

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СТИРОЛ-ІЗОЦІАНАТНИХ ПРОСОЧУВАЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙ

О.В. КОВАЛЕНКО, Ю.А. ВІТКОВСЬКИЙ

Інститут гідротехніки і меліорації УААН

Наведено результати досліджень технологічних, міцнісних та адгезійних властивостей стирол-ізоціанатів, модифікованих оліго-ефіракрилатом, які є ефективними просочувальними композиціями для захисту, ремонту та відновлення залізобетонних конструкцій гідротехнічних споруд.

Проблема. Залізобетонні конструкції гідротехнічних споруд меліоративних систем на сьогодні після 30–40 років експлуатації під дією експлуатаційних навантажень і агресивних чинників зазнали значних пошкоджень, що мають вигляд тріщин різної ширини розкриття, розушільнених зон, дефектів у макро- і мікроструктурі бетону. Вказані пошкодження негативно впливають на експлуатаційну надійність гідротехнічних споруд і є основними осередками фільтраційних втрат.

Необхідність проведення ремонтно-відновлювальних робіт на спорудах, які перебувають в експлуатації, висуває особливі вимоги до ремонтних матеріалів: здатність проникати в глибинні шари конструкцій по сполучній системі внутрішніх дефектів, твердіти та утворювати міцні адгезійні зв'язки в умовах високої вологості і на водонасичених бетонних поверхнях.

За наявності в бетоні пор та інших структурних дефектів з розмірами 100–500 мкм ефективним способом ведення ремонтно-відновлювальних робіт є поверхневе просочування мономерними композиціями: сумішами мономерів вінілового ряду (стирол, дивінілбензол, метилметакрилат) з пероксидни-

© О.В. Коваленко, Ю.А. Вітковський, 2009
Меліорація і водне господарство. 2009. Вип. 97

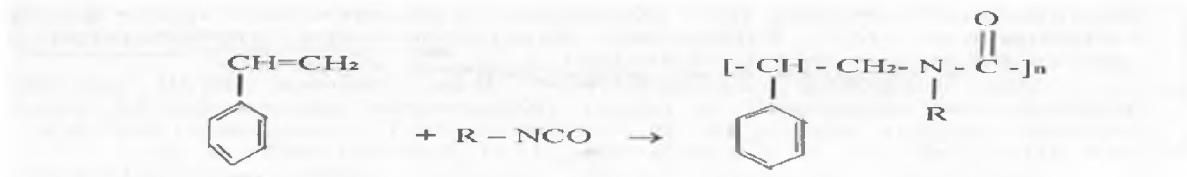
ми ініціаторами полімеризації (пероксид бензоїлу, пероксид метилетилкетону). В результаті просочування міцність при стиску і при розтягу бетону збільшується в 3–4 рази, модуль пружності — в 1,5 раза, водопоглинання знижується в 4–5 разів. Адгезія бетону до арматури збільшується в 9–10 разів. Водночас підвищується стійкість проби спрацювання в 6–8 разів, кавітаційна стійкість — у 5–10, морозостійкість — у 6–10 і ударна міцність — у 1,5–3 рази [1].

Існуючі мономерні композиції мають, як мінімум, два суттєвих недоліки. По-перше, застосування таких композицій неможливе в умовах вологого, а тим більше водонасиченого бетону і потребує трудомісткої й енергозатратної операції — попереднього висушування поверхні бетону при 150–170°C протягом 7–8 год. Тільки в такому разі досягається заповнення порової структури полімером і необхідна його адгезія до бетону. По-друге, мономерні суміші — це композиції з низькою в'язкістю, яка стабільна незалежно від їхнього складу. В таких умовах неможливо варіювати реологічними властивостями просочувальної композиції залежно від стану порової структури експлуатованого бетону, що знижує діапазон і область їхнього застосування. Крім того, недоліком відомих вінілмономерних просочувальних композицій є необхідність проведення додаткової термokatалітичної полімеризації після насичення бетону мономерами. Це в свою чергу ускладнює технологію ремонту та збільшує її енергозатратність.

