

УДК 691.175.643'42'5: 625. 7/8

**Т.В. ШЕЙНА**кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов  
Самарский государственный архитектурно-строительный университет**Е.Н. КУЛЕШОВА**магистрант кафедры строительных материалов  
Самарский государственный архитектурно-строительный университет**ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ  
В ДОРОЖНОЙ ОТРАСЛИ**

THE FUTURE OF THE USE OF EPOXY RESINS IN THE ROAD SECTOR

*Интенсивность движения на дорогах непрерывно и неконтролируемо возрастает, что вызывает необходимость строить дороги из принципиально новых материалов в расчете на весьма отдаленную перспективу. Альтернативой современным асфальто- и цементобетонам является эпоксипластбетон, который превосходит их по эксплуатационным показателям и долговечности. Однако широкому применению его в дорожной отрасли препятствует высокая стоимость органического вяжущего, что ведет к необходимости изучения отходов полимерной и нефтеперерабатывающей промышленности. Установлена возможность получения эпоксипластбетона на основе двухкомпонентного эпоксидного праймера – отхода предприятия «Новатэк-полимер» и шламов нефтепереработки Сызранского и Куйбышевского заводов. Разработанные составы рекомендованы для оснований и покрытий аэродромов и автомобильных дорог I, II технических категорий во всех дорожно-климатических зонах.*

**Ключевые слова:** эпоксипластбетон, отход эпоксидной смолы, шламы нефтепереработки, аэродром, автомобильная дорога.

Эпоксидные смолы и эпоксикомпозиты на их основе имеют весьма ценные качества: хорошую адгезию почти ко всем материалам – металлам, фарфору, керамике, стеклу, пластмассам, дереву и др; малую усадку (0,3...2 %), так как отверждаются без выделения побочных продуктов; химическую инертность, что позволяет вводить самые разнообразные наполнители и пигменты; высокую химическую стойкость к щелочам, большинству минеральных кислот, растворителям, маслам и нефтепродуктам; при отверждении не выделяют вредных веществ, а в отвержденном состоянии не имеют запаха; широкий диапазон жизнеспособности – от нескольких минут до года; разнообразные по консистенции – от жидких (водных растворов и дисперсий), низковязких, вязких, высоковязких, низкоплавких до твердых; наличие реакционно-способных эпокси- и гидроксидных групп позволяет использовать любые катализаторы отверждения и сшивающие агенты, при этом

*Traffic on the road is increasing constantly and uncontrollably, that makes necessary to build roads from fundamentally new materials. An alternative to modern asphalt- and cement concretes is epoxy polymer concrete surpassing them in performance figures and durability. However, high cost of organic binder limits its wide application in the road sector, and it leads to the necessity of studying of plastics and petroleum industries waste. The possibility of obtaining of epoxy polymer concrete is based on bicomponent epoxy primer – waste of the enterprise «Novatek-Polymer» and sludges of Syzran and Kuibyshev refineries oil. The developed compositions are recommended for foundations and airfields pavements and roads of Ist, IInd technical categories for all road-climatic zones.*

**Key words:** epoxy polymer concrete, waste of epoxy resin, refinery sludges, airfield, road.

процесс отверждения может протекать с образованием гетеро- и гомополимерных фрагментов; широкий температурный диапазон эксплуатации от -270 до +300 °С; жесткость – от высокопрочных, превосходящих по ряду прочностных показателей любые металлы до резиноподобных. В зависимости от исходных компонентов эпоксидные смолы могут отверждаться в холодном и горячем состояниях при температурах от -10 до +200 °С, а также твердеть в условиях высокой влажности и даже в морской воде. Таким образом, эпоксидные смолы и композиты на их основе обладают весьма ценным комплексом технологических и эксплуатационных характеристик, каких не имеет ни одна группа высокомолекулярных соединений.

В связи с этим эпоксидные смолы находят самое широкое применение в стройиндустрии. На их основе готовят ламинирующие покрытия – проникающие импрегнированные жидкости; пропиточные составы для упрочнения и обеспыливания цементобетон-

ных полов; для нанесения на волокна стекломатов, стеклотканей или ровнинга с получением препрегов; самонивелирующие смеси для промышленных полов. Из них получают порошковые композиции для напыления и прессования литейных моделей; клеи горячего и холодного отверждения с различными наполнителями и без них; пленочные покрытия – эмали горячей и воздушной сушки, водно-дисперсионные грунт-эмали, порошковые краски без растворителей; защитные составы цементобетонных и металлических конструкций. Они входят в составы обмазочных компаундов, мастик и герметиков для заделки деформационных швов; ремонтных смесей, позволяющих проводить работы без остановки производства; заливочных композиций; конструктивных стеклопластиков и дорожных пластбетонов.

