

**ЧЕРНОВ А.Н., НИЗИН Д.Р., НИЗИНА Т.А., ГОРЕНКОВА А.И., КЛЕМЕНТЬЕВА Д.А.
АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ МИКРОКАЛЬЦИТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОВМЕСТНОЙ
РАБОТЫ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ
С БЕТОННЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ¹**

Аннотация. Представлены результаты исследований совместной работы наполненных микрокальцитом полимерных покрытий с бетонными основаниями. Анализ изменения прочности при изгибе и максимального прогиба бетонных образцов с наполненными полимерными покрытиями на основе эпоксидного связующего в зависимости от степени наполнения и фракционного состава микрорамора производился при использовании изолиний и трехкомпонентных диаграмм Розебома-Гиббса. Выявлены составы полимерных покрытий, обеспечивающие наибольший прирост прочностных характеристик даже при использовании высоконаполненных смесей с минимальным расходом связующего.

Ключевые слова: полимерные покрытия, эпоксидный композит, бетонные основания, микрокальцит, степень наполнения, предел прочности при изгибе, прогиб.

**CHERNOV A. N., NIZIN D. R., NIZINA T.A., GORENKOVA A.I., KLEMENTYAVA D.A.
ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF MICROCALCITE ON THE EFFICIENCY OF
JOINT WORK OF FILLED POLYMER COATINGS WITH CONCRETE BASES**

Abstract. The paper presents the study results of the joint work of microcalcite-filled polymer coatings with concrete bases. The analysis of change of bending strength and maximum deflection of concrete samples with the filled polymer coating based on epoxy resins depending on the degree of filling and the fractional composition of microtremor was carried out with the use of contour lines and three-component diagrams of Rozebom-Gibbs. The study revealed the compositions of polymer coatings that provide the greatest increase in strength characteristics even when using high-filled mixtures with a minimum consumption of the binder.

Keywords: polymer coatings, epoxy composite, concrete bases, microcalcite, degree of filling, bending strength, deflection.

В последние десятилетия все большее внимание уделяется повышению долговечности зданий и сооружений [1–3]. По разным оценкам около 75% всех строительных конструкций

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Правительства Республики Мордовии № 18-43-130009 «Исследование влияния обратимых и не обратимых изменений в поверхностных слоях материалов на закономерности их старения под действием природных климатических факторов».

эксплуатируются в условиях действия агрессивных факторов, а ежегодный ущерб от коррозии составляет 3-5% ВВП [3]. Наиболее эффективным способом антикоррозионной защиты является изоляция поверхности материала от непосредственного воздействия агрессивной среды путем нанесения лакокрасочных покрытий, штукатурок, устройства оклеечных изоляций, облицовок из штучных изделий, а также гидрофобизирующих пропиток [4]. Широкое применение нашли защитные покрытия на основе эпоксидно-диановых смол, что обуславливается их высокой прочностью, стойкостью к износу и воздействию агрессивных сред [5–7]. При пропитке бетонных и железобетонных конструкций синтетическими полимерами возрастает их химическая стойкость, повышается прочность и трещиностойкость [8; 9]. Эпоксидные компаунды активно используются в качестве бесшовных химически стойких напольных покрытий на промышленных предприятиях [10], где предъявляются высокие требования как к химической стойкости, так и к прочности покрытий, которые должны воспринимать нагрузки от движущегося транспорта, веса оборудования и складироваемых материалов. Для улучшения прочностных характеристик и снижения стоимости покрытий в состав полимерной матрицы вводятся наполнители, которые наряду с уменьшением расхода дорогостоящего связующего оказывают значительное влияние на различные свойства получаемых композитов. Так, в зависимости от вида, дисперсности и количества введенного наполнителя в широких пределах изменяются модуль упругости, прочностные, реологические и декоративные характеристики композитов, их тепло- и электропроводность, стойкость к абразивному износу и действию климатических факторов [11; 12]. При этом улучшение одних характеристик при наполнении может сопровождаться ухудшением других, а влияние наполнителя может быть различным в зависимости от вида полимерного связующего.

