

3. Пальгунов П.П. Утилизация промышленных отходов / П.П. Пальгунов, М.В. Сумароков. – М.: Стройиздат, 1990. – 259 с.
4. А.с. 1447786 СССР, МКИЗ С 04 В 28/04, 22/06, 23/36. Бетонная смесь / А.К. Гармуте, Б.А. Валинчене, М.И. Зерингис. – № 4189627/29-33; заявл. 04.02.87; опубл. 28.02.89, Бюл. № 48.
5. А.с. 874703 СССР, МКИЗ С 04 В 21/00. Сырьевая смесь для приготовления керамзита / [В.В. Хилько, В.Я. Харитон, В.Н. Колосс, В.И.Костюк] (СССР). – № 2869109/29-33; заявл. 19.11.79; опубл. 23.10.81, Бюл. № 39.
6. А.с. 1171443 СССР, МКИ С 04 В 26/04, С 04 В 24/00, С 04 В 14/38. Теплоизоляционный материал / В.М. Бегляров, Ю.Н. Кроянов (СССР). – № 3551464/29-33; заявл. 14. 02.83; опубл. 7.08.85, Бюл. № 29.
7. Кикаева О.Ш. Строительные материалы из отходов производства / О.Ш. Кикаева, Н.С. Маякова, Н.В. Борисова // Экология и промышленность – 1997. – № 12. – С. 23-28.
8. Вильсон Д. Утилизация твердых отходов. / Д. Вильсон; пер. с англ. Э.Г. Тетерина, А.С. Скотников; под ред. А.П. Цыганкова: в 2 т. – М.: Стройиздат, 1982. – Т. 2. – 324 с.
9. Баженов Ю.М. Применение промышленных отходов в производстве строительных материалов / Ю.М. Баженов, П.Ф. Шубенкин, Л.И. Дворкин. – М.: Стройиздат, 1986. – 56 с.
10. Строительные материалы (Материаловедение. Строительные материалы) / [В.Г. Микульский, Г.И. Горчаков, В.В. Козлов и др.]; под ред. В.Г. Микульского, В.В. Козлова. – М.: Изд-во АСВ, 2004. – 530 с.
11. Отходы химической промышленности в производстве строительных материалов. / [Л.И. Дворкин, В.Л. Шестаков, И.А. Пашков, А.П. Дымчук]. – К.: Будівельник, 1986. – 128 с.
12. Рыбьев И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ / И.А. Рыбьев – М.: Высшая школа, 1978. – 309 с.

УДК 691.678.544

Барабаш Е.С., Попов Ю.В., Данченко Ю.М.

Харьковский национальный университет строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА АДГЕЗИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭПОКСИАМИННЫХ СВЯЗУЮЩИХ К АЛЮМОБОРСИЛИКАТНОМУ СТЕКЛУ И СТАЛИ

Введение

Адгезионная прочность эпоксиминовых композиций играет определяющую роль при использовании их в качестве связующих для волокнисто- и дисперснонаполненных пластиков, защитных покрытий и клеев, применяемых в строительстве [1].

Известно, что одним из эффективных средств воздействия на адгезионно-прочностные и физико-механические свойства эпоксидных композиций является модификация их малыми добавками кремнийорганических [2], поверхностно-активных [3] и других веществ. Вместе с тем систематических исследований влияния химической природы указанных веществ и их смесей на адгезионную способность эпоксидных связующих к различным твердым поверхностям еще недостаточно.

Цели и задачи

Поэтому работа посвящена исследованию влияния малых добавок поверхностно-активных и кремнийорганических веществ на смачивающую способность, поверхностную энергию отвержденных композиций и адгезионную прочность эпоксиминовых связующих к стеклу и стали.

В качестве объекта исследования выбран эпоксидиановый олигомер марки ЭД-20, отверждаемый стехиометрическим количеством полиэтиленполиамина. В качестве ПАВ выбраны: катионоактивные (КПАВ) АМА (алкилтриметиламмоний хлорид, R=C₇-C₉) и ЦТАХ (цетриаммоний хлорид), анионоактивные (АПАВ) АБС (алкилбензосульфат натрия, R=C₈-C₁₀) и ЛТС (лауретсульфат натрия); а так же

неионогенные (НПАВ) Амирол М (алкилоламид жирных кислот касторового масла) и Tridol AFFF (фторсодержащий ПАВ фирмы «Eau&Feu», Франция). В качестве кремнийорганических соединений использовали олигодиметилсилоксаны с различной молекулярной массой, такие как ПМС-10, ПМС-400 и олигомерный каучук СКТН марки А. Содержание модифицирующих добавок в составе композиций варьировали в пределах 0,1-1,5 масс. ч. на 100 г олигомера.

