

УДК 544.022.8

- О. Н. Опанасенко**, кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией (Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси);
Э. Т. Крутько, доктор химических наук, профессор (БГТУ);
О. В. Лукша, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси);
Н. В. Яковец, аспирант (Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси)

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СМЕШАННЫХ ДИСПЕРСИЯХ НА ОСНОВЕ БИТУМНЫХ И ЭПОКСИДНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Изучены процессы структурообразования в смешанной дисперсии на основе анионной и эпоксидной эмульсий в зависимости от концентрации эпоксидной смолы в структуре битумно-эпоксидного вяжущего, выделенного из полученной дисперсии. Показано, что уже при концентрации эпоксидной смолы 1% структура битумно-эпоксидного вяжущего характеризуется склонностью к проявлению упругих деформаций, а увеличение концентрации эпоксидной смолы до 5–15% приводит к формированию в дисперсионной среде битума пространственной структуры с повышенными прочностными и упруго-пластичными свойствами. Экспериментально доказано, что получение смешанных битумно-эпоксидных дисперсий является перспективным направлением при создании эффективных материалов с регулируемыми структурно-реологическими свойствами.

The processes of structure formation in the mixed dispersion based on anionic and epoxy emulsions depending on the concentration of epoxy resin in the structure of bitumen-epoxy binder selected from the resulting dispersion are studied. It is shown that already at a concentration of 1% of the epoxy resin of bitumen-epoxy binder is characterized by a tendency to exhibit elastic deformation, and increasing concentrations of epoxy resin to 5–15% leads to the formation of a dispersion medium of the spatial structure of bitumen with enhanced durability and elastic-plastic properties. Experimentally proved that obtaining mixed bitumen-epoxy dispersions is a promising direction in creating effective materials with controlled structural and rheological properties.

Введение. В настоящее время разработка высококачественного и эффективного гидроизоляционного материала для защиты строительных конструкций от агрессивного воздействия воды и водно-солевых растворов является важной и актуальной задачей.

Гидроизоляционный материал должен быть достаточно эластичным, чтобы при воздействии усадочных, температурных и других деформаций изолируемых частей сооружения, особенно со сложными геометрическими очертаниями, не образовывать трещин и разрывов. Одним из способов создания и внедрения таких материалов является разработка рецептур специальных битумных эмульсий, преимущественно анионного типа, содержащих полимерные модификаторы, которые способны равномерно распределяться в дисперсионной среде битума, создавая упрочненную коагуляционную структуру, характеризующуюся высокими эластичными свойствами [1].

Модифицированные битумные эмульсии получают, как правило, путем эмульгирования полимермодифицированных битумов, что является достаточно энергоемким процессом. Кроме того, использование полимермодифицированных битумов в эмульсионных технологиях сопряжено с определенными технологическими трудностями, возникающими вследствие их

недостаточной агрегативной устойчивости и высокой вязкости. Решить вышеназванные проблемы можно путем модифицирования готовой битумной эмульсии водными дисперсиями полимеров.

В связи с этим представляло интерес изучить процессы структурообразования в анионных битумных эмульсиях, модифицированных эмульсиями на основе эпоксидной смолы (ЭС), выбор которых обусловлен стойкостью к химическому воздействию и коррозии, высокой влажностойкостью, регулируемой скоростью отверждения при комнатной температуре, агрегативной устойчивостью и удовлетворительной адгезией к подложкам различных типов [2].

Основная часть. Смешанные битумно-эпоксидные дисперсии были получены с использованием эмульсии битумной анионной гидроизоляционной марки ЭБА-Г и эпоксидной эмульсии (ЭЭ).