В строительстве широкое применение получили минеральные дисперсные наполнители, отличающиеся низкой стоимостью и большими объемами производства, такие как мел, диатомит, базальт, каолин, маршалит и т.д. [11–14]. Одним из наиболее распространенных наполнителей является микрокальцит (микромрамор), получаемый измельчением природного белого мрамора [13; 14]. Микромрамор имеет высокую степень белизны и совместим с окрашивающими пигментами, благодаря чему используется при устройстве лакокрасочных покрытий и полимерных полов.

Как известно, изменение свойств композита при наполнении происходит не линейно и носит экстремальный характер, что обусловлено двойственностью процессов упрочнения и разупрочнения [15]. С одной стороны, присутствие наполнителя приводит к изменению структуры полимерной матрицы в пространстве между дисперсными частицами и переходу ее в более прочное пленочное состояние, а также формированию переплетающегося

пространственного каркаса из частиц наполнителя и пленочной фазы матрицы. С другой стороны в результате введения наполнителя происходит разупрочнение композита вследствие возникновения дефектов, связанных с недостаточным смачиванием его поверхности полимером, наличием внутренних напряжений, обусловленных различием модулей упругости и коэффициентов линейного термического расширения матрицы и наполнителя, а также возникновением пор вследствие дефицита связующего. Учитывая, что с ростом суммарной удельной поверхности наполнителя развиваются оба процесса, существует оптимальное значение данной величины, при которой прочность композита будет максимальна [16]. Таким образом, характеристики композиционного материала определяются преобладанием одного из противоположных процессов, интенсивность которых зависит от степени наполнения, фракционного состава и морфологии поверхности наполнителя.

Эффективность использования наполненных синтетических полимеров в качестве защитных покрытий определяется не только свойствами полимерного композита, но и его совместной работой с основанием. Так, согласно [17] повышение прочности изгибаемых элементов с полимерными покрытиями на величину усилия, воспринимаемого покрытием, возможно только при его совместной работе с бетоном. Несмотря на высокие механические характеристики, не все составы обладают достаточной адгезией и вязкостью, обеспечивающей необходимую глубину проникновения в структуру бетона, что не позволяет эффективно воспринимать нагрузки совместно с основанием и значительно снижает возможность их использования в качестве защитных покрытий.

В рамках проведенного эксперимента производилась оценка изменения предела прочности при изгибе бетонных образцов с полимерными покрытиями, наполненными различными фракциями микрокальцита. Бетонные балочки размером 40×40×160 мм изготавливались из мелкозернистых цементных смесей с П/Ц=3, В/Ц=0,6, содержащих 0,5% Melflux 100F от массы цемента. Растянутая грань балочек усиливалась полимерным покрытием толщиной 3,5 мм.

В качестве связующего использовался низковязкий эпоксидный двухкомпонентный компаунд марки Этал-27НТ/12НТ производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ», в состав которого вводился микрорамор 3 различных фракций: МКМ1 (V_1) – крупная фракция (0,5÷1 мм); МКМ2 (V_2) – средняя фракция (0,2÷0,5 мм); МКМ3 (V_3) – мелкая фракция (менее 0,2 мм). Степень наполнения состава варьировалась от 40 до 80% от уровня предельного наполнения, который менялся в зависимости от используемой фракции наполнителя (см. табл. 1). Исследовались композиты, получаемые с использованием как одной, так и двух фракции наполнителя, при обеспечении условия $V_1 + V_2 + V_3 = 1$. Эффективность применения

исследуемых составов оценивалась путем сравнения прочности при изгибе и прогиба усиленных полимерными покрытиями бетонных балочек с аналогичными характеристиками бетонных образцов без покрытия.