Методика. Для усунення вказаних недоліків нами запропоновано модифікацію вінілових мономерів ізоціанатами, зокрема створення стирол-ізоціанатних композицій та технологій захисту і ремонту поверхні бетону [2–6].

Стирол та ізоціанати (зокрема поліізоціанати) здатні співполімеризуватися по подвійних зв'язках вінілової групи мономеру та кінцевих NCO-групах ізоціанату завдяки розкриттю N = C-зв'язків.

У загальному вигляді реакція взаємодії вказаних реагентів проходить за схемою:



і утворюється ізоціанат-полістирольний співполімер, фізико-механічні властивості якого визначають експлуатаційні властивості відновленого бетону.

Робочою гіпотезою створення стирол-ізоціанатних композицій, здатних просочувати і відновлювати вологий бетон, є наступне положення: NCO-групи поліізоціанату, взаємодіючи з водою, яка знаходиться в поровому просторі бетону, зв'язують її. Під дією каталітично ініціюючих систем інша частина NCO-груп взаємодіє з ненасиченою групою стиролу з утворенням співполімеру, який заповнює капіляри і пори просоченого бетону та відновлює його первинні властивості.

Завданням створення стирол-ізоціанатних композицій є також підбір необхідної каталітичної системи, яка б давала змогу твердіти й утворювати міцні адгезійні зв'язки композинту в умовах вологого та водонасиченого бетону при температурі оточуючого середовища. Дослідження показали, що при звичайній температурі стирол та поліізоціанат без додаткового застосування ініціюючих та каталізуючих систем не взаємодіють, тобто твердіння таких композицій не відбувається.

Вибір систем ініціювання реакції співполімеризації стиролу та поліізоціанату необхідно проводити з урахуванням особливостей технології поверхневого просочування та за умов досягнення необхідної глибини просочування, яка визначається часом просочування, тобто життєздатністю композиції. З іншого боку, каталітично ініціююча система повинна забезпечувати ведення процесу твердіння композиції при температурі оточуючого середовища, без додаткового прогріву.

Ініціаторами полімеризації вінілових мономерів є пероксидні сполуки. Нами вибраний пероксид метилетилкетону (ПМЕК), який вирізняється високим вмістом активного кисню і більш високою ініціюючою активністю порівняно з іншими ініціаторами.

Як прискорювач полімеризації застосовували нафтенат кобальту НК, який являє собою десятивідсотковий стирольний розчин нафтенату кобальту. Ініціююча система ПМЕК-НК забезпечує високу швидкість полімеризації ненасичених мономерів за достатньо повного ступеня перетворення подвійних зв'язків і високих показників властивостей композицій, які твердіють при кімнатній температурі.

Для можливості розкриття N = C-зв'язку в поліізоціанаті, а також для прискорення реакції співполімеризації застосовували додаткове введення в каталітично ініціюючу систему 10%-го розчину диметиланіліну (ДМА) в стиролі, який швидко відновлює солі кобальту в більш активну закисну форму. Швидкість гелеутворення в таких системах збільшується без зменшення ступеня отвердіння і погіршення фізико-механічних властивостей. Крім того, введення близько 0,1% ДМА значно скорочує витрати прискорювача НК.

Із літературних джерел відомо, що оптимальне співвідношення компонентів у каталітично ініціюючій системі ПМЕК : НК-1 : ДМА = 1 : 1 : 0,1.

Результат. Як показали дослідження, співполімеризація стиролу та поліізоціанату під дією амінно-пероксидної каталітично ініціюючої системи в присутності вологи приводить до утворення композиту з недостатніми міцнісними показниками. Введення в композицію олігоефіракрилату марки МГФ-9 значно підвищує даний параметр (табл. 1, рис. 1, 2).

