

УДК 678.643.42.5:667.6:620.18

Д. А. Бусел<sup>1</sup>, В. Д. Кошевар<sup>1</sup>, В. Г. Шкадрцова<sup>1</sup>, И. П. Кажуро<sup>1</sup>, Е. Ф. Островская<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси<sup>2</sup>Национальная академия наук Беларуси

### ПОЛИМЕРЦЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛОС ПРОТИВОСКОЛЬЖЕНИЯ

В данной работе изучены при помощи рентгенофазового анализа процессы гидратации цементного клинкера и природа кристаллических фаз в составе полимерцементной композиции. Изучена степень отверждения эпоксидной смолы в составе водной дисперсии, которую определяли при помощи ИК-спектроскопии. Установлено оптимальное водоцементное и полимерцементное соотношение в составе полимерцемента. Изучены противоскользящие свойства полос противоскольжения различного вида на основе оптимального полимерцементного состава. Показано, что образец № 3 характеризуется наиболее прочной структурой. Наилучший противоскользящий эффект получен на покрытии № 3, по сравнению с контрольным покрытием. Выявлено, что нанесение окраски на слой противоскольжения существенно не влияет на степень торможения мини-тележки, но дает визуальный эффект опасности при подходе к краю остановочной площадки. Противоскользящее покрытие устраняет дефекты на тротуарной плитке и защищает ее от механических повреждений. Технология устройства противоскользящих покрытий в сухую погоду не вызывает технических трудностей и не прерывает пассажиропоток на остановочных пунктах во время выполнения работ.

**Ключевые слова:** полимерцемент, дисперсия, полоса противоскольжения, гололед, тротуар, отверждение, пассажир, пешеходный переход.

D. A. Busel<sup>1</sup>, V. D. Koshevar<sup>1</sup>, V. G. Shkadrecova<sup>1</sup>, I. P. Kazuro<sup>1</sup>, E. F. Ostrovskaya<sup>2</sup><sup>1</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus<sup>2</sup>The National Academy of Sciences of Belarus

### POLYMER COMPOSITION FOR CREATION OF ANTISLIP STRIP

In this work we were studied hydration processes of cement clinker and nature-crystal phases composed of polymer-composition by using X-ray diffraction analysis. Studied the degree of curing of the epoxy resin composition in an aqueous dispersion were determined by means of infrared spectroscopy. Established the optimal value of water-cement ratio and polymer-cement ratio. Studied the anti-slip properties of strips of various types on the basis of optimal polymer composition. It was shown that the sample №3 characterized by the duty structure and best anti-slip effect. It was found that the application of color on a layer of anti-slip did not significantly affect the degree of braking of mini trolley, but gives the visual effect of danger when approaching the edge of sidewalk or the place of public transport. Anti-slip eliminates defects on the sidewalk tile and protects it from mechanical damage. Also this strips protect sidewalk tile from chemical corrosion due to exposure to chemical anti-icing materials based on chloride. Technology of anti-slip strip creation in dry weather does not cause technical difficulties and does not interrupt the passenger traffic on stopping place during the execution of works.

**Key words:** polymer, dispersion, antislip strip, ice, sidewalk, curing, passenger, pedestrian crossing.

**Введение.** Ежегодно на борьбу с гололедом при содержании республиканских автомобильных дорог, тротуаров и остановочных пунктов в зимний период тратится более 450 тыс. т песко-соляной смеси, основными компонентами которой являются хлорид натрия и хлорид калия. Соли соляной кислоты накапливаются в почве придорожной полосы, что, в свою очередь, угнетающе действует на травяной покров и зеленые насаждения. Также соляная пыль, подымаясь в воздух, попадает в организм человека, что может вызывать аллергические реакции.

В настоящее время особую актуальность приобретает разработка композиционных мате-

риалов, обладающих постоянным противоскользящим эффектом, основное преимущество которых заключается в том, что необходимую шероховатость обеспечивает их развитая поверхность. Шероховатая поверхность также препятствует преждевременному уносу химических и химико-фрикционных противогололедных материалов.

