

Ковалева Е. Г., канд. техн. наук, инж.,
Радоуцкий В. Ю., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

zchs@intbel.ru

В настоящее время эпоксидные полимеры являются наиболее перспективными с точки зрения получения материалов с высокими физико-механическими свойствами. На основе эпоксидных систем получают клеи и покрытия с максимальной величиной адгезионной прочности к полярным материалам.

Преимуществом эпоксидов является возможность широкого варьирования их свойств за счет использования различных исходных материалов. Это позволяет получить материалы от резиноподобных до высокомодульных, с высокой поверхностной твердостью, для самых разнообразных областей применения.

Ключевые слова: композит, эпоксидная смола, полимеры, эпоксидные, материалы, олигомер.

За последние 25–30 лет все в большей степени возрастает интерес к эпоксидным композитам, позволяющим существенно расширить комплекс свойств традиционных полимерных материалов и создать новые материалы, аналогов которым не существует в природе. Это относится не только к высокопрочным и высокомодульным, армированным волокнами композиционным материалам, нашедшим широкое применение в авиа- и космической технике, но и к материалам на основе жидких термореактивных эпоксидных связующих, наполненных зернистыми наполнителями. Принципы создания подобных материалов в чем-то близки к технологиям традиционных бетонов. Это обусловлено наличием полифракционного дисперсного наполнителя, обеспечивающего сверхвысокие степени наполнения (до 90–95 % мас.), сходством процессов его смешения со связующими и методов формования. Поэтому такие композиты и получили наименование полимербетонов (п-бетонов). П-бетоны на основе эпоксидных олигомеров принципиально отличаются от цементных бетонов по ряду ценных показателей. Для них характерна более высокая прочность (прочность при сжатии до 150 МПа, что в 10 раз выше, чем у традиционных бетонов), универсальная химическая стойкость (в т.ч. к концентрированным щелочам, кислотам и агрессивным газам), малая проницаемость по отношению к газам и жидкостям, высокая износостойкость, регулируемые в широких пределах электрические и теплофизические свойства. Успехи химии в области термореактивных полимеров открывают практически неограниченные возможности для создания высокоэффективных материалов с самыми разнообразными свойствами [1].

Строительная индустрия находится на одном из первых мест среди крупнейших потребителей эпоксидных материалов. Широкому применению этих материалов в строительстве способствуют не только высокая химическая стойкость, хорошие

декоративные свойства многих из них, но и сравнительная простота применения, технологичность и другие свойства. Следует, однако, отметить, что на многих промышленных предприятиях в условиях сильного агрессивного воздействия повышенного давления и температуры прочие полимерные материалы быстро стареют, а ненаполненные термореактивные, имея высокий коэффициент температурных деформаций, отслаиваются от защищаемых конструкций. Тем не менее, в самых разнообразных отраслях промышленности все острее сказывается отсутствие строительных материалов, которые сочетали бы высокую химическую стойкость с высокой прочностью и долговечностью.

О перспективах дальнейшего развития производства и применении термореактивных композиционных полимерных строительных материалов говорит то, что выпуск сырья для их изготовления растет во всем мире год от года. Важным преимуществом перед традиционными материалами также является то, что полимерные композиты позволяют уменьшить массу конструкций на 25–50%, снижают трудоемкость изготовления изделий в 1,5–3,0 раза, уменьшают энергоемкость производства примерно на порядок, материалоемкость – в 1,6–3,5 раза и увеличивают срок службы изделий и оборудования в 1,5–3,0 раза при практически полном отсутствии коррозии [2].

Таким образом, в современных условиях вопрос использования эпоксидных полимерных композитов в строительстве не подвергается сомнению. Мировой практический опыт подтверждает это.

В настоящее время эпоксидные полимеры являются наиболее перспективными с точки зрения получения материалов с высокими физико-механическими свойствами. Армированные пластики на основе эпоксидных связующих превосходят по ряду прочностных показателей марки легированных сталей. На основе эпоксидных

смола получают клеи и покрытия с максимальной величиной адгезионной прочности к полярным материалам. Эпоксидные заливочные и пропиточные компаунды, благодаря разнообразию технологических свойств, высоким диэлектрическим показателям, химической стойкости и широкому температурному диапазону эксплуатации, от -270 до $+200$ °С, а отдельных составов и до $+250$ – 300 °С, в сочетании с другими ценными свойствами, являются незаменимыми в электротехнической, радиотехнической, электронной и химической промышленности.

