся основным по массе компонентом бетона [240].

В основе токсического действия биоцидных добавок лежит их способность ингибировать определенные реакции метаболизма грибов, угнетать дыхание, нарушать их клеточные структуры. Фунгицид, контактируя с клеточной оболочкой гриба, проникает в клетку и вступает во взаимодействие с внутриклеточным содержимым, подавляя их биосинтез [14, 123, 243]. Многие классы фунгицидов вызывают дезорганизацию клеточных мембран, что приводит к увеличению проницаемости последних, выходу белков и эндогенных ферментов из клеток мицелия в культуральную жидкость. Фунгициды подавляют развитие микроорганизмов также за счет снижения поглощения питательных веществ из внешней среды клетками гриба. Так, в работе [123] изучалось влияние фунгицидов на уровень основного источника углерода и энергии – сахарозы и аминокислоты аланина в мицелии гриба *Aspergillus niger*. Результаты исследований показали, что в опытах без фунгицидов поступление сахарозы составило $187 \pm 3,2$ мкмоль на 1 г мицелия за 6 ч инкубации, добавление же фунгицида – мертиолата – привело к полному его прекращению, а введение этония ингибировало поступление на 95-97 %.

Важным требованием к химическим средствам защиты от биологического разрушения является их способность совмещаться с компонентами КМ, длительное время защищать материалы, быть химически стабильными, не растворимыми в воде, безопасными для людей и животных и не накапливаться в токсических дозах в окружающей среде, т. е. быть экологичными. Фунгициды должны быть недорогими, стойкими к воздействию тепла и света, к выщелачиванию. Важно также, чтобы их применение не усложняло технологию производства материалов и изделий из них [35, 95, 98]. Следует отметить, что резервы улучшения свойств КСМ с помощью добавок, снижающих усадку, повышающих их химическое и биологическое сопротивление, в настоящее время далеко не исчерпаны.

1.4. Технология изготовления полимербетонов и их применение

Полимербетоны как строительные материалы созданы в нашей стране более 50 лет назад. За этот период накоплен интересный опыт технологии их изготовления и применения для изготовления химически стойких конструкций. Одновременно предпринимались многочисленные попытки использования их в покрытиях по бетону при устройстве полов в помещениях с агрессивными средами, реконструкции дорог, мостов и взлетно-посадочных полос аэ-

родрофов, для защиты отстойников, очистных и гидротехнических сооружений, трубопроводов, свай, колонн и других элементов каркасов зданий.

Начало внедрения полимербетонов относится к периоду 1959 – 1960 г. когда работниками ЦНИИ Подземшахстроя проведены работы по созданию первых конструкций из фурфуролацетонового полимербетона. Для этого была разработана и применена конструкция шахтной крепи из полимербетона, армированного стальными стержнями [155].

В настоящее время более широкое применение полимербетоны находят в качестве защитных покрытий по бетонным, железобетонным и металлическим поверхностям.

Технология производства работ по нанесению антикоррозионных защитных покрытий определяется, в первую очередь, типом покрытия (лакокрасочное, мастичное, полимерраствор или полимербетон), а также составом и свойствами самого полимера. Общей технологической операцией при этом является подготовка поверхности.

Опыт эксплуатации железобетонных конструкций с покрытиями показывает, что примерно в 70 % случаев выход из строя полимерного покрытия связан с плохой подготовкой поверхности бетона [137, 198, 233].