Целью данной работы является разработка полимерцементного состава с использованием водной дисперсии эпоксидной смолы и создание на его основе вариантов полос противоскольжения для нанесения на остановочных пунктах в зоне посадки-высадки пассажиров,

а также на ступенях подземных-наземных пешеходных переходов.

**Основная часть. Объекты исследования.** В работе использовали цемент марки 400ДО (ОАО «Красносельскстройматериалы», Республика Беларусь). В качестве полимерного связующего использовали водные дисперсии эпоксидной смолы DER 330 (аналог ЭД-22), с применением коммерческих добавок (Munzing Chemie GmbH, Германия), содержащих: высокомолекулярный водорастворимый полимер (ВВП) в бутилдигликоле и алкилполиэтиленгликолевый эфир (состав № 1); ВВП в бутилдигликоле (состав № 2); ВВП в бутилдигликоле и раствор неионогенного полиуретана (состав № 3) [1]. Соотношение фаз смола : вода выбрано равным 3 : 1, содержание частиц дисперсной фазы размера 0,1–5,0 мкм составляло 99,9 – 100,0% от общего их числа [2]. Отверждение водной дисперсии осуществляли при помощи водного раствора аминов (Spolchemie, Чехия).

**Методы исследования.** Подвижность затворенных полимерцементных смесей и ее сохраняемость во времени оценивали по СТБ 1545-2005 [3], определяли диаметр расплава образца из миниконуса, образовавшегося на горизонтальной поверхности сразу после приготовления и последовательно в течение 3 ч через каждые 30 мин. Диаметр расплава образцов измеряли с погрешностью не более 0,1 см, повторяя эксперимент дважды. Погрешность определения подвижности не превышала  $\pm 2,5\%$ .

Для определения прочности на сжатие  $\sigma_{сж}$  из полимерцементной смеси формировали образцы кубической формы и отверждали их при нормальных условиях. Образцы затем подвергали испытаниям в соответствии с ГОСТ 10180–90 [4]. При этом значение  $\sigma_{сж}$  определяли как на ранних стадиях твердения, так и во временном интервале до 28 суток (марочная прочность).

Изучали процессы гидратации цементного клинкера в составе полимерцементной композиции, а также природу кристаллических фаз при помощи рентгенофазового анализа. Рентгенограммы получены на дифрактометре ДРОН-3 (CuK<sub>2</sub>-излучение).

Степень отверждения эпоксидной смолы в

составе водной дисперсии определяли при помощи ИК-спектроскопии. Измерения проводили на спектрофотометре M200 с Фурье-преобразованием (Midac, USA), ИК-спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–400 см<sup>-1</sup> (разрешение 4 см<sup>-1</sup>) и обрабатывали с помощью программы GRAMSS/32, фирма Galactic США.

Эффективность полученных противоскользящих покрытий определяли путем измерения противоскользящего эффекта при помощи прибора для измерения скользкости поверхности ПСП-1М по длине хода мини-тележки, сбрасываемой с высоты 0,5 м [5]. Измерения производили в сухую погоду и во время дождя. В качестве контрольной поверхности для оценки эффективности противоскользящего эффекта использовали тротуарную плитку.

**Результаты и обсуждение.** Известно [6], что изменение полимерцементного отношения приводит к качественному изменению структуры полимерцемента. При П/Ц 0,20–0,25 сросшиеся цементные новообразования создают кристаллизационно-коагуляционную структуру. Образовавшийся жесткий пространственный неограниченный скелет укрепляется в ослабленных дефектных точках (поры, трещины) скопившимся в них полимером, что приводит к образованию композиционного материала с повышенными прочностными показателями и эластичностью благодаря шарнирному соединению неорганических блоков сросшихся гидратных новообразований с более гибкими пленками органических полимеров, обладающими высокими адгезионными свойствами.