Прежде в России полимерные покрытия для бетона использовались, в основном, на производствах, построенных «под ключ» западными фирмами. А в Европе, Японии и США проще перечислить области, где наливные полы не используются. Больницы, заводы, спортивные сооружения, школы, паркинги, бассейны, кафе, магазины – это далеко не полный перечень применения окрашенных терморезистивных полимерных покрытий.

Не последнюю роль в широком распространении терморезистивных п-бетонов сыграл прекрасный внешний вид: глянцевое покрытие, напоминающий искусственный камень, но существенно более демократичное по цене, нежели мрамор или гранит, и значительно более простое в укладке. Эти материалы быстро завоевали популярность у потребителей и строителей [3].

Строительные п-бетоны и полные полимерные композиции могут быть получены практически на любом синтетическом связующем, однако в связи с требованиями по плотности, прочности, деформативности, химической стойкости и другим характеристикам, предъявляемым к ним, на практике используют около десяти типов различных мономеров или олигомеров, которые в комбинации с модифицирующими добавками позволяют получить более трех десятков разновидностей полимербетонных. П-бетоны различают, как правило, по природе связующего, например: фурановые, полиэфирные, эпоксидные, фенолформальдегидные, карбамидные и др. На данный момент в качестве связующих для п-бетонов наибольшее применение нашли фурановые, карбамидные, полиэфирные и эпоксидные смолы. Рассмотрим их основные отличия.

Известно [4], что композиты на фурановых смолах относительно прочны, теплостойки (до 300 °С), водостойки и кислотостойки. Однако в процессе полимеризации фурановых смол преобладают реакции поликонденсации, при которых выделяется некоторое количество воды, ослабляющей связи полимер-наполнитель и тем самым ухудшающей общие физико-механические свойства наполненных композитов. Кроме этого, малые сроки жизнеспособности затрудняют работу с этими смолами, а высокая температура саморазо-

грева вызывает значительные температурные напряжения, которые отрицательно влияют на прочностные показатели. Также большим недостатком фурановых смол являются черный цвет и высокая токсичность.

К положительным свойствам п-бетонов на основе карбамидных смол, кроме относительно низкой стоимости, можно отнести сравнительно не высокую токсичность. Однако эти п-бетоны отличает большой расход полимерного связующего. Карбамидные смолы имеют в своей системе большое количества свободной воды (30–40 %), испарение которой при отверждении композиции вызывает значительную усадку, вызывающую в ряде случаев растрескивание материала [5].

П-бетоны на основе ненасыщенных полиэфирных смол (отечественных и импортных) обладают несколько меньшей прочностью (прочность при сжатии $\sigma_{сж} = 70$ – 90 МПа) по сравнению с эпоксидными. Поэтому они обычно используются для получения менее ответственных изделий (сантехника, отделочная плитка, дренажные трубы, сборники неагрессивных отходов и т.п.). Изделия бытового назначения, изготовленные из этих материалов (сантехническое оборудование, отделочная плитка, домашние фонтаны, лестницы с балясинами, надгробные плиты и памятники), отличаются весьма улучшенным внешним видом и, естественно, продаются по достаточно высокой цене. Как правило, для их изготовления применяют специальные наполнители (мраморную муку, гидроксид алюминия и т.п.) [1].

Однако в последнее время наибольшее предпочтение уделяется п-бетонам и композитам на основе эпоксидных смол. В отличие от других смол (фенольных, полиэфирных и т.д.), эпоксидные смолы обладают рядом уникальных сочетанием свойств: возможность получения их как в жидком, так и в твердом состоянии, отсутствием летучих веществ при отверждении, способностью отверждения в широком температурном интервале в слоях любой толщины, малой усадкой, высокими значениями адгезионной и когезионной прочности, химической стойкостью к действию агрессивных сред, экологичностью, атмосферостойкостью, высокими физико-механическими показателями, хорошей окрашиваемостью и совместимостью с другими полимерами [6].

В отличие от покрытий на основе полиэфирных, полиуретановых и прочих смол, выделяющих из готовых материалов вредные и даже канцерогенные вещества, такие, как стирол, фосген, мономеры акрилатов, эпоксидные смолы и покрытия не выделяют никаких вредных веществ и в отвержденном состоянии не имеют запаха, что делает их привлекательными для применения в закрытых помещениях для отделки полов, стен, мебели и т.д. Этот недостаток при производстве

строительных работ можно устранить единственным путем – используя эпоксидные смолы и композиты.