Таблица 1

Уровни варьирования переменных факторов

На 100 мас. ч. эпоксидного связующего					
Массовое содержание наполнителей, % от максимального наполнения			Максимальное содержание наполнителей в смеси, масс.ч.		
-1	0	+1	МКМ1 (V ₁)	МКМ2 (V ₂)	МКМ3 (V ₃)
40 %	60 %	80 %	300	250	200

Установлено (см. рис. 1), что нанесение ненаполненных полимерных покрытий на поверхность бетонных образцов приводит к повышению их прочности более чем в 2,2 раза (с 6,1 до 13,7 МПа). Предел прочности при изгибе образцов с покрытиями, содержащими наполнитель, в зависимости от фракционного состава микрорамора и степени наполнения изменяется в пределах от 8,6 до 11,5 МПа.

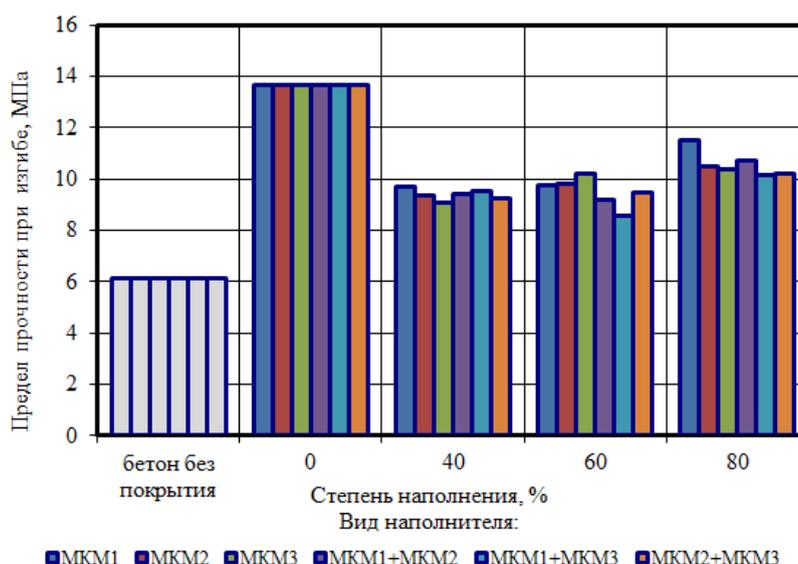


Рис. 1. Предел прочности при изгибе бетонных образцов с полимерными покрытиями и без покрытия в зависимости от степени наполнения и фракционного состава микрорамора.

Нанесение ненаполненных покрытий на растянутую грань бетонных образцов приводит к повышению прогиба при изгибе в 9 раз, а при использовании наполненных составов – в 1,2–2,5 раза (рис. 2). Резкое снижение деформативности уже при 40% степени наполнения при введении наполнителя, очевидно, происходит вследствие возникновения дефектов, связанных с недостаточным смачиванием поверхности частиц микрорамора, а также внутренних напряжений, обусловленных различием модулей упругости и коэффициентов линейного термического расширения матрицы и наполнителя. Кроме того, поскольку частицы микрорамора при изгибе практически не деформируются, удлинение

композита в растянутой зоне обеспечивается исключительно полимерной матрицей, содержание которой снижается при введении наполнителя. Так, согласно [18], для обеспечения двукратного удлинения образца, содержащего 50% наполнителя, полимерная матрица должна деформироваться в 4 раза, что вдвое больше необходимого удлинения ненаполненного полимера при одинаковых деформациях образцов. При этом нарушение сплошности матрицы, наличие пор и агрегатов из несмоченных частиц наполнителя способствует разрушению композита при меньших деформациях. Для балочек, усиленных покрытиями, наполненными бинарными комбинациями наполнителей МКМ1+МКМ2 и МКМ1+МКМ3 установлено снижение прогиба при степени наполнения 60% и его повышение при максимальном содержании микрорамора. Для большинства составов наилучшие значения получены при степени наполнения 80%.