Смачивающая способность эпоксидных композиций оценивалась методом сидящей капли по значениям краевых углов смачивания Θ , измеренных при $20 \pm 1^\circ \text{C}$. В качестве подложки использовали пластины, изготовленные из алюмоборсиликатного стекла, стали и фторопласта.

Свободную поверхностную энергию (σ), ее полярную (σ^p) и дисперсионную (σ^d) составляющие для отвержденных образцов эпоксидных композиций, стеклянной и стальной подложек, определяли двухжидкостным методом Оуэнса-Вендта-Кабли [4,5] по углу смачивания тестовыми жидкостями, измеренных методом сидящей капли. В качестве тестовых жидкостей использовались: вода ($\sigma_1 = 72,2 \text{ мДж/м}^2$, $\sigma_1^d = 21,8 \text{ мДж/м}^2$, $\sigma_1^p = 51,0 \text{ мДж/м}^2$) и этиленгликоль ($\sigma_1 = 48,0 \text{ мДж/м}^2$, $\sigma_1^d = 29,0 \text{ мДж/м}^2$, $\sigma_1^p = 19,0 \text{ мДж/м}^2$) [6].

Метод Оуэнса-Вендта-Кабли предусматривает решение системы двух уравнений (1), которое реализовано с помощью программы Maple:

$$(1 + \cos \Theta_{11}) \cdot \sigma_{11} = 2 \left(\sqrt{\sigma_{11}^d \cdot \sigma_s^d} + \sqrt{\sigma_{11}^p \cdot \sigma_s^p} \right) \quad (1)$$

$$(1 + \cos \Theta_{12}) \cdot \sigma_{12} = 2 \left(\sqrt{\sigma_{12}^d \cdot \sigma_s^d} + \sqrt{\sigma_{12}^p \cdot \sigma_s^p} \right),$$

где σ_s^p и σ_s^d – полярная и дисперсионная составляющие удельной свободной поверхностной энергии связующего, Θ_{11} и Θ_{12} – краевые углы каплей тестовых жидкостей (воды и этиленгликоля соответственно), σ_{11}^p , σ_{12}^p , σ_{11}^d , σ_{12}^d – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного

натяжения воды и этиленгликоля соответственно.

Адгезионная прочность композиций при равномерном отрыве к стали определялась по ГОСТ 14760-69.

Оценку адгезионной прочности эпоксиаминных композиций к стеклу осуществляли методом нормального отрыва на образцах в виде стеклянных шариков из алюмоборсиликатного стекла с диаметром отсеченного сегмента 10-15 мм [7]. Испытания проводились для серии из 5 образцов на разрывной машине при скорости раздвижения захватов 2 мм/мин.