С целью оптимизации водоцементного (В/Ц) и полимерцементного отношения (П/Ц) были приготовлены полимерцементные растворы на основе водной дисперсии эпоксидной смолы состава № 1 по общепринятой методике получения цементных растворов. Результаты представлены в табл. 1.

Для дальнейших исследований были приготовлены 3 образца полимерцементных растворов с П/Ц = 0,25 при В/Ц = 0,25 на основе трех водных дисперсий эпоксидной смолы составов № 1, 2 и 3 соответственно.

Таблица 1

Свойства смесей в зависимости от В/Ц и П/Ц

№ п/п	В/Ц	П/Ц	Внешний вид смеси	Внешний вид покрытия
1	0,15	0,15	Смесь очень густая, текучести нет, недостаточно жидкой фазы. Наносится плохо, сильная усадка	Покрытие серое матовое, недостаточно полимерной фазы
2	0,2	0,2	Смесь достаточно текучая, на бетон наносится хорошо	Покрытие серое, недостаточно полимерной фазы
3	0,23	0,23	Смесь текучая, хорошо наносится кистью	Покрытие с блеском, равномерное
4	0,25	0,25	Смесь текучая, хорошо наносится кистью	Покрытие блестящее, равномерное

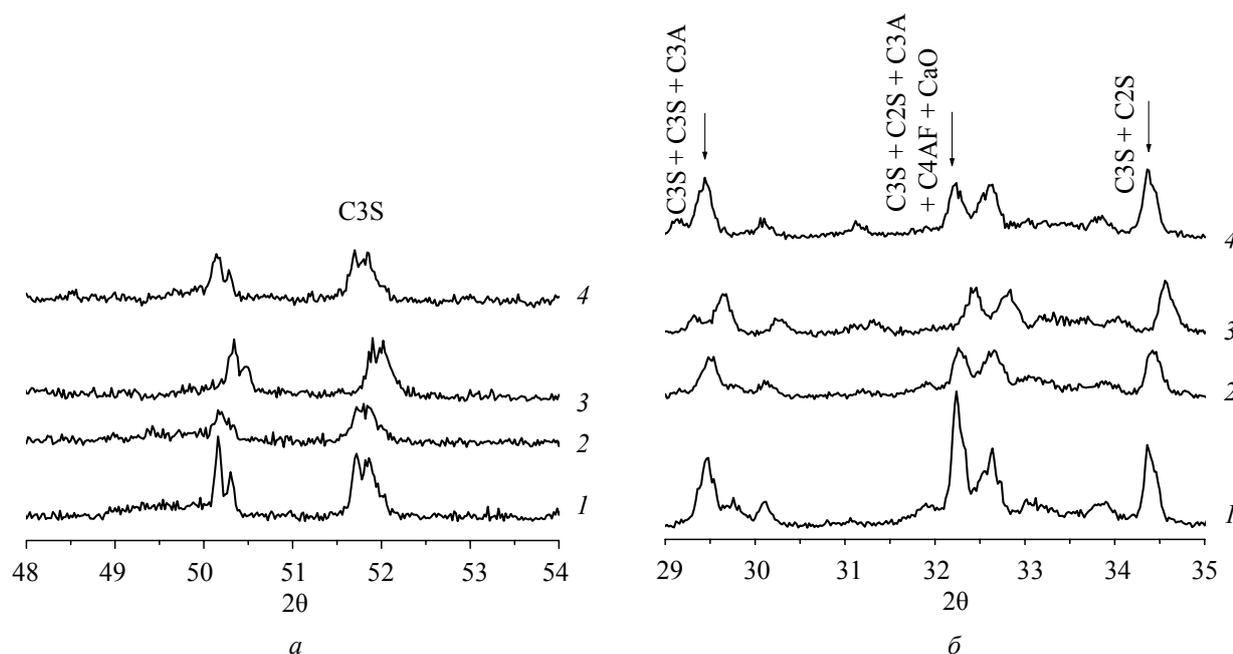


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа исходного порошка портландцемента (1) и исследуемых образцов: 2 – образец № 1; 3 – образец № 2 и 4 – образец № 3