Международная организация здравоохранения считает эпоксидные материалы единственно приемлемыми из всех термореактивных полимеров для применения в помещениях, лечебных и детских учреждениях.

Таким образом, применение в строительстве эпоксидных п-бетонов является одним из наиболее перспективных направлений, позволяющих заменить традиционные вяжущие материалы на полимерные.

Для придания эпоксидным олигомерам ценных технических свойств в них создают пространственно-сшитую структуру, то есть проводят отверждение. Это достигается введением специальных отвердителей, обеспечивающих образование в определенных условиях поперечных химических связей. В результате отверждения эпоксидные смолы легко переходят в термореактивное состояние. При подборе отвердителя необходимо учитывать свойства самого отвердителя (токсичность, температуру и продолжительность отверждения, жизнеспособность композиции, экзотермичность процесса отверждения и т.д.) и свойства получаемых композитов (адгезию к различным материалам, механическую прочность, диэлектрические характеристики, теплоустойчивость, химическую стойкость и др.).

Высокая химическая активность эпоксидных групп позволяет использовать в качестве отвердителей очень много классов органических и неорганических соединений. Однако только немногие из них нашли действительно широкое применение.

В настоящее время самыми дешевыми и доступными отвердителями считаются немодифицированные ди- и полиамины: полиэтиленполиамин (ПЭПА), диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилентетрамин (ТЭТА), тетраэтиленпентамин (ТЭПА). Композиции из эпоксидных смол и аминных отвердителей твердеют от 30 минут до 4–5 часов (в зависимости от активности смолы, рецептуры, температуры и т. д.). К сожалению, качество аминных отвердителей пока оставляет желать лучшего.

Полиэтиленполиамин (ПЭПА) – жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета с сильным запахом нашатыря. Широко используемый отвердитель холодного отверждения. Применяется при температуре окружающей среды не ниже +100 °С, гигроскопичен. При более низких температурах резко снижается скорость отверждения, при попадании влаги в отвердитель процесс полимеризации смолы может не начаться совсем. Невысокие механические характеристики отвержденной смолы. Смешиваются со смолой в

соотношении смола: отвердитель как 10 (8):1. Время желатинизации смолы – 1,5 часа.

Например, именно из-за ПЭПА с эпоксидными клеями трудно работать: отвердитель поглощает влагу из воздуха и с поверхности склеиваемых материалов, а отверждение проходит нормально только в узком интервале температур (283–303 К) [8].

Если температура ниже 283 К, то скорость отверждения снижается, в то же время ПЭПА активно взаимодействует с влагой и углекислым газом воздуха. В результате расчетное количество отвердителя оказывается недостаточным.

При температуре выше 303 К реакция ПЭПА со смолой идет довольно быстро из-за высокой экзотермичности, и, если количество смешиваемых веществ велико, композиция может даже вспениться, а клеевой шов получится пористым и хрупким. ПЭПА очень чувствителен к точному соблюдению рецептуры: небольшое отклонение в любую сторону от стехиометрических количеств снижает физико-химические свойства затвердевших композиций. Однако на практике выполнить все рецептурные требования не всегда возможно хотя бы потому, что один образец отвердителя может отличаться от другого по содержанию активного начала, точно так же, как одна партия смолы отличается от другой количеством эпоксидных групп. И наконец, самый главный недостаток ПЭПА – высокая токсичность: он относится к 3 классу токсичности.

Традиционные отвердители эпоксидных смол ПЭПА и ТЭТА разработаны и применяются с давних времен. На сегодняшний момент это наиболее доступные и бюджетные отвердители, но многие производители эпоксидных систем и компаундов считают, что с их помощью невозможно получать композиции, удовлетворяющие высоким современным требованиям. Здесь необходимо отметить, что, как правило, именно отвердитель оказывает более существенное влияние на конечный результат, чем смола. К основным недостаткам традиционно применяемых аминных отвердителей ПЭПА и ТЭТА можно также отнести:

– плохую отверждающую способность при низких температурах: нижний предел температуры при использовании ПЭПА составляет около 15 °С, а при использовании ТЭТА – значительно выше, не менее 25–30 °С; этот недостаток очень существенен в прохладном климате;

– быстрое лавинообразное протекание реакции отверждения, в связи с чем затруднительно отверждение толстого слоя смолы, более нескольких миллиметров.

– плохую работу в условиях повышенной влажности, эпоксидные смолы с отвердителем ПЭПА при высокой влажности (~90%) и темпера-

туре ниже +20 °С, дают липкую поверхность и низкую прочность.