1. Вплив вмісту олігоефіракрилату на властивості стирол-ізоціанатної композиції

Склад, м. ч.				Властивості композиції		
стирол	ПЩ	ІС	ОЕА	початкова в'язкість η, c	міцність при стиску R_{ct}, MPa	адгезія до водонасиченого бетону R_a, MPa
50	25	3	5	9,5	21,4	2,1
50	25	3	10	11,3	34,3	2,6
50	25	3	15	13,9	50,6	3,8
50	25	3	20	16,4	50,8	3,7
50	25	3	25	18,7	50,1	3,4

Із даних табл. 1 видно, що збільшення вмісту олігоефіракрилату в композиції до 15–20 м.ч. сприяє підвищенню міцнісних та адгезійних показників, а при подальшому збільшенні його концентрації ці показники змінюються мало. В'язкість композиції при збільшенні вмісту ОЕА зростає (рис. 1).

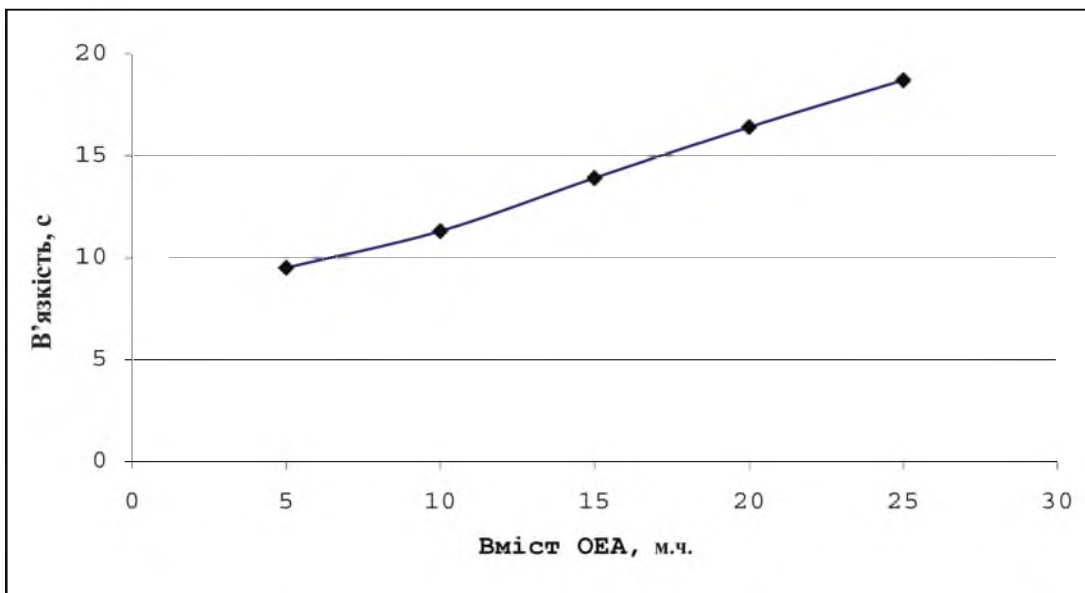


Рис. 1. Вплив вмісту олігоефіракрилату на в'язкість η просочувальної стирол-ізоціанатної композиції