Поверхности железобетонных и бетонных конструкций зданий и сооружений, предназначенных к защите от коррозии, должны удовлетворять требованиям СНиП 3.04.03-85. Перед нанесением покрытий на поверхности конструкций срезают выступы арматуры, заделывают свищи, трещины и раковины, удаляют наплывы, выравнивают поверхность, срезают под фаску (под углом 45°) или скругляют углы и грани радиусом не менее 10 мм. Поверхности, ранее подвергавшиеся воздействию агрессивных сред, тщательно промывают чистой водой и сушат. Если агрессивные среды были кислыми, то после промывки поверхность нейтрализуют щелочным раствором или 4-5 %-ным раствором кальцинированной соды, вновь промывают водой и сушат. Бетон, подвергшийся коррозии, удаляют, поверхность очищают, промывают, делают насечку и укладывают новый бетон. При значительных повреждениях бетона конструкций и сооружений, работающих при динамических нагрузках, рекомендуется применять полимерцементные растворы (цементные растворы с добавкой латексов, поливинилацетатной эмульсии и т. д.). При небольших объемах работ или обработке труднодоступных участков поверхности для очистки применяют проволочные щетки или механизированный ручной инструмент. При больших объемах работ поверхность объектов простой конфигурации очищают пескоструйным способом; гидropескоструйная очистка применяется для обработки любых поверхностей при возможности осуществления сбора и удаления отработанной пульпы. После песко- и дрoбеструйной очистки поверхность обеспыливают обдувом сжатым воздухом или с помощью промышленного пылесоса марки ПО-11М. При окраске поверхности с сохранившимся лакокрасочным покрытием, хорошо совмещающимся с новым, его не удаляют, а промывают мыльной водой или 4-5 %-ным раствором кальцинированной соды, затем чистой водой и сушат. Частично или полностью разрушенные покрытия счищают с помощью стальных ще-

ток, скребков, смывок, выжиганием паяльной лампой или кислородно-ацетиленовым пламенем [178].

Процесс нанесения лакокрасочных покрытий включает в себя: приготовление рабочих составов, нанесение грунтовок и их сушку, нанесение шпатлевок и их сушку, нанесение окрасочных слоев и их сушку, выдержку готового покрытия или его термообработку, контроль качества.

Приготовление рабочих составов состоит из следующих операций: 1) перемешивания лакокрасочных материалов в мешалках или деревянным веслом до получения однородной системы (лаки после удаления пленки, образующейся на поверхности, не перемешивают); 2) совмещения компонентов (основного лакокрасочного материала с отвердителями, ускорителями, наполнителями и т.д.); 3) разбавления лакокрасочных материалов до вязкости, требуемой принятым способом нанесения; 4) фильтрования через сетку № 02, 025, 056 или вчетверо сложенную марлю; 5) определения рабочей вязкости.

Эпоксидные ЛКМ, выпускаемые промышленностью, представляют собой, как правило, двухупаковочные системы: в одной упаковке (основе) содержится эпоксидный полуфабрикат, в другой – отвердитель или отвердитель с инертными по отношению к нему компонентами (модификаторами и т.д.). Отвердители добавляют постепенно, при постоянном перемешивании, так как их взаимодействие с эпоксидной смолой сопровождается выделением тепла, которое интенсифицирует этот процесс, и отверждение композиции может произойти еще на стадии ее приготовления. Поэтому рабочие составы обычно готовят в количествах, не превышающих 20 кг.

Выбор метода нанесения определяется свойствами лакокрасочного материала, конфигурацией окрашиваемых конструкций, объемом и условиями производства работ. Окраска кистью или валиком применяется при защите небольших поверхностей красками, хорошо поддающимися растушевке и с достаточно длительной жизнеспособностью. Пневматический метод, наиболее распространенный, используют для нанесения большинства лакокрасочных материалов. Метод достаточно производителен и осуществляется с помощью установок, состоящих из распылителя, красконагнетательного бака, масловлагоотделителя и компрессора (при отсутствии технологической линии сжатого воздуха). Основными недостатками пневматического метода распыления являются: потери на туманообразование (от 20 до 40 %) и обусловливаемый ими значительный удельный расход ЛКМ, возможность нанесения только низковязких материалов, а следовательно, непроизводительный расход растворителей и увеличение трудоемкости процесса за счет многослойности.

Значительно эффективнее метод безвоздушного распыления (гидродинамический), при котором используются высоковязкие (до 180 с) лакокрасочные материалы, благодаря чему толщина наносимого слоя достигает 100–110 мкм, снижается число слоев в покрытии и трудоемкость процесса нанесения, увеличивается производительность, улучшается качество покры-

тий, уменьшается расход растворителей, улучшаются санитарно-гигиенические условия труда, снижается пожаро- и взрывоопасность работ.