Согласно ранее полученным данным [7], нарастание прочности в полимерцементных смесях в первые сутки идет гораздо медленнее, но к 7 суткам процесс начинает протекать таким образом, как и для обычных цементных растворов, поэтому введение водных эмульсий эпоксидных смол не уменьшает прочность на сжатие в более поздние сроки твердения цементов. Все полимерцементные составы имели примерно одинаковые прочностные характеристики.

Контроль осуществляли при помощи данных рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. При помощи рентгенофазового анализа определяли природу кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Для этого сопоставляли экспериментальные значения межплоскостных расстояний ( $d$ ) и относительных интенсивностей ( $I$ ) линий с исходным образцом (рис. 1, кривая 1).

Наиболее характерен для алита угол отражения 51,8, и по его интенсивности можно судить о содержании алита в исследуемых составах. Так, из рис. 1, а следует, что в процессе гидратации (твердения) его количество уменьшается по сравнению с исходным негидратированным порошком (кривая 1). Это также подтверждается характером изменения кривых на рис. 1, б с фрагментами рентгенограмм в области  $2\theta$  от 29 до 35, характерной для цементного клинкера. Из рис. 1 следует, что интенсивность пиков клинкера в процессе гидратации уменьшается по сравнению с исходным материалом.

Инфракрасные спектры [8] негидратированных цементов (сухих) имеют полосы (от умеренных до сильных) при 525 и 925  $\text{см}^{-1}$ ,

соответствующие алиту, при 1120 и 1145  $\text{см}^{-1}$ , характерные для колебаний S–O, и слабую полосу при 3500  $\text{см}^{-1}$ , относящуюся к молекулам  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2, кривая 1).

Раннее образование этtringита при гидратации (введение воды в состав, т. е. при приготовлении исследуемых составов) можно определить по изменению поглощения сульфата – появляется полоса при 1140–1150  $\text{см}^{-1}$ . Гидратация силикатной фазы вызывает сдвиг широкой полосы Si–O от 925 до 970  $\text{см}^{-1}$ . Данные ИК-спектроскопии также указывают на то, что алюмоферритные фазы, образовавшиеся в цементном тесте, менее закристаллизованы, чем чистые материалы, а в алюмоферритных фазах с течением гидратации уменьшается количество  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Инфракрасные спектры [8] негидратированных цементов (сухих) имеют полосы (от умеренных до сильных) при 525 и 925  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие алиту, при 1120 и 1145  $\text{см}^{-1}$ , характерные для колебаний S–O, и слабую полосу при 3500  $\text{см}^{-1}$ , относящуюся к молекулам  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2, кривая 1).

Раннее образование этtringита при гидратации (введение воды в состав, т.е. при приготовлении исследуемых составов) можно определить по изменению поглощения сульфата – появляется полоса при 1140–1150  $\text{см}^{-1}$ . Гидратация силикатной фазы вызывает сдвиг широкой полосы Si–O от 925 до 970  $\text{см}^{-1}$ . Данные ИК-спектроскопии также указывают на то, что алюмоферритные фазы, образовавшиеся в цементном тесте, менее закристаллизованы, чем чистые материалы, а в алюмоферритных фазах с течением гидратации уменьшается количество  $\text{SO}_4^{2-}$ .