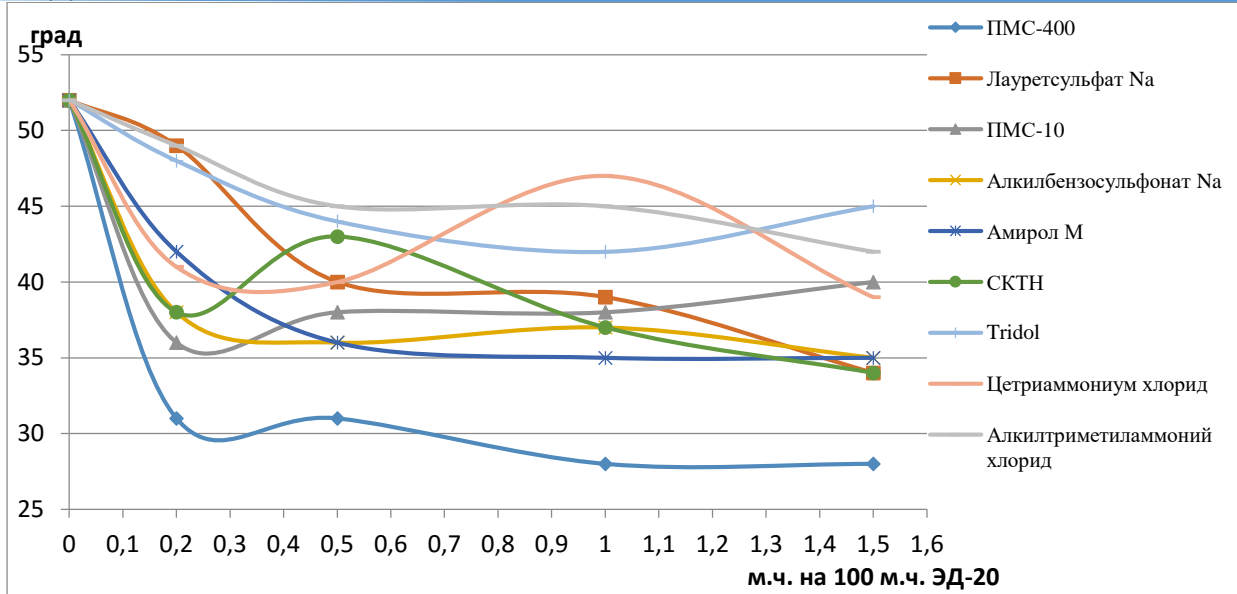
Результаты исследований

Одним из важнейших условий формирования адгезионного контакта полимерной композиции к наполнителю является хорошее смачивание наполнителя композицией [8, 9].

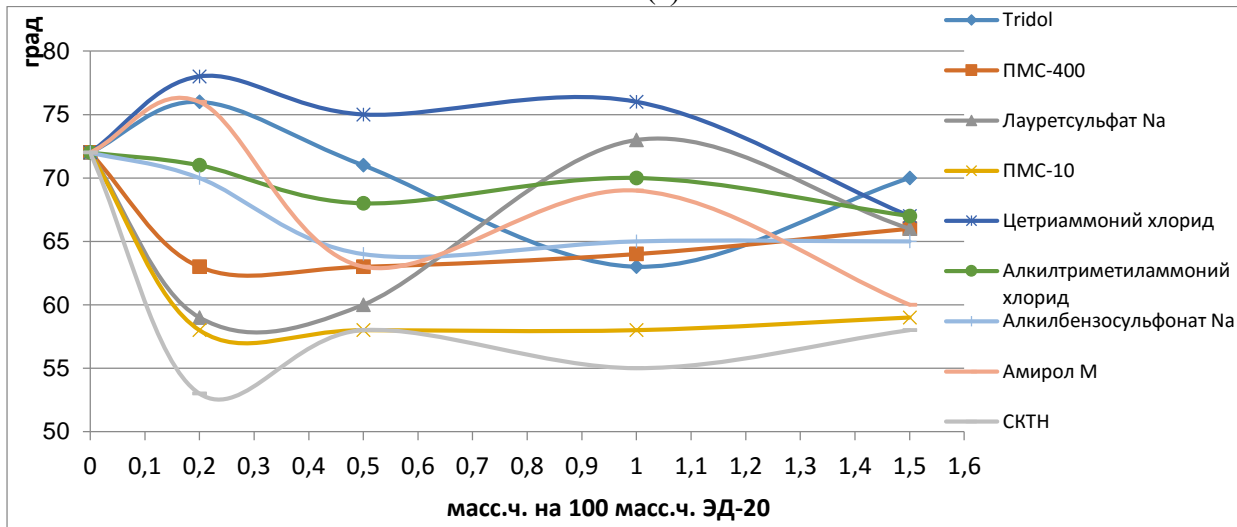
На рис. 1 представлены кривые изменения краевого угла смачивания алюмоборсиликатного стекла, стали и фторопласта в зависимости от содержания ПАВ в составе ЭД-20.

Данные показывают, что, как и ожидалось, лучшей смачивающей способностью эпоксидные композиции обладают по отношению к высокоэнергетическим поверхностям стекла и стали по сравнению с низкоэнергетической поверхностью фторопласта. Различная смачивающая способность обусловлена межфазным взаимодействием контактирующих фаз олигомеров и поверхности субстрата. Фторопласт обладает низкой поверхностной энергией, его поверхность является практически неполярной и растекаемость эпоксидной композиции на данной поверхности невелика. Эпоксидная смола ЭД-20 содержит полярные группы, поэтому обладает лучшим смачиванием на полярной поверхности, т. е. на поверхности стекла и стали.