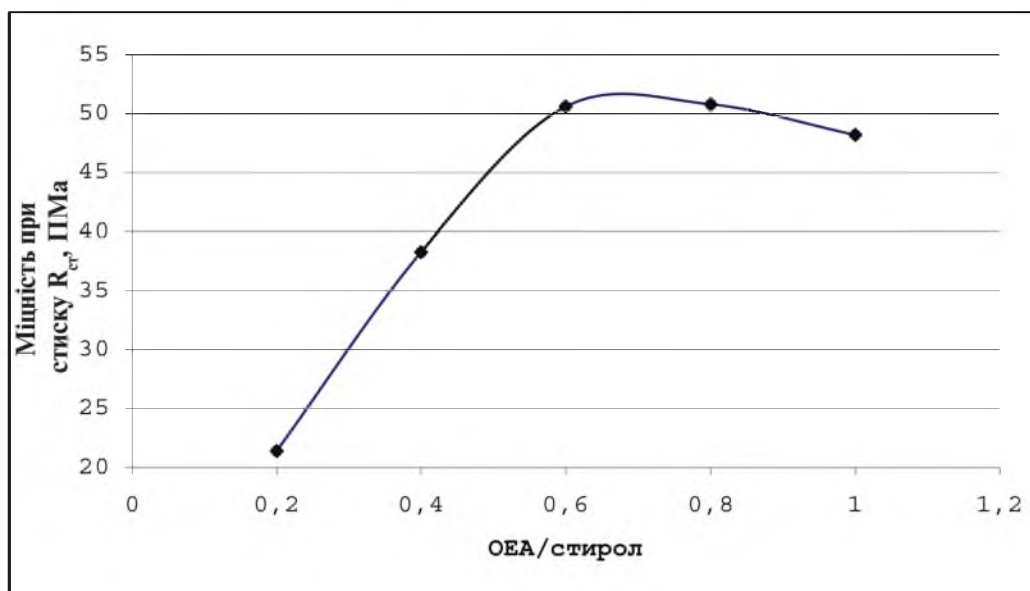


Рис. 2. Вплив вмісту олігоефіракрилату на міцність при стиску $R_{ст}$ заполімеризованої просочувальної композиції

Слід відмітити, що модифікація стиролу поліізоціанатом також приводить до збільшення в'язкості композиції (рис. 3).

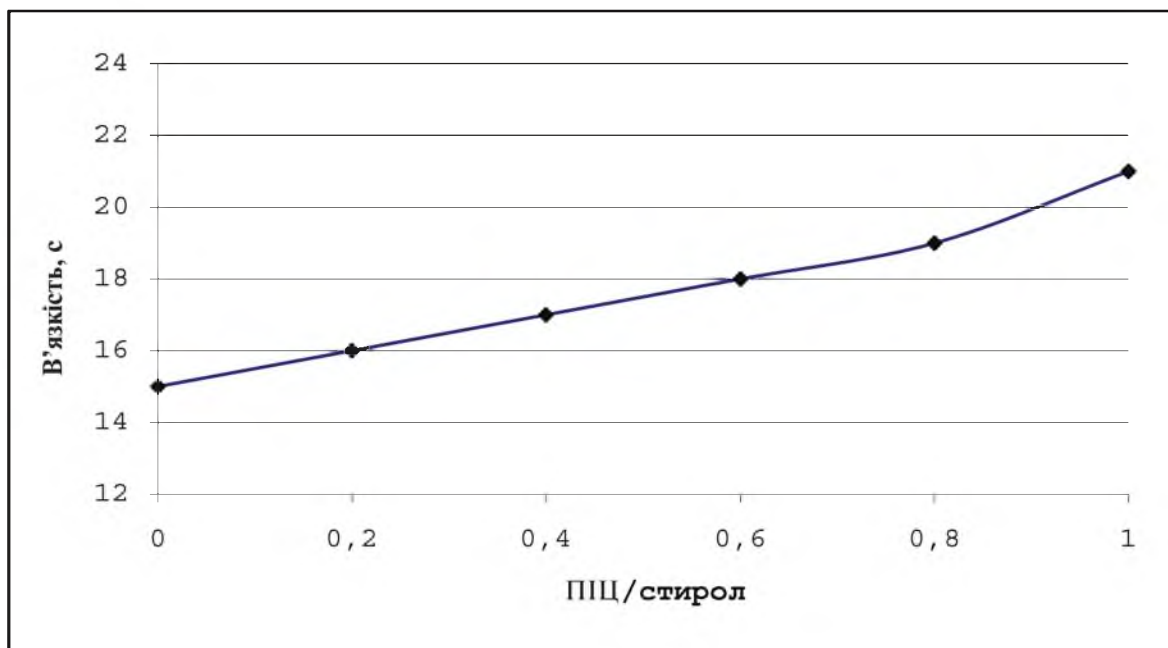


Рис. 3. Вплив вмісту поліізоціанату на в'язкість η системи стирол-поліізоціанат

Результати досліджень впливу поліізоціанату на технологічні та фізико-механічні властивості просочувальної композиції наведено в табл. 2.