В настоящее время существует около 150 различных типов эпоксидных смол и не менее 1200 отвердителей (мономерных, олигомерных и полимерных соединений различных классов).

Среди множества эпоксидных смол можно выделить традиционную или классическую группу, наиболее важными представителями которой являются эпоксидно-диановые смолы, доля которых составляет 90...92 % от всего объема применяемых в мире эпоксидов. В сравнительно небольших масштабах (8...10 %) выпускаются эпоксисмолы на основе ди- и полифенолов, ароматических моно- и диаминов, циклоалифатических и алифатических диолефинов, содержащие галогены и олигоуретаны.

С совершенствованием технологий возрастает потребность строительной промышленности в современных материалах из эпоксидных смол с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Методы улучшения физико-механических свойств довольно многообразны: от применения нового оборудования в технологических процессах изготовления полимерных композиций до синтеза новых полимеров. Наиболее экономичный и доступный метод – это модификация (химическая, физико-химическая, физическая) уже существующих эпоксидных смол. На основании вышесказанного можно говорить о появлении второго поколения эпоксиполимеров – модифицированные эпоксидные смолы.

*Химическую модификацию* проводят либо превращением уже синтезированных макромолекул эпоксидных смол или отвердителей введением в систему реакционных добавок (активные разбавители и растворители), вступающих в химическую реакцию с молекулярной сеткой, либо, на стадии синтеза по-

лимера, изменяя химическое строение и состав олигомера. Это позволяет увеличить длину молекулярной цепи, варьировать строение межузловых участков отвердителей системы, модифицировать концевые группы молекул олигомера, меняя тем самым макроскопические свойства эпоксидов.

В качестве активных разбавителей применяют каменноугольные смолы, дегти, пеки, битумы, кубовые остатки ректификации сырого бензола, сланцевые масла.

Представителями химически активных разбавителей с эффектом эластификации являются низковязкие (0,03...0,01 Па·с) алифатические диэпоксиды D.E.R. 732 и D.E.R. 736, EPODIL® 748 или монофункциональные эпоксидные соединения, такие как глицидиловый эфир с длиной цепи  $C_{12}$ – $C_{14}$  (NPEK, NPEK, NPEKL, NPEKT), глицидиловый эфир бутила (NPEK), а также крезилглицидиловый эфир (КГЭ) и 2-этилгексилглицидиловый эфир.

*К физико-химическим методам модификации* относятся: введение твердых нерастворимых активных или неактивных наполнителей, поверхностно-активных веществ (ПАВ), инертных пластификаторов и разбавителей, стабилизаторов, легирующих добавок.

Активные наполнители (сажа) образуют прочные негидролизующие химические связи с эпоксидным полимером, приводящие к повышению механической прочности и жесткости, химической стойкости, тепло- и водостойкости, а неактивные (мел, каолин) используются преимущественно с целью сокращения расхода вяжущего.

ПАВ способствуют увеличению контакта между наполнителем и матрицей, обеспечивают наиболее полное смачивание поверхности наполнителя полимером и образование на поверхности наполнителя слоев полимера, способных значительно деформироваться без разрушения. Наибольшее применение находят силановые поверхностно-активные вещества, к которым относятся аминопропилтриэтоксисилан, винилбензилсилан, этилтриметоксисилан и др.

В качестве инертных разбавителей эпоксидных полимеров применяют фенольные смолы как резольного, так и новолачного типов, используемые в смеси с полифункциональными аминами, что дает возможность получать составы холодного отверждения при значительном ослаблении экзотермического эффекта.

Пластификация может быть молекулярной, механизм которой сводится к преобразованию

свойств системы на молекулярном уровне и структурной, при которой изменение механических свойств полимера происходит на уровне надмолекулярных образований полимера. Основными задачами пластификации являются: облегчение условий переработки эпоксидных полимеров; перевод полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние с целью резкого повышения его деформационной способности; снижение температуры релаксационных переходов полимеров для уменьшения напряжений, возникающих при деформации, с целью предупреждения хрупкого разрушения; повышение ударной прочности полимеров.

К числу важнейших пластификаторов эпоксидных смол относятся эфиры ароматических и алифатических карбоновых кислот, эфиры гликолей и фосфорной кислоты, полиэфиры, эпоксидированные соединения [1].