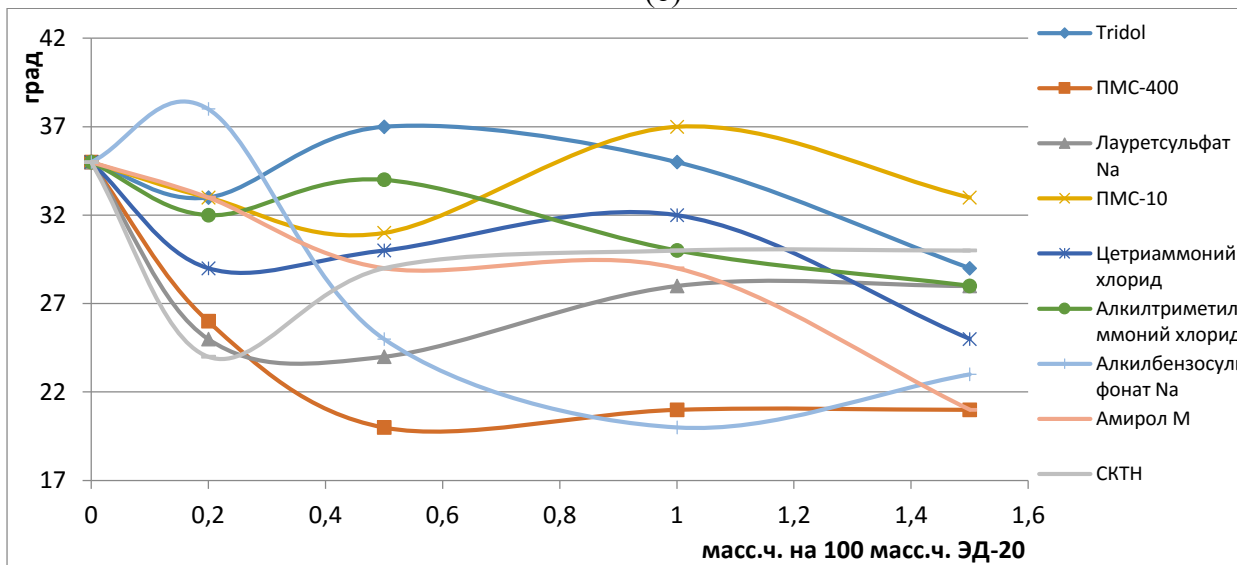
Рассмотрение экспериментальных данных, представленных на рисунке 1(а) позволяет выделить две концентрационные области содержания модифицирующих добавок, а именно область малых добавок (до 0,5 масс.ч) и область большего содержания (свыше 0,5 масс.ч).



(а)



(б)



(в)

Рис. 1. Кривые изменения краевого угла смачивания: (а) – алюмоборосиликатного стекла, (б) – фторопласта и (в) – стали, в зависимости от содержания ПАВ в составе ЭД-20.

В первой области угол смачивания на поверхности стекла для всех без исключения добавок уменьшается. Во второй области характерно отсутствие четко выраженной тенденции в изменении смачивающей способности. Видно также, что лучшей смачивающей способностью обладают эпоксидные композиции, модифицированные олигометилсилоксанами, такими как ПМС-400 и ПМС-10, а также неионогенным ПАВ Амирол М. При введении их в количестве 0,5-1 масс.ч. на 100 масс.ч. эпоксиолигомера, краевой угол смачивания уменьшился с 52 градусов до 28, 38 и 35 соответственно, т.е. в 1,5-2 раза. Катионокативные и анионоактивные ПАВ снижают угол смачивания ЭД-20 в 1,2 и 1,4 раза соответственно. Аналогичные зависимости наблюдаются при смачивании стальной поверхности (рис. 1в). Так в присутствии кремнийорганических добавок СКТН и ПМС-400 краевой угол смачивания уменьшился с 35 до 24 и 28 градусов соответственно, а при введении анионоактивных ПАВ ЛТС и АБС до 20 и 24 градусов соответственно. Необходимо также отметить, что композиции, модифицированные АПАВ (АБС И ЛТС), одинаково лучше смачивают стеклянную, стальную и фторопластовую подложки по сравнению с КПАВ (АМА И ЦТАХ).

Результаты исследования смачивающей способности показали, что наиболее эффективными и универсальными добавками, способствующими снижению краевого угла смачивания, являются кремнийорганические добавки, причем они одинаково способствуют улучшению смачивания как высокоэнергетических (сталь, стекло), так и низкоэнергетических (фторопласт) поверхностей.