2. Вплив співвідношення $\frac{\text{ПЦ}}{\text{стирол}}$ на властивості композиції

Склад, м. ч.				Властивості композиції			
стирол	ПЦ	ІС	ОЕА	$R_{ст}$, МПа	$R_{зг}$, МПа	в'язкість η , с	життєздатність τ , хв
50	10	3,5	15	38,7	25,2	16	90
50	20	3,5	15	42,1	21,1	17	105
50	30	3,5	15	45,4	18,9	18	115
50	40	3,5	15	41,6	18,8	19	133
50	50	3,5	15	33,2	17,0	21	150

Як видно із даних табл. 2, збільшення вмісту ПЦ в композиції підвищує міцність просочувальної композиції на стиск $R_{ст}$ та на згин $R_{зг}$, дещо підвищує її в'язкість і збільшує її життєздатність (рис. 4, 5).

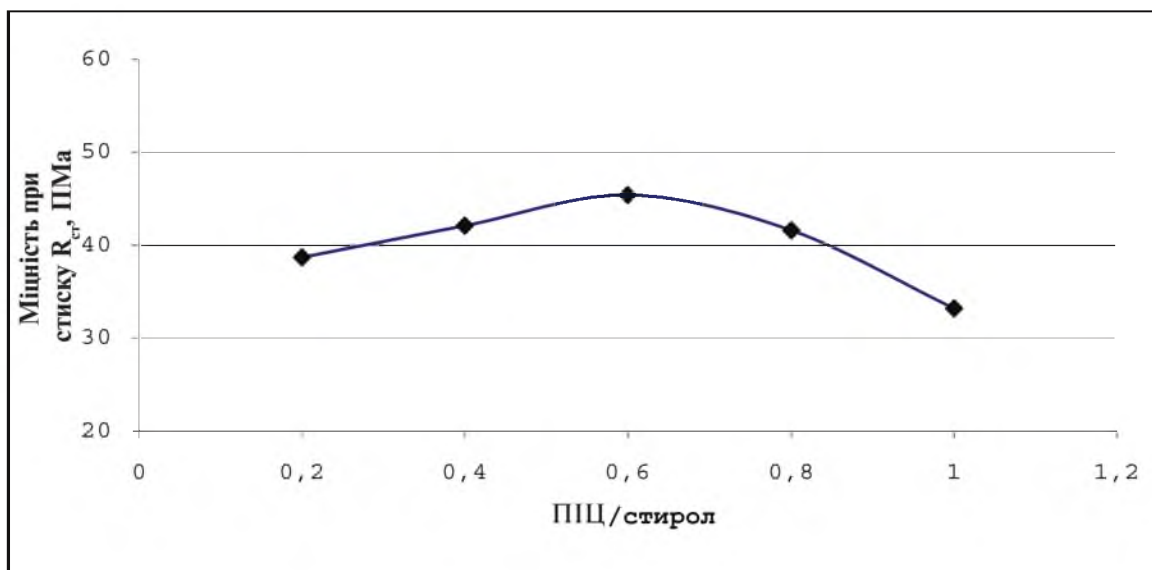


Рис. 4. Вплив вмісту поліізоціанату на міцність R_{st} заполімеризованої просочувальної композиції