Одним из перспективных и эффективных способов эластификации эпоксидных полимеров является модификация их жидкими каучуками (NPER: ММ = 450-500,  $\eta_{25\text{ }^\circ\text{C}} = 250\text{-}400$  Па·с), представляющими собой карбоксилированные сополимеры олигобутилена с акрилонитрилом [2]. Отличительной особенностью модифицированных полимеров является меньшая, чем у исходных материалов, чувствительность к содержанию отвердителя, высокая стойкость к действию динамических нагрузок и температурных перепадов, повышенная стойкость к абразивному износу и ощутимому росту показателя ударного сдвига. Эффект упрочнения и повышения ударной прочности эпоксидных полимеров каучуками объясняется наличием нескольких механизмов: иницированием каучуком микротрещин (крейзообразование) в полимере, сдвиговой текучестью, перераспределением и релаксацией напряжений и др.

Сущность легирования заключается в усилении межглобулярных зон в результате введения малых количеств нерастворимых в олигомере добавок (от 0,1 до 5 %), приводящих к повышению подвижности формирующихся полимерных цепей системы вследствие уменьшения ее вязкости, что способствует увеличению плотности сшивки и молекулярной упаковки пространственной сетки. В отвержденном полимере они присутствуют в виде дисперсионных включений, снижающих напряжения и препятствующих росту микротрещин, что увеличивает энергию разрушения и соответственно прочность композиций. В качестве легирующих добавок часто используются органические пигменты (желтый светопрочный

5GX-T, красный TONER C, фталоцианиновый голубой BGS и т. д.) и красители.

Причина термостарения эпоксидных материалов при их эксплуатации в условиях повышенных температур связана с радикальными реакциями окисления. Продуктами деструкции являются оксид углерода, метан, формальдегид, акролеин, ацетальдегид, а также незначительные количества этана, этилена, пропана, пропилена и др. Для повышения устойчивости эпоксидных систем к действию кислорода вводят антиоксиданты (антиокислители): ингибиторы окисления, обрывающие цепи реакции окисления с образованием малоактивных радикалов (ароматические амины, фенолы, бисфенолы), и восстановители, реагирующие с гидроперекисными группами без образования свободных радикалов (органические сульфиды, селениды, жирноароматические фосфиты). Для защиты эпоксикомпозитов от действия света применяются светостабилизаторы, действие которых основано как на поглощении фотохимической активной компоненты солнечного света или на дезактивации возбужденных молекул, уже поглотивших квант света, так и на торможении темновых реакций, индуцированных светом. В качестве светостабилизаторов используют различные неорганические пигменты ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ), органические УФ-абсорберы (эфиры салициловой кислоты, производные бензотриазола, резорцина, бензимидазолы и др.), металлоорганические соединения.

Стойкость эпоксидных композитов к действию ионизирующего излучения повышается за счет введения антирадов. Наиболее эффективные антирады – различные ароматические соединения: углеводороды (нафталин, антрацен), амины, фенолы, тионафтолы, дифинилдисульфиды и др. Их действие основано на рассеивании в виде тепла энергии, поглощенной полимером, не претерпевая при этом значительных изменений. Снижение горючести эпоксидных композитов достигается при использовании антипиренов, в качестве которых применяют галогенсодержащие ароматические амины и полиамины, производные трифосфонитрилхлорида и др.

Физическая модификация достигается следующими видами обработок: термической, лучевой (УФ- и ИК-излучения), вакуумно-компрессорной, периодическим деформированием (ультразвук и вибрация), в электрических и магнитных полях [3]. Они существенно влияют на молекулярную подвижность, структурную упорядоченность, скорость и глубину отверждения, что отражается на улучшении деформационно-прочностных и адгезион-

ных характеристик материалов, снижается уровень остаточных напряжений, увеличивается долговечность, к тому же значительно сокращается время отверждения.