По физико-химическим свойствам анионная битумная эмульсия соответствовала требованиям ТУ ВУ 100029049.080-2011, которые устанавливают нормы по содержанию вяжущего, однородности, условной вязкости, и характеризовалась высокой степенью дисперсности. Для приготовления ЭЭ, представляющих собой дисперсии пленкообразующих веществ в воде, использовали пластифицированный диановый

олигомер (ЭС) марки ЭД-20. Учитывая тот факт, что по своей природе ЭС являются гидрофобными системами, для создания устойчивых дисперсий на их основе необходимо использование эмульгаторов, в качестве которых в данной работе были выбраны поверхностно-активные вещества (ПАВ) анионного типа. Стабилизация эмульсий с помощью ПАВ обеспечивается благодаря адсорбции и определенной ориентации молекул ПАВ, что вызывает снижение поверхностного натяжения. Ориентирование ПАВ в эмульсиях следует правилу уравнивания полярностей Ребиндера: полярные группы ПАВ обращены к полярной фазе, а неполярные радикалы – к неполярной фазе. В зависимости от типа ПАВ (ионогенные, неионогенные) капельки эмульсии приобретают соответствующий заряд и на их поверхности возникают адсорбционно-сольватные слои, обеспечивающие агрегативную устойчивость эмульсии. Существует еще один фактор, определяющий стабильность эмульсий – коалесценция (слияние капель). Эмульгатор должен образовывать плотную, но эластичную пленку вокруг капли, а в случае ее разрыва капли будут сливаться и возможно разделение фаз [3]. Процентное соотношение анионной битумной и эпоксидной эмульсий регулировали таким образом, чтобы концентрация ЭС в битумно-эпоксидной дисперсии составляла 1, 5, 10, 15%. Для эффективного совмещения битумной и эпоксидной эмульсий необходимо, чтобы последняя характеризовалась высокой степенью дисперсности и являлась седиментационно устойчивой системой. С этой целью был получен ряд эмульсий, отличающихся химическим составом эмульгатора (анионного ПАВ). На основании результатов дисперсионного анализа определен перспективный для дальнейшего использования состав эпоксидной эмульсии (ЭЭ № 1) (табл. 1).

Как видно из данных, представленных в табл. 1, состав ЭЭ № 1 характеризуется минимальным значением медианного диаметра час-

тиц 2,9 мкм и максимальной удельной поверхностью 2,58 м²/г.

Таблица 1
Результаты дисперсионного анализа эпоксидных эмульсий

| Название показателя | ЭЭ № 1 | ЭЭ № 2 | ЭЭ № 3 |
|--|--------|--------|--------|
| Медианный диаметр частиц, мкм | 2,9 | 3,2 | 41,6 |
| Удельная поверхность эмульсии, м ² /г | 2,58 | 2,32 | 1,20 |

Важным является и тот факт, что состав ЭЭ № 1 обладает более низким значением электрокинетического потенциала по сравнению со значениями для составов ЭЭ № 2 и ЭЭ № 3, что указывает на ее более высокую седиментационную устойчивость (табл. 2).

Таблица 2
Результаты определения электрокинетических свойств эпоксидных эмульсий

| Название показателя | ЭЭ № 1 | ЭЭ № 2 | ЭЭ № 3 |
|--|--------|--------|--------|
| Электрофоретическая подвижность μ , мкм · см · с ⁻¹ · В ⁻¹ | -2,5 | -2,2 | -1,8 |
| Электрокинетический потенциал ξ , мВ | -35,8 | -30,8 | -25,9 |

Результаты дисперсионного анализа коррелируют с данными микроскопических исследований, проведенных на оптическом медицинском микроскопе МИКМЕД-5 с общим увеличением в 100 раз при использовании бинокулярной насадки в проходящем свете по методу светлого поля. Микрофотографии (рис. 1) были получены с помощью видеоокуляра «ДСМ-130» и компьютерной программы ArcSoft WebCam Companion.