Показано также, что химическая природа ПАВ также влияет на смачивающую способность эпоксиолигомера. Так, в целом, анионоактивные и неионогенные добавки в большей степени улучшают смачивающую способность эпоксиолигомера стеклянной и стальной подложек по сравнению с катионоактивными, причем, эффект снижения Θ усиливается с увеличением длины гидрофобной части молекулы ПАВ.

Следовательно, исследуемые добавки по влиянию их на снижение угла смачивания эпоксидных композиций можно расположить в следующей последовательности в порядке убывания эффективности:

кремнийорганические > АПАВ \geq НПАВ > КПАВ.

Хорошее смачивание подложки является необходимым, но недостаточным условием для обеспечения прочного адгезионного соединения, тем более, что при отверждении жидкое связующее претерпевает существенные изменения в объеме и в поверхностном слое за счет протекания химических реакций.

Поэтому с целью прогнозирования адгезионных свойств использовался термодинамический подход, а именно исследование связи термодинамической работы адгезии W_a отвержденных связующих с их адгезионной прочностью к стеклу и стали.

Расчет работы адгезии проводили через ряд выражений, основанных на различных приближениях уравнений молекулярной теории адгезии:

$$W_a = 2 \cdot (\sqrt{\sigma_1^d \cdot \sigma_2^d} + \sqrt{\sigma_1^p \cdot \sigma_2^p}) \quad (2)$$

где индексы (d) и (p) относятся к дисперсионной и полярной компонентам свободной поверхностной энергии отвержденного связующего σ_1 и подложки σ_2 .

Удельная свободная поверхностная энергия (СПЭ) непосредственно связана с энергией межмолекулярного взаимодействия, приводящего к сцеплению молекул в конденсированных фазах. Согласно современным представлениям, свободную поверхностную энергию любого тела можно представить в виде суммы двух составляющих: $\sigma = \sigma^p + \sigma^d$, где σ^d – неполярная составляющая – Лившица-Ван-дер-Ваальса, которая практически идентична дисперсионной компоненте и σ^p – полярная составляющая. Свободную поверхностную энергию (σ), ее полярную (σ^p) и дисперсионную (σ^d) составляющие для отвержденных образцов эпоксидных композиций, стеклянной и стальной подложек, определяли, как было сказано выше, двухжидкостным методом Оуэнса-Вендта-Кабли.

Эффективность введения модифицирующих добавок оценивалась путем сопоставления термодинамической работы адгезии и механической прочности адгезионного соединения при отрыве.

По результатам проведенных исследований были рассчитаны значения СПЭ и работы адгезии W_a для отвержденных связующих и поверхности стали и стекла, которые занесены в табл. 1:

Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии химической

природы модифицирующих добавок на поверхностно-энергетические характеристики эпоксидных композиций, так полярная составляющая СПЭ варьируется от 9,7 до 37,5 мДж/м², дисперсионная – от 9,6 до 27,9 мДж/м², полная поверхностная энергия – от 37,6 до 47,1 мДж/м². Введение модификаторов в эпоксидный олигомер несколько уменьшает удельную свободную поверхностную энергию связующего.

Таблица 1 - Расчетно-экспериментальные значения СПЭ и работы адгезии отвержденных полимерных пленок и подложек

Пленка	σ_s , мДж/м ²	σ_s^d , мДж/м ²	σ_s^p , мДж/м ²	W_a к стали, мДж/м ²	W_a к сте- клу, мДж/м ²
ЭД-20	45,4	12,0	33,4	79,0	93,2
ЭД-20 + Tridol	41,7	16,7	25,0	73,0	86,6
ЭД-20 + АМА	40,6	12,2	28,4	74,1	87,5
ПМС-400	46,5	16,4	27,9	77,2	91,2
СКТН	44,3	16,4	27,9	75,9	89,9
ЭД-20 + ПМС-10	41,5	17,8	23,7	72,1	85,6
ЭД-20 + Амирол М	37,6	27,9	9,7	57,2	68,9
ЭД-20 + АБС	42,9	18,0	24,0	72,6	86,1
Стекло	48,7	7,5	41,2		
Сталь	35,4	4,6	30,8		

Видно также, что все исследуемые эпоксиполимерные композиции и особенно стеклянная и стальная подложки характеризуются большей долей полярной составляющей. Поэтому величина полярной составляющей СПЭ по всей видимости может служить одним из критериев выбора добавок при прогнозировании адгезии эпоксидных композиций к стеклу и стали.