Эпоксидные смолы, получаемые на основе винилокса и его аналогов (глицидиловые эфирыоацетали полиолов), являются эпоксидными смолами третьего поколения. Использование винилокса в качестве «носителя» эпоксидной группы открывает практически неограниченные возможности для направленного конструирования эпоксидных смол с заданными свойствами. Основными отличиями и преимуществами их являются: высокая чистота и индивидуальность (отсюда высокая стабильность свойств вулканизатов); отсутствие примесей легколетучих компонентов; низкая вязкость (отсюда высокая затекающая и пропитывающая способность, возможность нанесения тонких слоев и покрытий, что особенно важно при работе с миниатюрными изделиями и тонкими зазорами); повышенные прочность и эластичность вулканизатов, низкие внутренние напряжения при структурировании (новые смолы не только не нуждаются во введении в них разбавителей и пластификаторов, но и сами могут выполнять эти функции); устойчивость вулканизатов к многократному циклическому изменению температур (термоударам), отсутствие примесей ионов хлора и щелочных металлов (отсюда коррозионная пассивность); низкая токсичность (например, LD50 смолы ЭП-6 = 16 г/кг живого веса); Использование новых нетрадиционных видов сырья для их получения – виниловых эпоксифиров; принципиально новая технология их получения: высокоселективная, экологически чистая, безотходная, энерго- и ресурсосберегающая.

Расширение объемов дорожного строительства и возросшие требования к эксплуатационным характеристикам дорожных материалов открывают перспективу применения реактопластбетонам, которые отличаются высокими прочностными показателями и теплостойкостью (до 150 °С), стойкостью к агрессивным средам и способностью гасить амплитуду деформаций в условиях динамического нагружения. Однако широкому использованию терморезистивных смол препятствует их высокая стоимость. Экономия этих смол, а также стремление снизить стоимость работ приводят к необходимости изучения полимерных отходов промышленности.

На первом этапе исследований необходимо было установить принципиальную возможность ис-

пользования отхода ООО «Новатэк-Полимер» – двухкомпонентного эпоксидного праймера Covalence (Raychem) S-PRIMERKIT в составах эпонпластбетона, а также технологические параметры. Для решения этих вопросов в лабораторных условиях были приготовлены смеси эпонпластбетона с гранулометрическим составом аналогичным мелкозернистому асфальтобетону типа А, Б и В (рис. 1). Образцы-балочки размером 4x4x16 см формовались «вручную» – штыкованием, а образцы-цилиндры диаметром 71,4 мм опрессовывались по асфальтобетонной технологии.

Результаты исследований показали, что прочность при +20 °С эпонпластбетона, приготовленного на отходе, составляет практически 58,4 МПа и равносильна цементобетонам марки 600. Однако такую прочность возможно получить при формовке образцов-цилиндров по асфальтобетонной технологии. Прочность образцов-балочек, отформованных «вручную» существенно ниже и составляет 11,1 МПа. Эти эпонпластбетоны можно рекомендовать в основание дорог I–V категорий, а для их уплотнения достаточно лишь контактного давления, т.е. использования средств малой механизации – легких катков (рис. 2, 3).

Относительно высокая вязкость эпоксидной смолы и отвердителя, при реализации холодной технологии (без подогрева), не позволяет получать более однородную массу, так как в процессе перемешивания происходит аглютирование высокодисперсной составляющей минеральной части пластбетона, а крупный наполнитель не «прокрашивается».

Дискретное смачивание поверхности минеральных компонентов полимером заведомо приведет к снижению когезионных связей и к появлению дефектов в виде пор и трещин, что в дальнейшем повлияет на гидроизоляционные свойства и к выкрашиванию щебня с поверхности покрытия.

При постановке эксперимента преследовалась цель не только подобрать составы эпонпластбетона с широким диапазоном прочностных показателей с целью применения их в различных слоях дорожной одежды, но и отработать технологические параметры (получить более однородные смеси), а бетоны – с высокими гидроизоляционными свойствами.

С целью улучшения смачивания поверхности минеральных компонентов методом технологических проб была проведена адсорбционная модификация минеральных компонентов эпонпластбе-