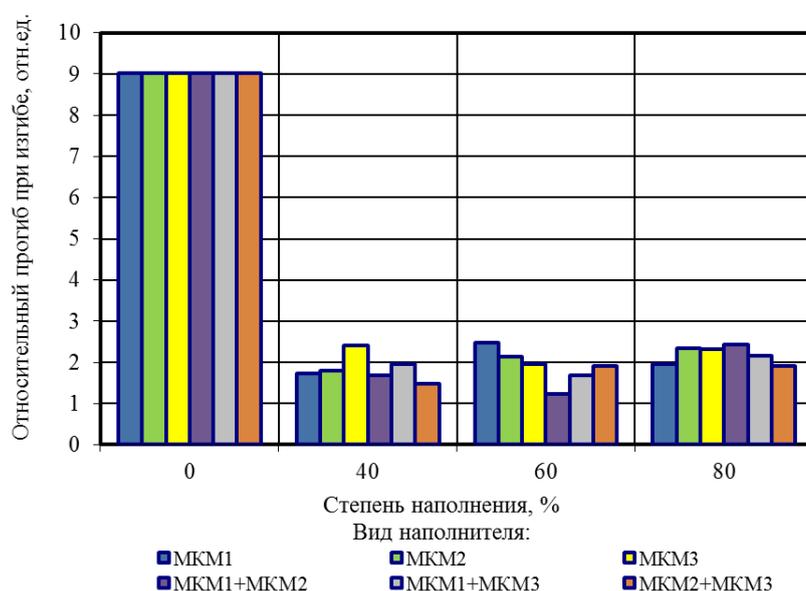


Рис. 2. Изменение относительного прогиба при изгибе бетонных образцов с полимерными покрытиями в зависимости от степени наполнения и фракционного состава микрорамора (по сравнению с бетонными образцами без покрытия).

Оценка влияния фракционного состава микрорамора и степени наполнения на изменение прочности при изгибе бетонных образцов-балочек с полимерными покрытиями производилась с применением изолиний изменения относительного предела прочности при изгибе по отношению к бетону и треугольных диаграмм Розебома–Гиббса (рис. 3, 4), построенных на основании полиномиальной зависимости:

$$\begin{aligned}
 Y = & 1,59 \cdot V_1 + 1,60 \cdot V_2 + 1,66 \cdot V_3 - 0,39 \cdot V_1V_2 - 0,93 \cdot V_1V_3 - 0,36 \cdot V_2V_3 + \\
 & + 0,14 \cdot V_1X + 0,09 \cdot V_2X + 0,10 \cdot V_3X - 0,03 \cdot V_1V_2X - 0,30 \cdot V_1V_3X - 0,09 \cdot V_2V_3X + \\
 & + 0,14 \cdot V_1X^2 + 0,02 \cdot V_2X^2 - 0,08 \cdot V_3X^2 + 0,27 \cdot V_1V_2X^2 + 0,70 \cdot V_1V_3X^2 + 0,29 \cdot V_2V_3X^2.
 \end{aligned} \quad (1)$$

Согласно полученным данным, вне зависимости от комбинаций фракций микрорамора, наибольшие значения прочности для большинства исследуемых составов получены при максимальном содержании наполнителя. При этом изменение характеристик с повышением содержания микрорамора происходит не линейно. Из анализа представленных изолиний видно (рис. 3, а, б), что при повышении степени наполнения с 40 до 50÷60% для комбинаций наполнителей МКМ1+МКМ2 и МКМ1+МКМ3 происходит снижение прочности при изгибе, которое затем компенсируется повышением свойств матрицы в граничных слоях, охватывающим все больший объем с ростом содержания наполнителя. Наибольший прирост прочности при изгибе, достигающий 190%, зафиксирован при использовании покрытий, содержащих микрорамор крупной фракции (МКМ1) при степени наполнения 80% (рис. 3, а, б). Ухудшение прочностных характеристик с повышением доли мелкой (МКМ3) либо средней (МКМ2) фракций микрорамора при максимальной степени наполнения (рис. 4, в), очевидно связано с повышением общей площади поверхности введенного наполнителя выше оптимального значения, что приводит к дефициту связующего и появлению пор, являющихся концентраторами напряжений. Наименьшие значения прироста предела прочности при изгибе, не превышающие 140%, получены для образцов с покрытием, содержащим микрорамор МКМ1 и МКМ3 в равном соотношении и степенью наполнения около 55%.