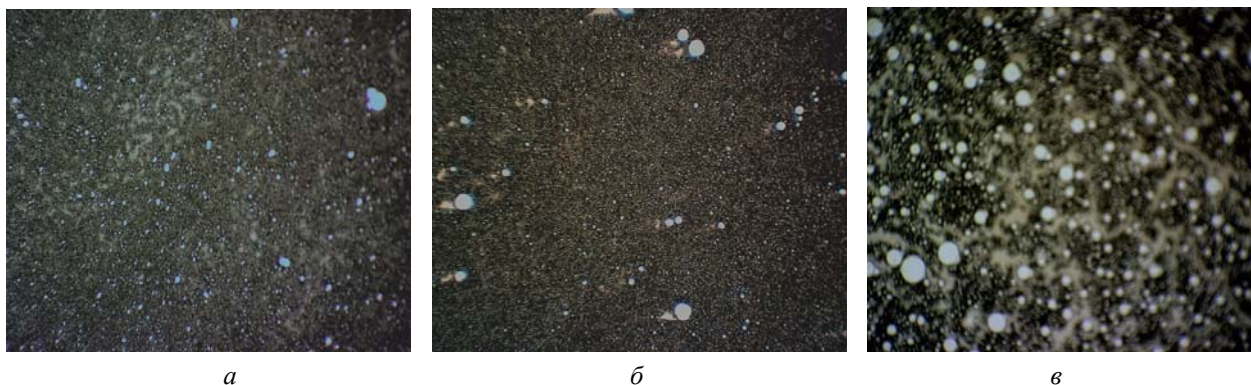


Рис. 1. Микроскопические фотографии эпоксидных эмульсий:
а – ЭЭ № 1; б – ЭЭ № 2; в – ЭЭ № 3

С целью установления характера образовавшихся структур в битумной матрице и оценки деформационных свойств были проведены исследования структурно-реологических свойств битумно-эпоксидного вяжущего (БЭВ), выделенного из смешанной битумно-эпоксидной дисперсии методом выпаривания. Реологические исследования позволяют установить структурно-механические критерии для оценки качества материалов применительно к условиям эксплуатации [4, 5].

Структурно-реологические свойства БЭВ изучали на ротационном вискозиметре «Реотест-2» с использованием конусо-пластиночного измерительного устройства (рис. 2).

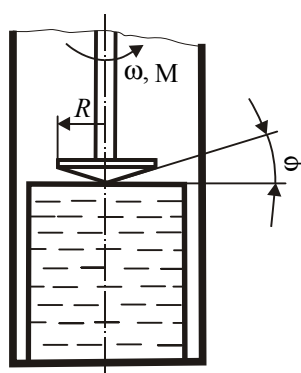


Рис. 2. Конусо-пластиночное измерительное устройство

Принцип работы прибора основан на измерении вязкости материала, помещенного между соосными поверхностями и подвергнутому сдвигу. Измерения проводили при температуре 70°C.

Сдвигающее напряжение рассчитывали по формуле:

$$P = c \cdot \alpha,$$

где P – сдвигающее напряжение (10^{-1} Па);

c – постоянная конуса (10^{-1} Па/деление шкалы);

α – отсчитываемое деление шкалы на индикаторном приборе (деление шкалы).

Экспериментальные результаты представлены полными реологическими кривыми течения, отражающими скорость деформации от приложенного напряжения сдвига (рис. 3). На основании полученных реологических кривых течения определены следующие структурно-реологические параметры (табл. 3):

P_{k1} – условный статический предел упругости, соответствующий статическому предельному напряжению сдвига;

P_r^0 – граничное напряжение, соответствующее пределу прочности в условиях стационарного потока;

P_{k2} – условный динамический предел текучести, соответствующий динамическому предельному напряжению сдвига;

P_m – граничное напряжение, вызывающее разрыв сплошности тела;

P_m/P_{k1} – отношение пределов прочности – параметр, характеризующий прочность структурных связей.

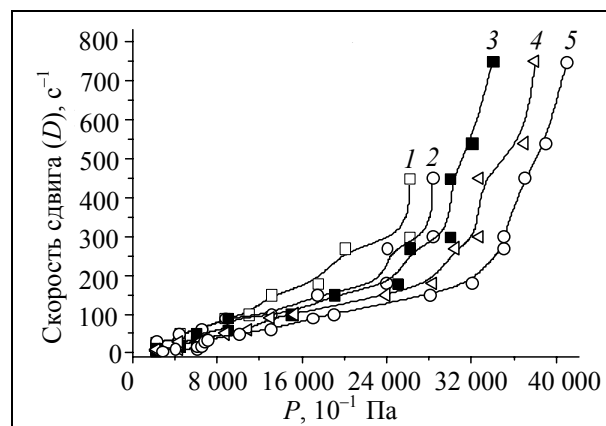


Рис. 3. Полные реологические кривые течения: 1 – битум; 2 – битум + 1% ЭС; 3 – битум + 5% ЭС; 4 – битум + 10% ЭС; 5 – битум + 15% ЭС

На основании анализа данных, представленных в табл. 3 и на рис. 3, показано, что все исследуемые образцы БЭВ, независимо от наличия и концентрации ЭС, обладают одинаковым значением условного статического предела упругости (P_{k1}), характеризующего когезионную прочность практически неразрушенной структуры.