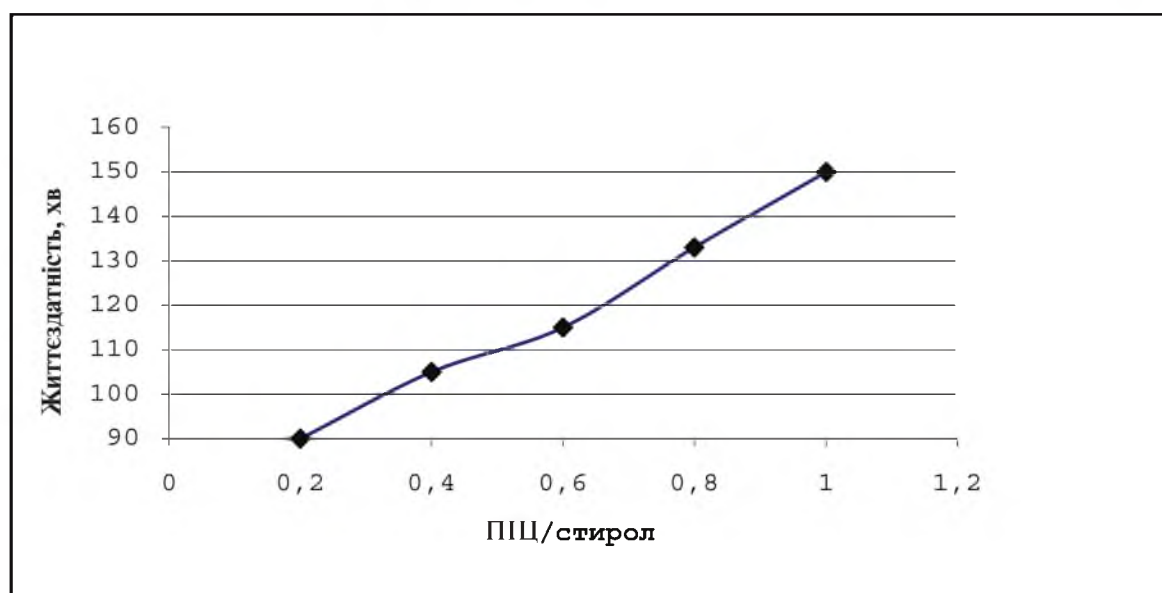


Рис. 5. Вплив вмісту поліізоціанату на життєздатність τ просочувальної композиції

Досліджували вплив ініціюючої системи (ІС) на властивості композиції за максимального вмісту поліізоціанату в композиції, тобто при співвідношенні $\frac{\text{ПІЦ}}{\text{стирол}} = \frac{50}{50}$. У табл. 3 наведено відповідні результати випробувань.

3. Вплив ІС на властивості композиції

Склад, м. ч.				Властивості композиції			
стирол	ПЦ	ІС	ОЕА	$R_{ст}$, МПа	$R_{зр}$, МПа	η , с	життєздатність τ , хв
50	50	1	15	33,6	13,7	22	220
50	50	3	15	50,8	20,9	21	150
50	50	5	15	51,2	21,5	19	120
50	50	7	15	48,7	18,2	18	91
50	50	10	15	34,6	14,4	16	60
50	50	12	15	29,3	10,1	15	40

Із даних табл. 3 видно, що збільшення вмісту ІС до певної межі веде до підвищення показника міцності. Вміст цього компонента понад 5 м. ч. у композиції недоцільний.

Слід відмітити, що вміст ІС дещо знижує показник в'язкості, а життєздатність її при цьому значно скорочується (рис. 6).