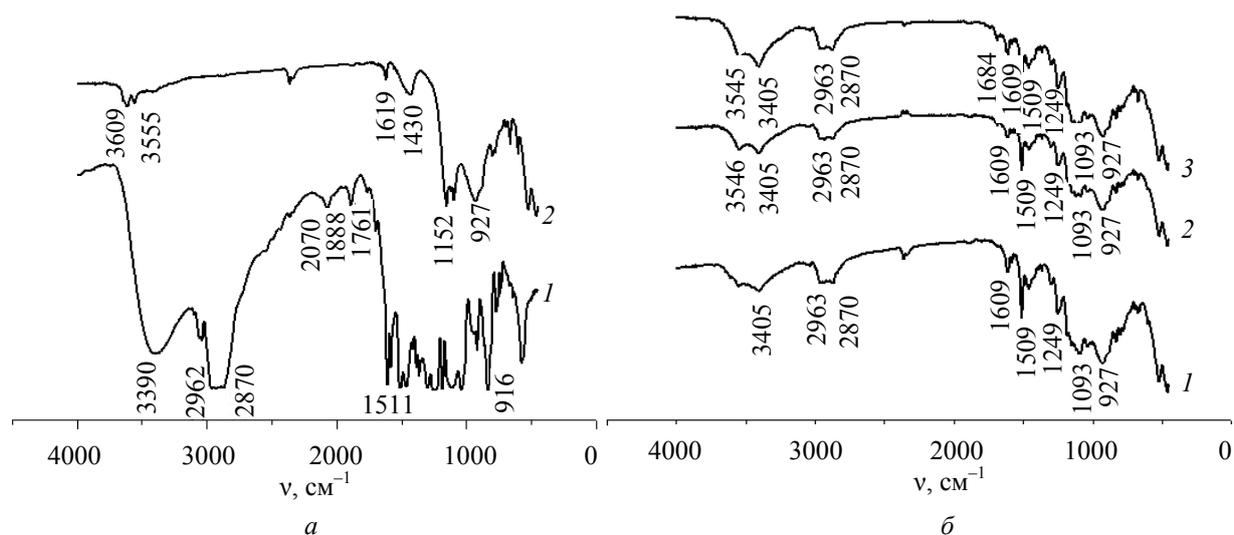


Рис. 2. Данные ИК-спектроскопии исходных компонентов (а):

1 – отвержденная пленка из эмульсии эпоксидной смолы; 2 – порошок портландцемента; и исследуемых составов (б): 1 – образец № 1; 2 – образец № 2; 3 – образец № 3

ИК-спектрам чистой отвержденной пленки эпоксидной эмульсии характерны полосы поглощения с максимумом при  $3390\text{ см}^{-1}$ , принадлежащие к валентным колебаниям гидроксильной группы (ОН), и колебания при  $1608\text{ см}^{-1}$ , принадлежащие простым эфирным связям. Для изучения химических превращений эпоксидных смол наиболее пригодна полоса поглощения эпоксидной группы при  $910\text{ см}^{-1}$ , остальные перекрываются другими полосами поглощения. Но это применимо только к чистым пленкам, а в случае с исследуемыми составами полоса поглощения перекрывается полосой гидратации силикатной фазы. Такое положение со временем усугубляется еще и наложением полосы сульфата, образующегося в процессе твердения цемента. В спектре отвержденной пленки наблюдается появление полос поглощения с максимумами при  $2070$ ,  $1888$  и  $1761\text{ см}^{-1}$ , характерных для карбонильной группы сложноэфирной связи. Наличие полосы поглощения  $1684\text{ см}^{-1}$ , соответствующей продуктам присоединения ароматических аминов к эпоксидным группам (сложноэфирная связь), в ИК-спектре образца № 3 (кривая 3, рис. 2, б) обусловлено присутствием полиуретана в составе водной дисперсии эпоксидной смолы и свидетельствует о наиболее полном отверждении эпоксидной смолы.

Ввиду того, что конечное покрытие должно обеспечить противогололедный эффект, а также обладать необходимой адгезией, было принято решение организовать опытный участок для проведения натуральных долгосрочных испытаний пяти различных вариантов полос противоскольжения. Испытания осуществляли с использованием полимерцементного со-

става аналогичного образцу № 3 на основе водной дисперсии эпоксидной смолы, изготовленной в соответствии с ТУ ВУ 100029049.087-2012 «Дисперсия водная эпоксидная».