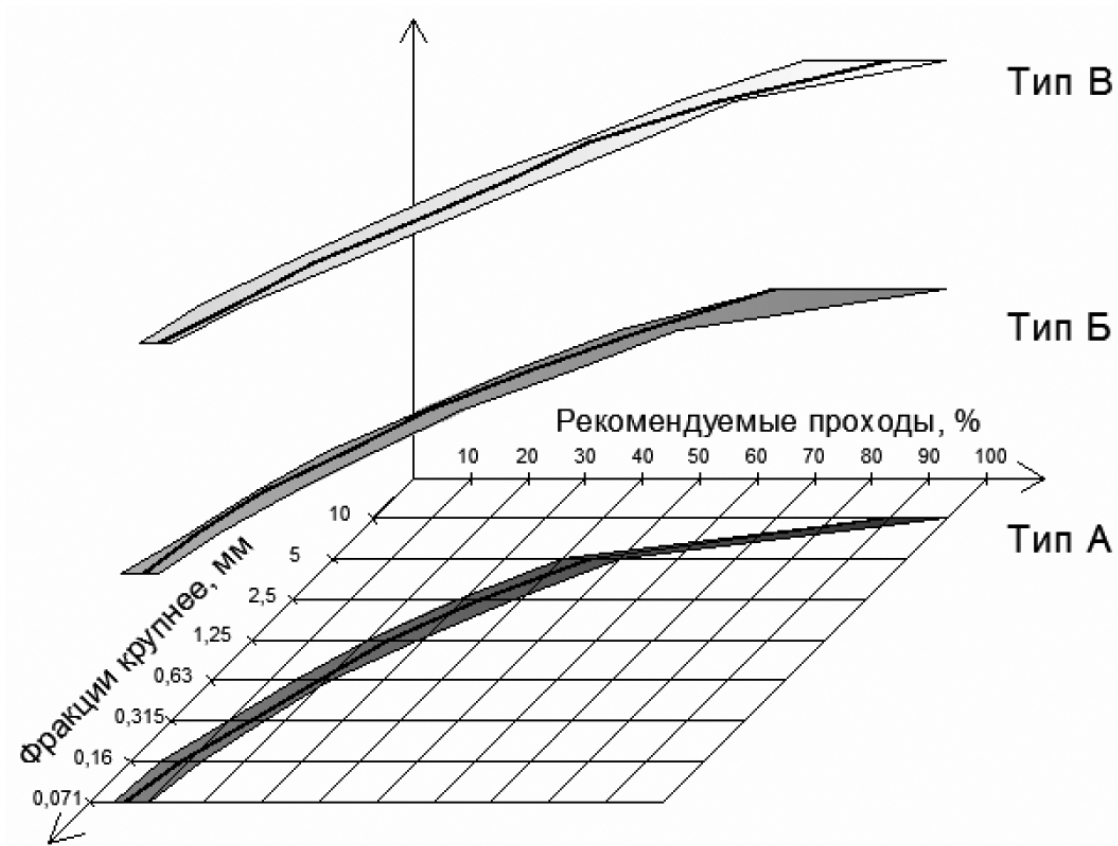


Рис. 1. Гранулометрический состав минеральной части эпонпластбетона

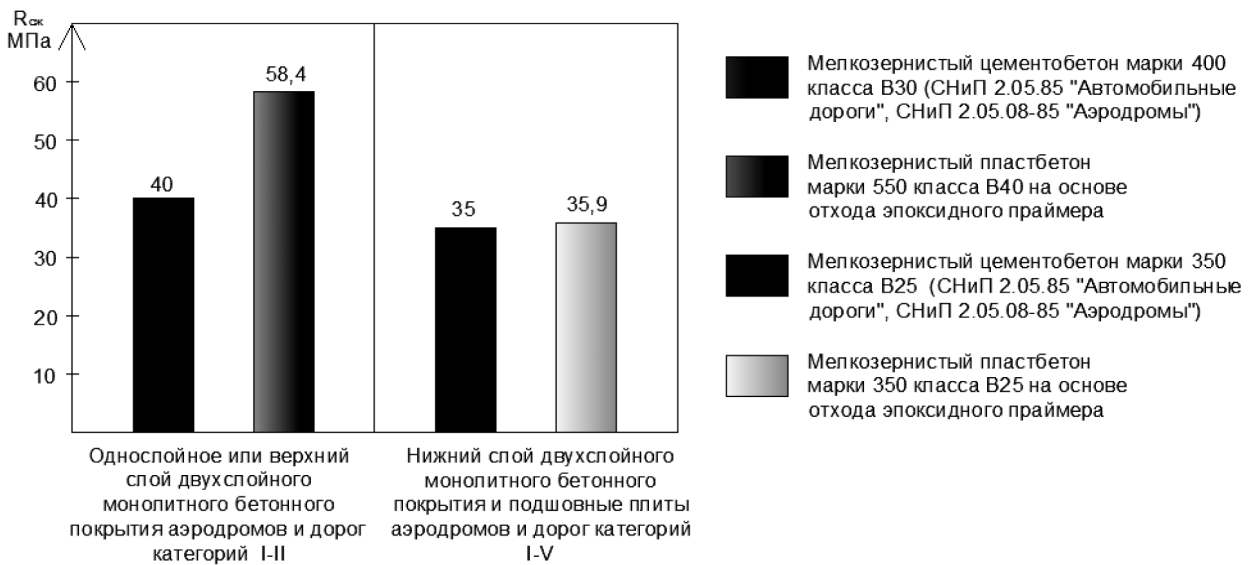


Рис. 2. Предел прочности при сжатии (20 °С) мелкозернистых цементобетонов и эпонпластбетонов