Вязкость композиций при нанесении кистью должна быть 30–40 с, а при нанесении краскораспылителем 18–22 с. [179].

Полимерное покрытие, в этом случае, служит для защиты конструкций от различных видов химической агрессии, придания бетону непроницаемости, защиты от блуждающих токов. В качестве защитных покрытий в основном используются мастики, т.е. составы с мелким дисперсным наполнителем.

Производство работ по нанесению мастичных, шпатлевочных и наливных покрытий включает операции приготовления рабочих составов, раскроя армирующих материалов, наклейки стеклоткани в местах сопряжения горизонтальной и вертикальной поверхностей (при устройстве наливных покрытий), нанесения и сушки грунтовок, нанесения мастичных, шпатлевочных и наливных покрытий, их сушки.

До начала работ проверяют качество исходных материалов и их соответствие стандартам и ТУ. При необходимости наполнители и заполнители сушат при температуре 100 – 110° С до остаточной влажности 2 %. Для материалов на синтетических смолах остаточная влажность порошковых наполнителей должна быть не более 1%, а песка и щебня — 0,5%. Высушенный щебень рассеивают на фракции 5–10, 10–20, 20–40 мм.

Общим правилом для приготовления эпоксидных мастик является приготовление связующего путем нагревания эпоксидных смол (смолы ЭД-16 до температуры 60-70° С, смолы ЭД-20 – до 30-40° С) и совмещения их с модификаторами, пластификаторами и наполнителями. Если компонентами мастик являются жидкие синтетические каучуки, то их также нагревают на водяной бане, затем в дозированных количествах смешивают с эпоксидными смолами и для более полного совмещения выдерживают при перемешивании в кипящей водяной бане в течение 2-3 ч.

Полученное связующее выливают в краскомешалку, куда загружают все остальные компоненты (кроме отвердителя). Отвердитель добавляют к мастикам непосредственно перед применением. Если в состав мастики входят растворители, то их заливают в краскомешалку после охлаждения смеси до температуры 20-25° С. Количество рабочего состава мастики (т. е. мастики с введенным отвердителем) определяется возможностью его использования в течение 1 -1,5 ч (средняя жизнеспособность эпоксидных композиций, нижний и верхний предел которой зависит от температуры окружающего воздуха).

Наносят мастики, как правило, металлическим шпателем или кистью в 3 слоя. Первый слой, грунтовочный, выполняют разбавленной мастикой или раствором связующего этой мастики без наполнителя или с минимальным содержанием наполнителя (в соответствии с рецептурой). Последующие два слоя — основные – выполняются мастикой; грунтовочный слой сушат до отлипа (6-8 ч), а мастичный 24 ч (при температуре не ниже +15°С), после чего

наносят второй слой мастики. Для механизированного способа (с помощью окрасочных агрегатов высокого давления 7000Н и 2600Н или установки безвоздушного распыления, например ВИЗА-1, "Радуга-0,63") мастику разжижают до вязкости 200 с (по ВЗ-4 при $20\pm 2^\circ\text{C}$). Однако защитные свойства мастичных покрытий при этом значительно снижаются. Покрытие до сдачи в эксплуатацию выдерживают в течение 14 сут.

Полы во время эксплуатации в современных производственных зданиях подвергаются различного вида воздействиям: механическим, температурным, химическим, биологическим, электрическим и т.д. При этом очень часто эти воздействия носят комплексный характер, конструкции деградируют от сочетания различных видов неблагоприятных факторов, что ускоряет износ и разрушение полов. В этой связи важной задачей современного материаловедения является разработка защитных покрытий полов, обеспечивающих их долговечность в условиях воздействия агрессивных сред.

На сегодняшний день для защиты полов, подвергающихся действию механических нагрузок, используют, как правило, высоконаполненные покрытия (допускают падение груза массой до 5 кг с высоты 1 м). Их изготавливают из полимеррастворов с соотношением вяжущего и наполнителя до 1:6.