Таблица 3

Значения структурно-реологических параметров битума и БЭВ

| Номер | P_{k1} , 10^{-1} Па | P_r^0 , 10^{-1} Па | P_{k2} , 10^{-1} Па | P_m , 10^{-1} Па | P_m/P_{k1} |
|-------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------|
| 1* | 2 179 | 5 000 | – | 26 144 | 11 |
| 2* | 2 179 | 5 800 | – | 29 500 | 13 |
| 3* | 2 179 | 8 800 | 28 131 | 33 000 | 15 |
| 4* | 2 179 | 11 000 | 30 162 | 39 000 | 18 |
| 5* | 2 179 | 13 000 | 34 163 | 43 000 | 20 |

* 1 – битум; 2 – битум + 1% ЭС; 3 – битум + 5% ЭС; 4 – битум + 10% ЭС; 5 – битум + 15% ЭС

Отсутствие изменений значений P_{k1} БЭВ по сравнению со значением для исходного битума, вероятно, обусловлено наличием достаточно большого количества пластификатора в составе БЭВ (~20%). В то же время наблюдается рост значений граничного напряжения, соответст-

вующего пределу прочности в условиях стационарного потока (P^0), даже при минимальной концентрации ЭС в битуме – 1%, что свидетельствует о повышении склонности структуры БЭВ к проявлению упругих деформаций, не приводящих к изменению структуры после снятия нагрузки.

При концентрации ЭС 5% в дисперсионной среде БЭВ формируется структура, способная к проявлению упруго-пластичных свойств, о чем свидетельствует наличие на реологических кривых течения (3, 4, 5) достаточно широкого линейного участка, соответствующего наиболее крутому наклону к оси напряжений сдвига, и характеризуемого показателем условного динамического предела текучести P_{k2} (предел текучести по Бингаму), соответствующего бингамовской пластической вязкости.

Способность структуры БЭВ к проявлению пластических деформаций, в результате которых не происходит разрушение сплошности тела, имеет первостепенное значение для создания эластичных битумных композиций.

Как видно из полных реологических кривых течения, при концентрациях ЭС 5% и выше разрушение структуры дисперсной системы БЭВ наблюдается при более высоких скоростях, а с увеличением содержания ЭС разрыв сплошности тела происходит при более высоких значениях граничного напряжения P_m , что свидетельствует о повышении прочностных свойств образований в дисперсионной среде битума структур.

Заключение. Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод о том, что эпоксидная смола, распределяясь в дисперсионной среде

битума, оказывает значительное влияние на повышение его прочностных и упруго-пластичных свойств, что связано с формированием пространственной структуры в результате ее отверждения и, как следствие, изменением размеров структурных элементов дисперсной фазы и увеличением прочности структурных связей между элементами структуры, характеризуемым отношением пределов прочности P_m/P_{k1} , значения которых повышаются в 1,2–1,8 раз для 1–15%-ной концентрации ЭС соответственно. Экспериментально доказано, что получение смешанных битумно-эпоксидных дисперсий является перспективным направлением при создании эффективных материалов с регулируемыми прочностными и упруго-пластичными свойствами.

Литература

1. Попченко, С. Н. Гидроизоляция сооружений и зданий / С. Н. Попченко. – Л.: Стройиздат, 1981. – 304 с.
2. Lee, H. Handbook of Epoxy Resins / H. Lee, K. Nevilli. – New York: McGraw-Hill, 1982. – 267 p.
3. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
4. Бибик, Е. Е. Реология дисперсных систем / Е. Е. Бибик. – Л.: ЛГУ, 1981. – 172 с.
5. Лиштван, И. И. Физико-химическая механика гуминовых веществ / И. И. Лиштван, Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третинник. – Минск: Наука и техника, 1976. – 264 с.

Поступила 21.02.2011