Модифицирующие добавки оказывают следующее влияние на изменение полярной составляющей СПЭ в порядке возрастания полярности: Амирол М < ПМС-10 < АБС < Tridol < СКТН < ПМС-400 < АМА.

Как видно, наибольшей полярностью обладает поверхность эпоксиаминного полимера, модифицированного АМА, СКТН и ПМС-400, а наименьшей – Амирол М, что очевидно связано с химической природой данного ПАВ.

Было исследовано влияние природы модифицирующих добавок на адгезионную прочность эпоксидных композиций. Результаты этих исследований представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что наибольшей адгезионной прочностью к стеклу характеризуются эпоксиаминные композиции, модифицированные анионоактивным АБС, а так же кремнийорганическими добавками ПМС-400 и СКТН. Введение данных добавок повышает адгезионную прочность к стеклу в 2,2– 2,8 раз. В то время как КПАВ не оказывают существенного влияния на адгезионные свойства ЭД-20 к алюмоборсиликатному стеклу. Однако катионоактивный АМА улучшает адгезионные свойства эпоксидного олигомера к поверхности стали. Кремнийорганические и фторсодержащие добавки повышают адгезионную прочность ЭД-20 к стали в 1,3 – 1,5 раза.

Таблица 2 - Адгезионная прочность модифицированных эпоксисиликоновых композиций

Эпоксидная композиция	Адгезионная прочность $\sigma_{отр}$, МПа	
	К стеклу	К стали
ЭД-20:ПЭПА=100:13	2,33	7,22
ЭД-20:ПЭПА +0,5 м.ч. АБС	6,43	6,80
ЭД-20:ПЭПА +0,5 м.ч. АМА	2,29	9,81
ЭД-20:ПЭПА +0,5 м.ч. Амирол М	3,08	6,20
ЭД-20:ПЭПА +0,5 м.ч. ПМС-10	1,32	8,44
ЭД-20:ПЭПА +0,5 м.ч. ПМС-400	5,70	9,70
ЭД-20:ПЭПА +0,5 м.ч. СКТН	5,07	9,50
ЭД-20:ПЭПА +0,5 м.ч. Tridol	4,59	10,20

Ниже в качестве примера приведены сопоставительные ряды влияния добавок (0,5 масс.ч) на величину работы адгезии, полярной составляющей свободной поверхностной энергии и адгезионной прочности:

к стали (в скобках указаны значения этих величин):

W_a (мДж/м²): Амирол М (57,2) < ПМС-10 (72,1) < АБС (72,6) < Tridol (73,0) < АМА(74,1) < СКТН (75,9) < ПМС-400 (77,2);

σ^p_s (мДж/л): Амирол М (9,7) < ПМС-10 (23,7) < АБС (24,0) < Tridol (25,0) < АМА(25,0) < ПМС-400 (27,9) = СКТН(30,5);

$\sigma_{отр}$ (МПа): Амирол М (6,2) < АБС (6,8) < ЭД-20 (7,2) < ПМС-10 (8,4) < СКТН (9,5) < ПМС-400 (9,7) < АМА (9,8) < Tridol (10,2);

к стеклу:

W_a (мДж/м²): Амирол М (68,9) < ПМС-10 (85,6) < АБС (86,1) < Tridol (86,6) < АМА (87,5) < СКТН (89,9) < ПМС-400 (91,2);

$\sigma_{отр}$ (МПа): ПМС-10 (1,32) < АМА (2,29) < Амирол М (3,08) < Tridol (4,59) < СКТН (5,07) < ПМС-400 (5,7) < АБС (6,43).

Из приведенных данных видно, что рассчитанные значения работы адгезии к стали и полярные составляющие свободной поверхностной энергии отвержденных модифицированных композиций хорошо коррелируют с экспериментальными значениями адгезионной прочности к стали.

При сопоставлении W_a с механической прочностью адгезионного соединения для алюмоборсиликатного стекла ви-

дно, что между $\sigma_{отр}$ для композиций модифицированных кремнийорганическими добавками (СКТН, ПМС-400, ПМС-10), а также неионогенными ПАВ (Tridol, Амирол М) наблюдается четкая корреляция с расчетной W_a . Для ионогенных ПАВ АБС и АМА корреляция между $\sigma_{отр}$ и W_a для стекла не наблюдается, т. к. например для АБС наблюдается максимальная величина адгезионной прочности к стеклу, в то время как W_a имеет низкие значения.