Технология устройства покрытий из высоконаполненных составов (ПР) включает подготовительные операции и нанесение пропиточного, грунтовочного, основного и лицевого слоев покрытия. Покрытие выполняется толщиной 6 или 10 мм при толщине слоев, мм: пропиточного – 0,1, грунтовочного – 0,2, основного – 5 или 9 и лицевого – 0,7. Пропиточный и грунтовочный слои с вязкостью (по ВЗ-4 при $20\pm 2^\circ\text{C}$) 25 и 60 с соответственно наносят кистью или распылителем с интервалом между ними в 12-24 ч (в зависимости от температуры окружающего воздуха). После высыхания пропиточного слоя все места примыкания пола к вертикальным поверхностям, лотки, приямки и т. д. оклеивают стеклотканью, используя в качестве связующего грунтовочный состав, и выдерживают до состояния отлипа; затем кистью или распылителем наносят грунтовочный состав и также сушат до отлипа. Основной слой покрытия выполняют картами размером 6×6 м, укладывая ПР шпателем, регулируя толщину слоя по шаблонам, маякам или рейкам и разглаживая поверхность с помощью специальных гладилок (кельм). После схватывания основного слоя (состояние, при котором ПР сохраняет форму и не затекает в пространство, отведенное для деформационного шва) рейки убирают. Деформационные швы выполняются также в местах сопряжения горизонтальных и вертикальных поверхностей. Заделывают деформационные швы через сутки после нанесения основного слоя, применяя для этого герметик У-30М или эластичную мастику состава (мас. ч.): эпоксидный компаунд ЭКР-22 или К-115-100, каучук СКН-26-1А или СКН-10-1А – 50, полиэтиленполиамин – 10. Через сутки после заделки деформационных швов с помощью кисти наносят лицевой слой.

Покрытия укладывают в 1-2 слоя, толщиной в пределах от 0,5 до 3 мм. Для этой цели разработаны и нашли практическое применение покрытия на

эпоксидных связующих модифицированных тиоколами, полиамидными, фурановыми, каменноугольными и др. смолами [155]. Мастичные покрытия на основе эпоксидных смол являются наиболее стойкими, имеют высокие защитные свойства и повышенную адгезию к цементному бетону. Они показали себя эффективными у нас в стране и за рубежом для защиты нефтехранилищ, емкостей для сточных вод, резервуаров в бумажном производстве, емкостей в пищевой промышленности и т.д. [155, 198].

Наряду с вышеуказанными областями применения, высокие показатели морозостойкости, износостойкости и прочности позволяют успешно использовать эпоксидные полимербетоны для устройства и ремонта покрытий автомобильных дорог, аэродромов, проезжей части мостов и других транспортных сооружений. В 1970-75 г. на объектах Московской области и Средней Азии были проведены работы по восстановлению и защите аэродромных цементно-бетонных покрытий (поврежденных эрозией поверхностной), а также ремонт сколов углов и кромок плит этих покрытий. В качестве вяжущего полимербетона использовалась эпоксидная смола ЭД-20, модифицированная каменноугольной смолой, а наполнителя и заполнителя кварцевый порошок и гранитный щебень фракции 1,25-5 мм. Полимербетон укладывался по грунтовочному слою толщиной 0,5 мм. После нескольких лет эксплуатации полимербетонное покрытие не изменило свои показатели, что позволяет считать данные покрытия, обладающими высокой стойкостью к воздействию авиационного топлива и масла [155].

В 1970-74 г. на улицах и мостах г. Ленинграда были построены тонкие износостойкие покрытия, где в качестве вяжущего были использованы эпоксидно-битумные композиции с жидкими сланцевыми битумами марок С 12/20 и С 20/35. Содержание битума в композиционном вяжущем составляло 50-70 %. Наполнителем служил дробленый песок крупностью 3-5 мм. Соотношение вяжущего и наполнителя составляло 1:4. Технология строительства износостойкого покрытия заключалась в очистке основания металлическими и волосяными щетками, нанесении грунтовки толщиной 0,2-0,3 мм, нанесение основного слоя вяжущего толщиной 2-3 мм и вдавливании наполнителя в слой вяжущего. В дальнейшем, в 1974-75 г. были построены износостойкие покрытия на мостах через р. Б. Невку в г. Ленинграде и через р. Данге в г. Клайпеде. В качестве вяжущего также были использованы эпоксидно-битумные композиции с жидкими сланцевыми битумами [73].