*Первый вариант.* На поверхность тротуарной плитки укладывался полимерцементный состав, на который наносился отсев дробления гранита. Затем насыпался технологический слой для обеспечения прохода пассажиров в период твердения покрытия. Через сутки излишки отсева удаляли с поверхности путем сметания щеткой.

*Второй вариант.* Противоскользящий слой укладывается согласно варианту первому с той разницей, что после удаления излишков отсева поверхность обрабатывалась водной дисперсией эпоксидной смолы. После чего на поверхность наносилась резиновая крошка. На следующие сутки излишки резиновой крошки удаляли путем сметания щеткой.

*Третий вариант.* На поверхность тротуарной плитки укладывался полимерцементный слой. Далее отсев дробления гранитного щебня смешивали с отсевом дробления керамического кирпича, полученную смесь обрабатывали водной дисперсией эпоксидной смолы, тщательно перемешивали и укладывали на полимерцементный слой. После укладки полученное противоскользящее покрытие уплотняли.

*Четвертый вариант.* Противоскользящий слой укладывался согласно третьему варианту. Через сутки поверхность обрабатывалась водной дисперсией эпоксидной смолы и наносилась резиновая крошка согласно второму варианту.

*Пятый вариант.* Покрытия, полученные по вариантам 1 и 3, окрашивали водной дисперсией эпоксидной смолы, содержащей пигмент.

Окрашку производили для визуального восприятия пассажирами края площадки остановочного пункта.

После окончания процессов отверждения проводили измерения скользкости полученных покрытий. Значения длины хода мини-тележки на различных видах полос противоскольжения представлены в табл. 2.

Таблица 2  
Показатели скользкости покрытий

№ п/п	Длина хода мини-тележки, см	
	Сухое покрытие	Мокрое покрытие
1	48	69
2	60	97
3	40	56
4	58	90
5	53/44*	67/59*
Тротуарная плитка	64	113

\* Вариант 5 – в числителе окрашенное покрытие, выполненное по варианту 1, в знаменателе – по варианту 3.

**Заключение.** В результате проведенных исследований установлено оптимальное водоцементное ( $B/C = 0,25$ ) и полимерцементное отношение ( $P/C = 0,25$ ) для полимерцементного раствора. Показано, что образец № 3 характеризуется наиболее прочной структурой. Наилучший противоскользкий эффект получен на покрытии № 3, где снижение длины хода мини-тележки составило 38% на сухом покрытии и 51% на мокром по сравнению с контрольным покрытием. Выявлено, что нанесение окраски на слой противоскольжения (вариант 5) существенно не влияет на степень торможения мини-тележки, но дает визуальный эффект опасности при подходе к краю остановочной площадки. Противоскользкое покрытие устраняет дефекты на тротуарной плитке и защищает ее от механических повреждений. Технология устройства противоскользких покрытий в сухую погоду не вызывает технических трудностей и не прерывает пассажиропоток на остановочных пунктах во время выполнения работ.

### Литература

1. Бусел Д. А., Кошевар В. Д. Влияние способа эмульгирования на агрегативную устойчивость водной дисперсии эпоксидного олигомера // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук, 2011, № 1. С. 21–24.
2. Бусел Д. А., Кошевар В. Д., Шкадрецова В. Г. Устойчивость и реологические свойства водных дисперсий эпоксидных олигомеров // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук, 2013, № 1. С. 40–45.
3. Смеси бетонные. Методы испытаний: СТБ 1545-2005. Введ. 2005.07.01. 24 с.
4. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам: ГОСТ 10180-90 – Введ.1991-01-01. М.: Госстандарт Союза ССР: Изд-во стандартов, 1991. 30 с.
5. Прибор для измерения скользкости покрытий: Пат. 2613 РБ, МПК<sup>6</sup> G 01N 19/00, G 01N 19/04. / Пастернацкий В. А. № 970064; заявл. 12.02.1997; опубл. 30.12.1998.
6. Кондрашов Г. М. Бетоны повышенной коррозионной стойкости, пропитанные водными дисперсиями: дис. ... канд. техн. наук. М., 1985. 192 с.
7. Бусел Д. А., Шкадрецова В. Г. Гидрофобизирующий состав на основе водной дисперсии эпоксидной смолы // Весці НАН навук Беларусі. Сер. хім. навук, 2012. № 1. С. 11–14.
8. Тейлор Х. Химия цемента: пер. с англ. М.: Мир, 1996. 560 с.

