

## **ВЛИЯНИЕ ФУРФУРОЛА НА ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

**Гара А.А., Ляшенко Т.В., Шарыгин В.Н.** (Одесская государственная академия строительства и архитектуры), **Шаршунов А.Б.** (Институт гидротехники и мелиорации Украинской академии аграрных наук, Киев)

Анализируются данные о тепловыделении композиций на эпокси-каучуковой смоле «Макро» при разных дозировках добавочного модификатора – фурфурола. Рассматриваются не наполненные системы и композиции с двумя видами наполнителя.

**Введение.** Полимерные композиции на основе эпоксидных смол – эффективные материалы для защиты и ремонта бетонных конструкций, в том числе в мелиоративном строительстве. Совмещение эпоксидных смол (особенно актуальное при их дефиците) с другими олигомерами и наполнителями позволяет снижать стоимость и улучшать технологические и эксплуатационные свойства таких материалов. В частности, вероятность проявления внутренних напряжений в затвердевших композитах может быть уменьшена за счет понижения температуры экзотермического разогрева [1].

В Украине производится и применяется на разных строительных объектах пластифицированная каучуком смола «Макро» (на основе ЭД-20, по патенту Украины №112268). Исследования эксплуатационных свойств полимеррастворов на этой смоле [2, 3] показали целесообразность дополнительной модификации – за счет введения фурфурола и цеолита (патент Украины №5408). Однако, причины и условия их положительного влияния на структуру модифицированных эпоксидных композиций (выявленного по характеристикам адсорбции, стойкости и др. критериям качества) не достаточно исследованы.

Прояснению этих обстоятельств должна способствовать информация о тепловыделении при формировании структуры таких композиций в ходе реакции полимеризации, позволяющая оценить интенсивность процессов структурообразования по кинетике тепловыделения, а также возможности использования экзотермического эффекта для ремонтных технологий.

**Условия и результаты эксперимента.** В эксперименте с помощью жидкостного калориметра-интегратора определялось



суммарное количество теплоты  $Q$  (кДж/кг), выделяемое при твердении девяти композиций, приведенных в табл. 1. Уровни дозировок фурфурола ( $\Phi\%$ ) и удельная поверхность наполнителей ( $S=300 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), диабаз (Д) и цеолита (Ц), выбраны в соответствии с условиями базового эксперимента, в котором для широкого диапазона составов модифицированных полимеррастворов определялись эксплуатационные свойства [4].

Таблица 1. Составы композиций

Связующее	Наполнитель (массовые части на 100 м.ч. смолы)		
	0	100 Д	70 Д + 30 Ц
Макро	0	100 Д	70 Д + 30 Ц
Макро + 7% $\Phi$	0	100 Д	70 Д + 30 Ц
Макро + 12% $\Phi$	0	100 Д	70 Д + 30 Ц

На рис. 1 показаны полученные в эксперименте кривые тепловыделения при твердении смолы «Макро» и композиции с диабазовым наполнителем. Там же показаны скорости тепловыделения (кДж/(кг·мин)) в первые 20 минут, описанные рациональными функциями вида  $f(t) = a \cdot t / (b + c \cdot t + d \cdot t^2)$ , в частности, моделями (1-2) для чистой смолы и наполненной композиции соответственно.

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{1.31t}{0.24 - 0.42t + 0.39t^2}, \quad \frac{dQ}{dt} = \frac{1.03t}{0.32 - 0.44t + 0.45t^2} \quad (1-2)$$

Характер кривых на рис. 1 подобен характеру кривых твердения полимербетонов [5] и типичных термокинетических кривых для быстропротекающих процессов гидратации [6]. Естественно, из-за введения каучука тепловыделение смолы «Макро» меньше, чем у базовой смолы ЭД-20 [5].

При введении минерального наполнителя количество выделенного тепла снижается (прежде всего в силу замещения части смолы поглощающими тепло зернами диабаза). При этом падает скорость тепловыделения: при соотношении наполнитель-смола по массе 1:1 максимальная скорость вдвое ниже, чем у «Макро» без наполнителя.

**Анализ влияния фурфурола.** Изменения в результатах при введении 7 и 12% фурфурола, а также при замене цеолитом 30% зерен диабаза показаны на рис. 2.