Кроме того, современные отвердители, как правило, позволяют получить изделия с существенно более высокими прочностными характеристиками за счет более полной полимеризации смолы.

Большинство модифицированных отвердителей так или иначе борются со всеми перечисленными выше недостатками традиционных, кроме того, в некоторых случаях смесевые отвердители могут дополнительно разбавлять и пластифицировать смолу.

Отрицательные и токсические свойства аминных отвердителей затрудняют работу с ними, поэтому появляется необходимость применения малотоксичных или совсем не токсичных отвердителей.

Особый интерес у строителей вызвали эпоксидные составы с новыми, совершенно безвредными отвердителями, допускающими отверждение эпоксидных материалов, начиная с температуры -10 °С, и обеспечивающими адгезию к влажным металлам и бетону.

Имеются данные, что для тяжело нагруженных наливных полов и конструкций с высокой ударной прочностью применяется отвердители Л-20 и Л-19. По вязкости и внешнему виду они напоминают эпоксидную смолу. По химическому воздействию этот тип отвердителей очень "мягкий". Смешивается со смолой, в среднем, в соотношениях 60–85%. При его стоимости около 550 руб/кг стоимость композиции получится еще выше, чем при применении, например, отвердителя УП-0633М – на основе низкомолекулярных полиамидов; изоцианатов и имидазолов [9].

Самыми важными для строительной практики достоинствами отвердителей Л-19 и Л-20 является их способность отверждать эпоксидную смолу при низкой температуре и достаточно быстро, а так же, главным их преимуществом является то, что эти отвердители не токсичны. К недостатком этих отвердителей относится их относительная дороговизна. Но можно прийти к серьезным ошибочным заключениям, если сравнивать материалы на основе полимеров с традиционными строительными материалами только по материальным затратам.

На основании исследования, проведенного по литературным данным, очевидна перспективность применения эпоксидных материалов в строительстве. Дальнейшее усовершенствование их характеристик связано с модификацией надмолекулярной и более глубокой структуры эпоксидного связующего на наноуровне. Это представляется возможным в современных условиях производств, наноструктурирующих добавок и развития нанотехнологий в строительном материаловедении.

Также очевидно, что применение весьма эффективных эпоксидных соединений в строительных технологиях связано с большими сложностями, вследствие токсичности и низкой экологичности компонентов данных соединений и, особенно отвердителей. Работа с ними требует жестких требований по охране труда, технике безопасности, весьма затратных мероприятий по охране окружающей среды. Таким образом, применение эпоксидных соединений в строительстве требует конкретных технических решений, направленных на устранение указанных недостатков, и в частности, замене высокотоксичных отвердителей на менее токсичные.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хозин, В.Г. Полимеры в строительстве: границы реального применения, пути совершенствования [Текст] / В.Г. Хозин // Строительные материалы, 2005. – № 11. – С. 8–10.
2. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров [Текст] / В.Г. Хозин. – Казань: Дом печати, 2004. – 446 с.
3. Мэттьюз, Ф. Мир материалов и технологий [Текст] / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс // Композитные материалы. Механика и технология. – М.: Техносфера, 2004. – 408 с.
4. Иващенко, Ю.Г. Структурообразование фурановых композитов с дисперсно-волоконистыми наполнителями [Текст] / Ю.Г. Иващенко, И.В. Хомяков, П.К. Желтов // Достижения, проблемы и перспективные направления развития теории и практики строительного материаловедения. Десятые Академические чтения РААСН / Из-во Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – Казань. – 2006. – С. 178–180.
5. Глазков, С.С. Разработка карбамидного связующего с улучшенными свойствами [Текст] / С.С. Глазков // Известия вузов. Строительство. – 2007, № 3. – С. 63–65.
6. Соколова, Ю.А. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве [Текст] / Ю.А. Соколова, Е.М. Готлиб. – М.: Стройиздат, 1990. – 174 с.
7. Особенности планирования капитального ремонта с применением экономико-математических методов / А.Д. Корнеев, И.А. Рыбина [и др.] / Из-во Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – Казань. – 2006. – С. 242–243.
8. Бобылев, В.А. Отвердители эпоксидных смол / В.А. Бобылев // [Электронный журнал] "Композитный мир". – Режим доступа: <http://www.kompomir.ru>
9. Наназашвили, И.Х. Экологическая безопасность строительства и архитектуры [Текст] / И.Х. Наназашвили // Жилищное строительство. – М., 2002. – № 5. – С.21.