Выводы

Таким образом, установлено, что при модификации малыми добавками кремнийорганических соединений (СКТН, ПМС-400) и анионоактивным ПАВ (АБС) адгезионная прочность эпоксисиликоновых композиций к алюмоборсиликатному стеклу возрастает в 2,5 раза, а при введении катионоактивного ПАВ (АМА) – к стали в 1,4 раза.

Показано, что критериями выбора исследованных модифицирующих добавок для регулирования адгезионной прочности в системе “Ст 3-эпоксиполимер” могут служить такие поверхностно-энергетические характеристики, как термодинамическая работа адгезии W_a и полярная составляющая свободной поверхностной энергии σ^p_s , отнесенные к отвержденному эпоксиполимеру.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер–волокно / Ю.А Горбаткина. – М.:Химия, 1987. – 192 с.
2. Использование кремнийорганических соединений в качестве модификаторов эпоксидных композиций / А. А Ефремов, А.

- И Загидуллин, М. В. Колпакова и др. // Клеи. Герметики. Технологии. –2008. – № 4. – С. 12-17.
3. Веселовский Р. А. Регулирование свойств клеев с помощью поверхностно-активных веществ [Текст]: научное издание / Р. А. Веселовский – К.: Полимеры-80, 1980. – С. 121-129.
 4. Berger E. J. A method of determining the surface acidity of polymeric and metallic materials and its application to lap shear adhesion // J. Adhesion Sci. Technol. -1990.-V. 4, №5.-P. 373-391.
 5. Применение кислотно-основного подхода к объяснению адгезионных свойств модифицированных каучуковых покрытий / И.А. Старостина, О.В. Стоянов, Н.В. Махрова и др. // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011.– №11 – С. 19-22.
 6. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов: учебное пособие. МГУ им. М.В. Ломоносова / Ю.Г. Богданова.– М., 2010. – 68 с.
 7. А.с. 855443 СССР, МПК: G 01 N 19/04. Образец для определения адгезионной прочности и способ его изготовления. / Куперман В.А., Авраменко В.Л., Федосюк М.И. (СССР) – 2790891/; заявлено 05.07.1979; опубл. 15.08.1981, Бюл. 30. – С. 3.
 8. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. – М. : Химия, 1977. – 304 с.
 9. Попов Ю.В. Адгезионно-прочностные характеристики вибропоглощающих полимерных эпоксиуретановых материалов / Ю.В. Попов, А.В. Скрипинец, Р.А. Быков, Е.С. Барабаш // Материалы X Международной научно-технической интернет-конференция «Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве». ХНАГХ, Харьков 25 ноября – 25 декабря. 2011 г. – С. 59 - 60.

УДК 691.34

Чугуєнко С.А.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛИВУ МОДИФІКУЮЧИХ ДОБАВОК ДО БІТУМУ НА МОРОЗОСТІЙКІСТЬ АСФАЛЬТОБЕТОНІВ

Вступ. Руйнування та деформації на асфальтобетонних покриттях автомобільних доріг України значно знижують безпеку та комфорт пересування пасажирів та вантажів по території країни. Найбільша кількість руйнувань у вигляді ямковості виникає у зимово-весняний період року. Це пов'язано з кліматичними особливостями: великою кількістю переходів температури покриття через 0 °С у цей період часу. Проте до останнього часу в якості нормованого показника властивостей асфальтобетону для оцінки довговічності використовували коефіцієнт довготривалої водостійкості. Але цей показник не дозволяє врахувати вплив від'ємних температур та перехід температури через 0 °С. У зв'язку з цим на кафедрі будівництва та експлуатації автомобільних доріг ХНАДУ

розроблено метод визначення морозостійкості асфальтобетонів, який викладено в [1, 2].

Аналіз публікацій. Поширеною практикою підвищення тривалої водостійкості асфальтобетонів є введення різних добавок до бітумів, що використовуються для приготування асфальтобетонних сумішей. Дослідженнями встановлено, що застосування поверхнево-активних речовин (ПАР), полімерів, латексів, синтетичних восків, природних бітумів та інших добавок для модифікації нафтових дорожніх бітумів позитивно позначається на підвищенні показника зчеплення модифікованого бітуму з мінеральною поверхнею і, відповідно, тривалої водостійкості асфальтобетонів [3, 4]. Проте, до сьогодні вплив вказаних модифікаторів на морозостійкість асфальтобетонів залишається не-