Полимербетоны на основе модифицированного эпоксидного связующего, рекомендуются ВСН 24-88 "Технические правила ремонта и содержания автомобильных дорог" к применению для ремонта автомобильных дорог с цементобетонным покрытием. Согласно указанных норм рекомендуются следующие составы полимербетонов: эпоксидная смола марок ЭД-20 и ЭД-22 в количестве 100 мас. ч., ПЭПА - 20 мас. ч., каменноугольный деготь марок Д-3, Д-4, Д-5 в количестве 100 мас. ч., состав вяжущего наполнялся минеральным материалом, состоящим из мелких фракций на основе прочных изверженных пород фр. 5-2,5 мм в количестве 65-70 % или среднезернистый кварцевый песок в количестве 30-35%. Применение эпоксидных полимербе-

тонов позволяет значительно сократить сроки производства работ, вводить восстановленные участки покрытий в эксплуатацию через 5-7 часов после уплотнения полимербетона, улучшать профиль покрытия.

Чрезвычайно интересен зарубежный опыт применения полимер бетона в строительстве. Начиная с 1955-1960 гг. многие зарубежные страны, получив широкую возможность с развитием химической промышленности использовать синтетические смолы (эпоксидные и др.), стали их применять для устройства верхнего слоя покрытия, поверхностных обработок покрытий с целью увеличения шероховатости, защиты металлических и бетонных настилов автодорожных мостов, ремонта бетонных покрытий, маркировки бетонных покрытий [24]. С 1960 г. в зарубежной литературе появляются сообщения о применении эпонасфальта (указанное в источнике название эпоксидного полимербетона) в дорожном строительстве. Состав его весьма различен, минеральная часть состоит из каменных материалов различной крупности, а вяжущим является эпоксидная смола, смешанная в различном соотношении с другими вяжущими. Из указанного материала устраивали прочное, износостойкое и шероховатое покрытие на мостах, в местах торможения транспортных средств и др. местах [73].

В США для создания прочного и износостойкого защитного слоя на новых и отремонтированных покрытиях применялись пластические массы на основе эпоксидной смолы - гуардкот и релкот, которые в смеси с песком создают слой износа, обеспечивающий хорошее сцепление колеса даже с увлажненным покрытием. При создании защитных ковриков использовалась и немодифицированная эпоксидная смола, разлитая с отвердителем по норме 1,1-1,6 л/м² и посыпанная песком [73].

В Швейцарии для увеличения шероховатости бетонных покрытий на них наносят тонкий слой эпоксидной смолы с последующим втапливанием песка. Максимальная шероховатость достигалась в диапазоне фракций песка 0,2-0,5 мм. Расход смолы составил 100 г/м². Наполнителем также использовалась смесь песка и корунда. Время твердения составило 24-48 ч. Кроме поверхностной обработки из эпоксидной смолы с наполнителем на покрытиях из цементобетона применяли слои из синтетических смол холодного отверждения наполненных стекловолокном. Такой защитный слой оказался стойким при температурах от +50 до - 40 С. Кроме эпоксидной смолы для нанесения защитных слоев применялась полиэфирная и полиуретановая смола [252].

По аналогичному способу построены участки дорог с защитным слоем в ряде других стран - Англии, Франции, Бельгии и др. В качестве вяжущего наиболее часто использовались эпоксидные смолы. В качестве наполнителей использовались частицы оксида алюминия, карборунда, шлака, кварцевого песка, диабазовая или базальтовая крошка. Толщина покрытий составляла от 3 до 12 мм.

Введение в состав композита красящих веществ позволяет создавать цветной полимербетон. Такой полимербетон находит применение для устройства цветных покрытий, горизонтальной разметки на цементно-бетонных покрытиях автомобильных дорог. Цветные покрытия уложены на дорогах