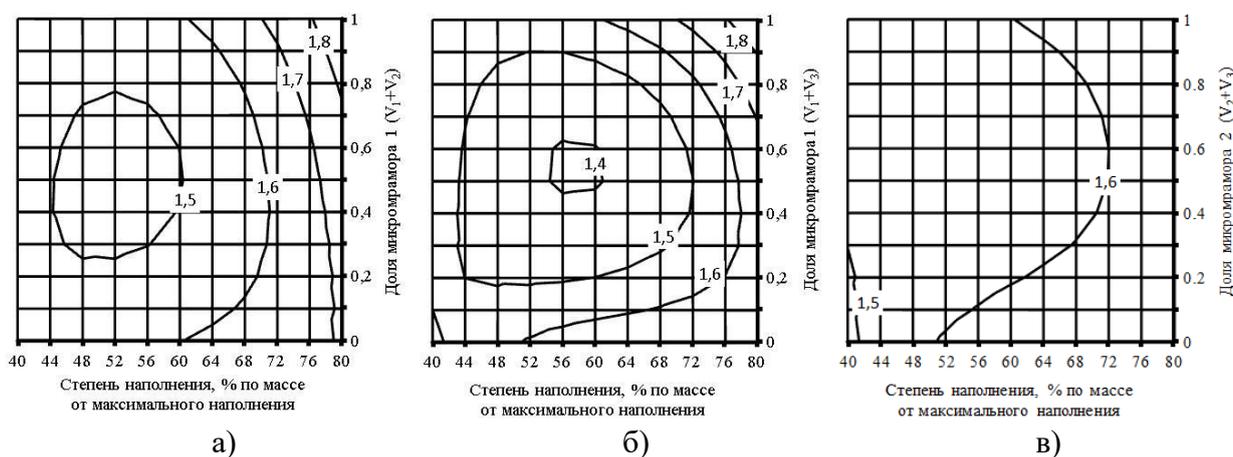


Рис. 3. Изолинии изменения относительного предела прочности при изгибе бетонных образцов с полимерными покрытиями в зависимости от степени наполнения и соотношения фракций микрорамора: а) МКМ1 + МКМ2; б) МКМ1 + МКМ3; в) МКМ2 + МКМ3.

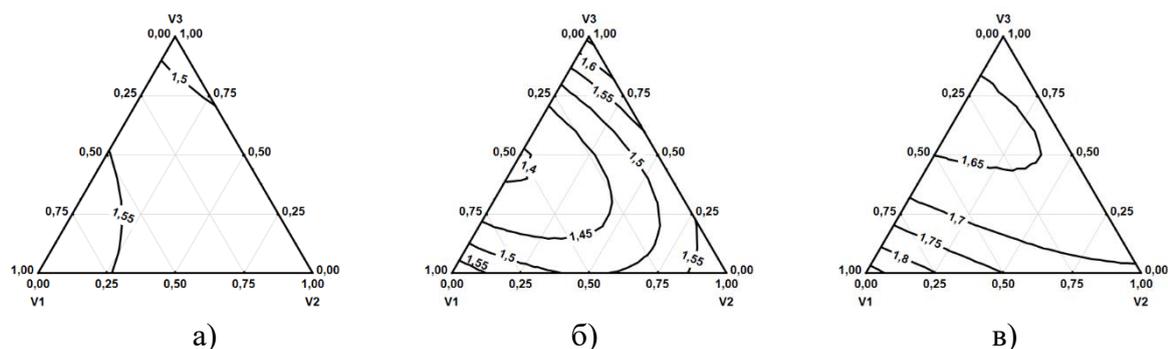


Рис. 4. Треугольные диаграммы Розебома-Гиббса изменения относительного предела прочности при изгибе бетонных образцов с наполненными полимерными покрытиями (по отношению к бетонным образцам без покрытия) при степени наполнения: а) 40%; б) 60%; в) 80%.