### References

1. Busel D. A., Koshevar V. D. Influence of emulsification method to aggregate stability of an aqueous dispersion of epoxy oligomer. *Vesti NAN Belarusi* [Vesti NAS of Belarus], series him. sci., 2011, no 1. pp. 21–24 (In Russian).
2. Busel D. A., Koshevar V. D., Shkadretsova V. G. Stability and rheological properties of aqueous dispersions of epoxy oligomers. *Vesti NAN Belarusi* [Vesti NAS of Belarus], series him. sci., 2013, no 1. pp 40–45 (In Russian).
3. STB 1545-2005. Concrete Mixtures. Test methods. 2005. 24 p. (In Russian).
4. GOST 10180-90. Concrete. Methods for determining the strength of control samples. Vved.1991-01-01. Moscow, Gosstandart Soyuzs SSR: Izd-vo standartov Publ., 1991. 30 p. (In Russian).
5. Pasternatskiy V. A. *Pribor dlya izmirenia skol'zskosti pokrytiy* [A device for measuring the slippery coating]. Patent 2613 Republic of Belarus, IPC 6 G 01N 19/00, G 01N 19/04. no 970064; appl. 02/12/1997; publ. 30.12.1998.
6. Kondrashov G. M. *Betony povyshenoy korozionnoy stoykosti, propitannye vodnymi dispersiyami. Dis. kand. tekhn. nauk* [Concrete enhanced corrosion resistance, saturated aqueous dispersions. Dis. cand. of techn. sci.]. Moscow, 1985. 192 p.

7. Busel D. A., Shkadretsova V. G. Repellent composition based on an aqueous dispersion of an epoxy resin. *Vesti NAN Belarusi* [Vesti NAS of Belarus], series him. sci., 2012, number 1, pp 11–14 (In Russian).

8. Taylor H. *Himiya cementa* [Chemistry by cement]. Trans. from English. Moscow: Mir Publ., 1996. 560 p.

#### Информация об авторах

**Бусел Дмитрий Алексеевич** – научный сотрудник лаборатории химии лакокрасочных и вяжущих материалов. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: dmitrybenator@gmail.com

**Кошевар Василий Дмитриевич** – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией лакокрасочных и вяжущих материалов. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

**Шкадрцова Валентина Георгиевна** – научный сотрудник лаборатории химии лакокрасочных и вяжущих материалов. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь).

**Кажуро Ирина Павловна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии лакокрасочных и вяжущих материалов. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь).

**Островская Екатерина Францевна** – кандидат химических наук, ученый секретарь отделения химии наук о Земле. Национальная академия наук Беларуси (220072, г. Минск, пр-т. Независимости, 66, Республика Беларусь).

#### Information about the authors

**Busel Dmitriy Alekseevich** – researcher of the Laboratory of Chemistry paints and binding materials. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dmitrybenator@gmail.com

**Koshevar Vasily Dmitrievich** – DSc (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory of Chemistry paints and binding materials. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

**Shkadretsova Valentina Georgievna** – researcher of the Laboratory of Chemistry paints and binding materials. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

**Kazhuro Irina Pavlovna** – PhD (Chemistry), Senior Researcher of the Laboratory of Chemistry paints and binding materials. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

**Ostrovskaya Ekaterina Frantsevna** – PhD (Chemistry), Scientific Secretary of the Department of Chemistry of the Earth Sciences. The National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 15.02.2016