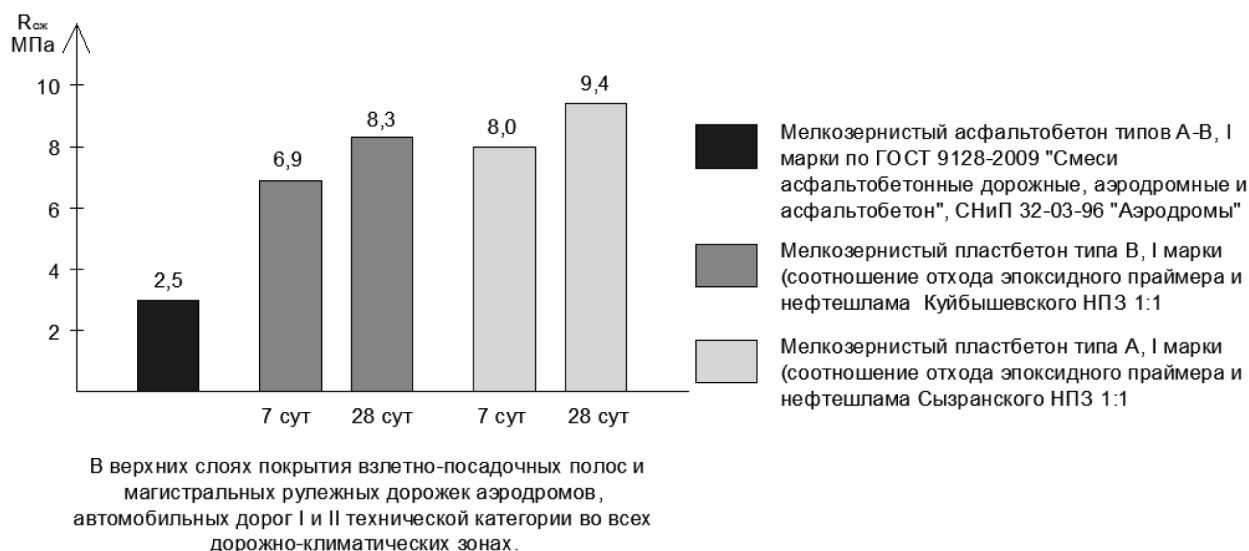


Рис. 3. Предел прочности при сжатии (20 °С) мелкозернистого асфальтобетона и эпонпластбетон

тона нефтешламами Сызранского и Куйбышевского НПЗ. Структурные исследования последних лет доказали, что механические свойства пластбетон на основе эпоксидных смол хотя и зависят от их молекулярного строения, но также передаются через надмолекулярную структуру.

При наличии частиц оксидов кремния, алюминия и железа нано-соразмерности и химического сродства органической составляющей нефтешламов правомерно ожидать их активного влияния на морфологию эпоксидной матрицы, границу раздела фаз и, как следствие, физико-механические свойства эпонпластбетона. С поверхностной обработкой образуется покров как из слабодиссоциированных групп (SiOH), так и амфотерных (FeOH, AlOH), которые обладают различной адсорбционной способностью и каталитической активностью. Из литературных источников известно, что оксиды металлов (3 %) образуют нерастворимый полимер, что снижает проницаемость покрытий, повышая их стойкость к действию воды и агрессивных сред. При взаимодействии оксида алюминия с эпоксидной смолой происходит растворение алюминия, который вступает в реакцию с эпоксидными группами с образованием нерастворимых связей C-O-Al. Результаты исследований показали, что эпонпластбетоны, модифицированные нефтешламами, набирают прочность даже в воде.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Барштейн, Р.С. Пластификаторы для полимеров [Текст] / Р.С. Барштейн, В.И. Кириллович, Ю.Е. Носовский. – М. : Химия, 1982. – 198 с.
- Зайцев, Ю.С. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции [Текст] / Ю.С. Зайцев, Ю.С. Кочергин, М.К. Пактер, Р.В. Кучер // Отд-ние физикохимии и технологии горючих ископаемых Ин-та физ. химии им. Л.В. Писаржевского. – Киев : Наук. думка, 1990. – 200 с.
- Кестельман, В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов [Текст] / В.Н. Кестельман. – М. : Химия, 1980. – 224 с.

© Шеина Т.В., Кулешова Е.Н., 2011