Выводы. На основании полученных результатов выявлено, что нанесение ненаполненных покрытий на растянутую грань бетонных образцов позволяет повысить их прочность при изгибе в 2,2 раза, а их максимальный прогиб в 9 раз. Введение микрорамора приводит к снижению прироста прочности при изгибе, который для наполненных составов находится в диапазоне 1,4-1,9 в зависимости от фракционного состава и степени наполнения. При этом прирост максимального прогиба образцов, усиленных покрытиями, содержащими микрорамор, составляет 1,2-2,5 раз. Наибольшие значения прироста прочности образцов с наполненными покрытиями получены для составов, содержащих микрорамор крупной фракции (МКМ1) при степени наполнения 80%. Таким образом, даже при использовании высоконаполненных покрытий возможно повышение прочности бетонных образцов в 1,9 раз, что незначительно ниже прочности образцов с ненаполненными покрытиями при существенном снижении расхода связующего и, как следствие, стоимости композита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Селяев В. П., Низина Т. А., Уткина В. Н. Химическое сопротивление и долговечность строительных материалов, изделий, конструкций: учеб. пособие. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2003. – 48 с.
2. Bassi R., Roy S. K. Handbook of Coatings for Concrete. – [Latheronwheel]: Whittles Publishing, 2002. – 253 p.
3. Степанова В. Ф., Фаликман В. Р. Современные проблемы обеспечения долговечности железобетонных конструкций // Вестник НИЦ Строительства. – 2014. – № 9. – С. 87–98.
4. Низина Т.А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих: монография. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – 260 с.

5. Соломатов В. И., Бобрышев А. Н., Химмлер К. Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве: монография / под ред. В. И. Соломатова. – М.: Стройиздат, 1988. – 312 с.
6. Полимерные покрытия для бетонных и железобетонных конструкций / В. П. Селяев, Ю. М. Баженов, Ю. А. Соколова, В. В. Цыганов, Т. А. Низина. – Саранск: СВМО, 2010. – 224 с.
7. Frank N. J., Nichols M. E., Socrates P. P. Organic Coatings: Science and Technology. – Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2017. – 512 p.
8. Селяев В. П., Цыганов В. В. Работоспособность изгибаемых элементов с полимерными покрытиями в условиях совместного действия нагрузок и агрессивных сред // Вестн. Волгоград. гос. архитектур.-строит. ун-та. Сер.: Строительство и архитектура. – 2014. – Вып. 37. – С. 87–92.
9. Усиление железобетонных конструкций с применением полимерных композитов / Д. В. Курлапов, А. С. Куваев, А. В. Родионов, Р. М. Валеев // Инженер.-строит. журн. – 2009. – № 3. – С. 22–24.
10. Пахаренко В. А., Пахаренко В. В., Яковлева Р. А. Пластмассы в строительстве. – СПб.: Науч. основы и технологии, 2010. – 350 с.
11. Rothon R. (Ed.) Fillers for Polymer Applications. – Switzerland: Springer International Publishing, 2017. – 486 p.
12. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов / А. С. Колосова, М. К. Сокольская, И. А. Виткалова, А. С. Торлова, Е. С. Пикалов // Фундам. исслед. – 2017. – № 10-3. – С. 459–465.
13. Функциональные наполнители для пластмасс / под ред. М. Ксантоса; пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. – СПб.: Науч. основы и технологии, 2010. – 462 с.
14. Wyruch G. Handbook of fillers. – 4th ed. – Toronto: ChemTec Publishing, 2016. – 922 p.
15. Синергетика дисперснонаполненных композитов / А. Н. Бобрышев, В. Н. Козомазов, Р. И. Авдеев, В. И. Соломатов. – М.: ЦКТ, 1999. – 252 с.
16. Некоторые аспекты усиления полимерных композитов / А. В. Лахно, А. Н. Бобрышев, П. А. Зубарев, В. О. Петренко, Е. В. Новиков // Междунар. техн.-экон. журн. – 2012. – № 5. – С. 100–105.
17. Соломатов В. И., Селяев В. П., Соколова Ю. А. Химическое сопротивление материалов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., 2001. – 284 с.
18. Панова Л. Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов: учеб. пособие. – Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2002. – 72 с.