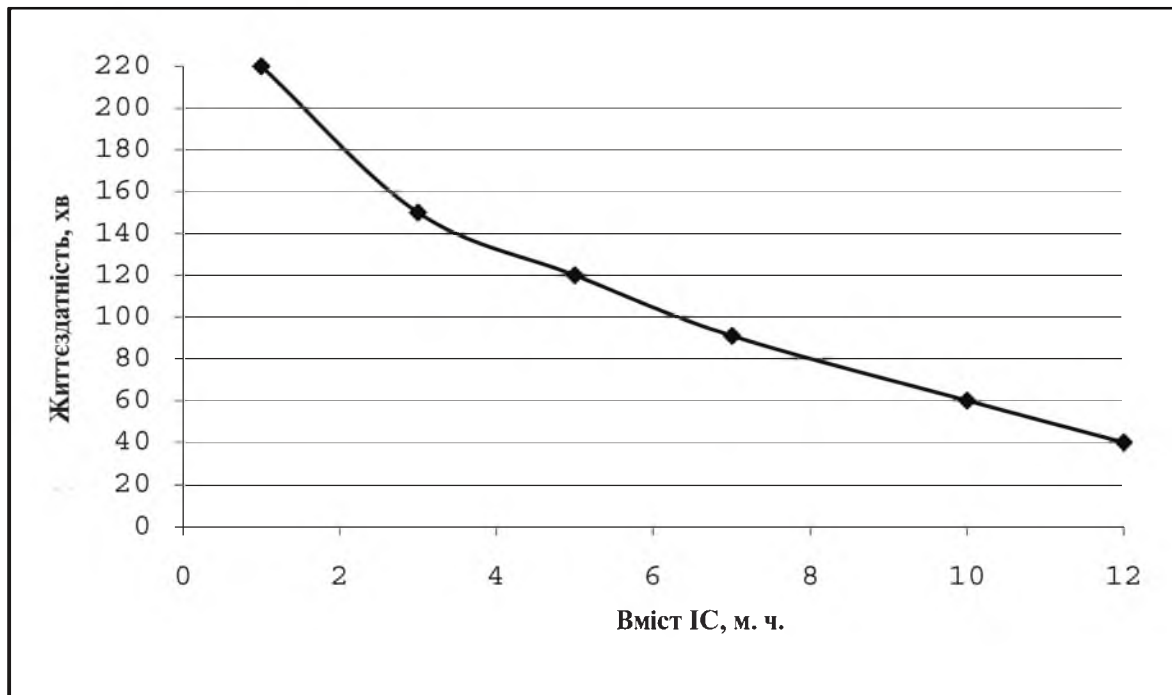


Рис. 6. Вплив вмісту ІС на в'язкість η просочувальної композиції

Проведена пошуково-оціночна серія експериментів дає змогу визначити фактори та рівні варіювання для оптимізації рецептури стирол-ізоціанатних просочувальних композицій.

Висновок. Одержано функціональні залежності в'язкості, життєздатності та міцності стирол-ізоціанатних просочувальних композицій з урахуванням природи та кількості їхніх компонентів, що дає змогу визначити рівні рецептурних факторів $ПШ/Ст = 0,2-1,0$; $ОЕА/Ст = 0,1-0,5$; $ІС/Ст = 0,02-0,18$, які забезпечують одержання матеріалів з комплексом заданих властивостей $R_{ст} \geq 40$ МПа, $\eta \geq 120$ хв.

1. Резник В.Б. Новые материалы и конструкции на основе полимеров в водохозяйственном строительстве.— К.: Будівельник, 1987.— 176 с.

2. Пат. України №37031, С 04 В 41/00, 2008. Просочувальна полімерна композиція / О.В. Коваленко, Ю.А. Вітковський; Бюл. №21.

3. Пат. України №38243, С 04 В 41/00, 2008. Просочувальна полімерна композиція / О.В. Коваленко, Ю.А. Вітковський; Бюл. №24.

4. Пат. України №38245, С 04 В 41/00, 2008. Просочувальна полімерна композиція / О.В. Коваленко, Ю.А. Вітковський; Бюл. №24.

5. Пат. України №44449, Е 04 В 1/62, 2009. Спосіб захисту та ремонту поверхні залізобетонних конструкцій / Ю.А. Вітковський, О.В. Коваленко; Бюл. №19.

6. Пат. України №44450, Е 04 В 1/62, 2009. Спосіб захисту та ремонту поверхні залізобетонних конструкцій / Ю.А. Вітковський, О.В. Коваленко; Бюл. №19.

Приведены результаты исследований технологических, прочностных и адгезионных свойств стирол-изоцианатов, модифицированных олигоэфиракрилатом, которые свидетельствуют об эффективности использования разработанных материалов в качестве пропиточных композиций при защите, ремонте и восстановлении железобетонных конструкций гидротехнических сооружений.

It is stated the results of studies on processing, strength and adhesive characteristics of styrene-isocyanates, modified with oligoester acrylate, which demonstrate the effectiveness of the developed materials as impregnated compositions in the process of protection, repair and rehabilitation of reinforced concrete structures of hydraulic facilities.