Во всех трех группах результатов (без наполнителя и 2 варианта наполнения) фурфурол увеличивает тепловыделение в первые 30 минут твердения, интенсифицирует начальную фазу



структурообразования. Это особенно заметно в не наполненных композициях (максимальная скорость тепловыделения при  $\Phi=7\%$  вдвое выше, чем у чистой «Макро»). В этот период выделяется большая часть тепла, а при  $\Phi = 12\%$  – практически всё тепло.

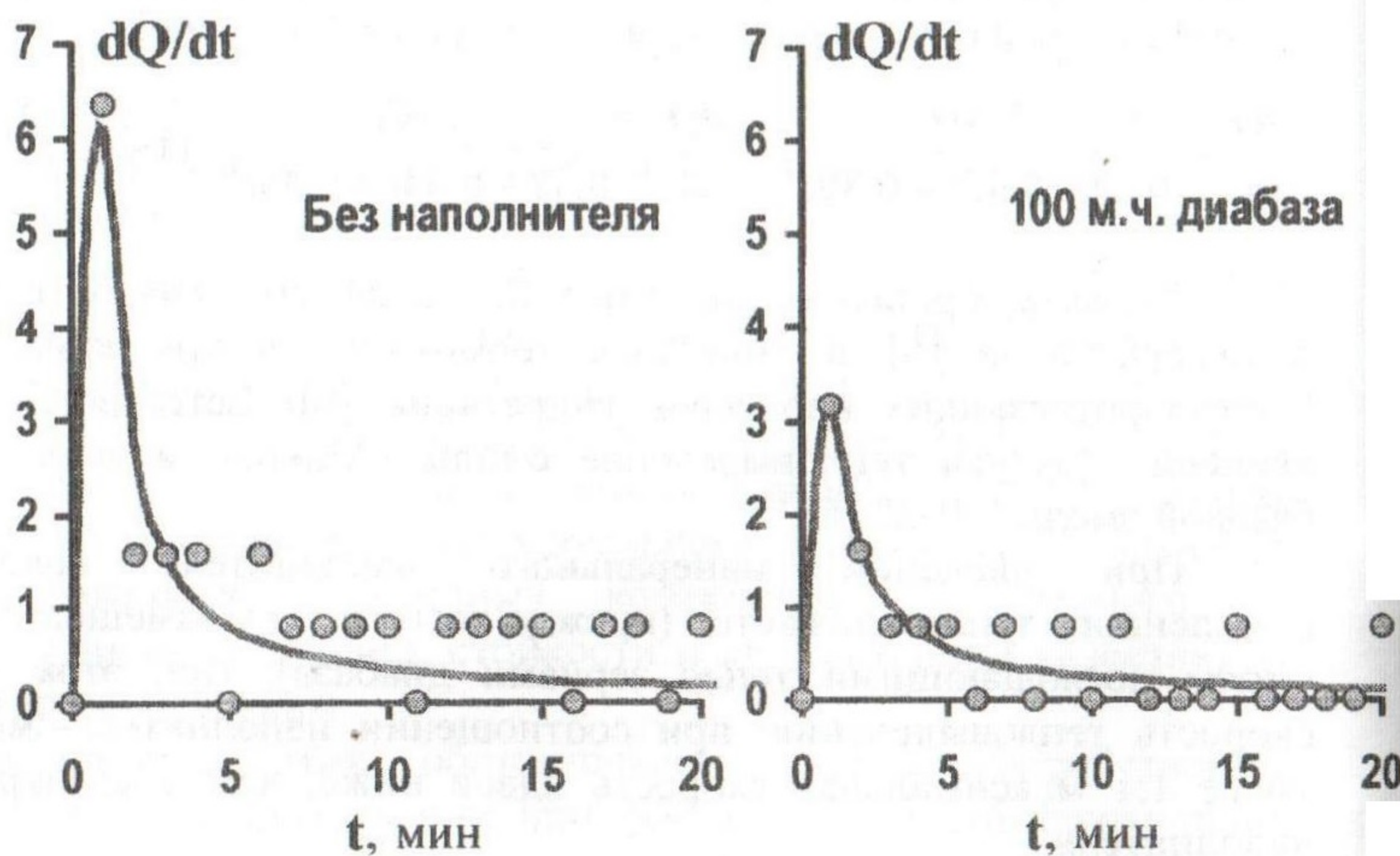
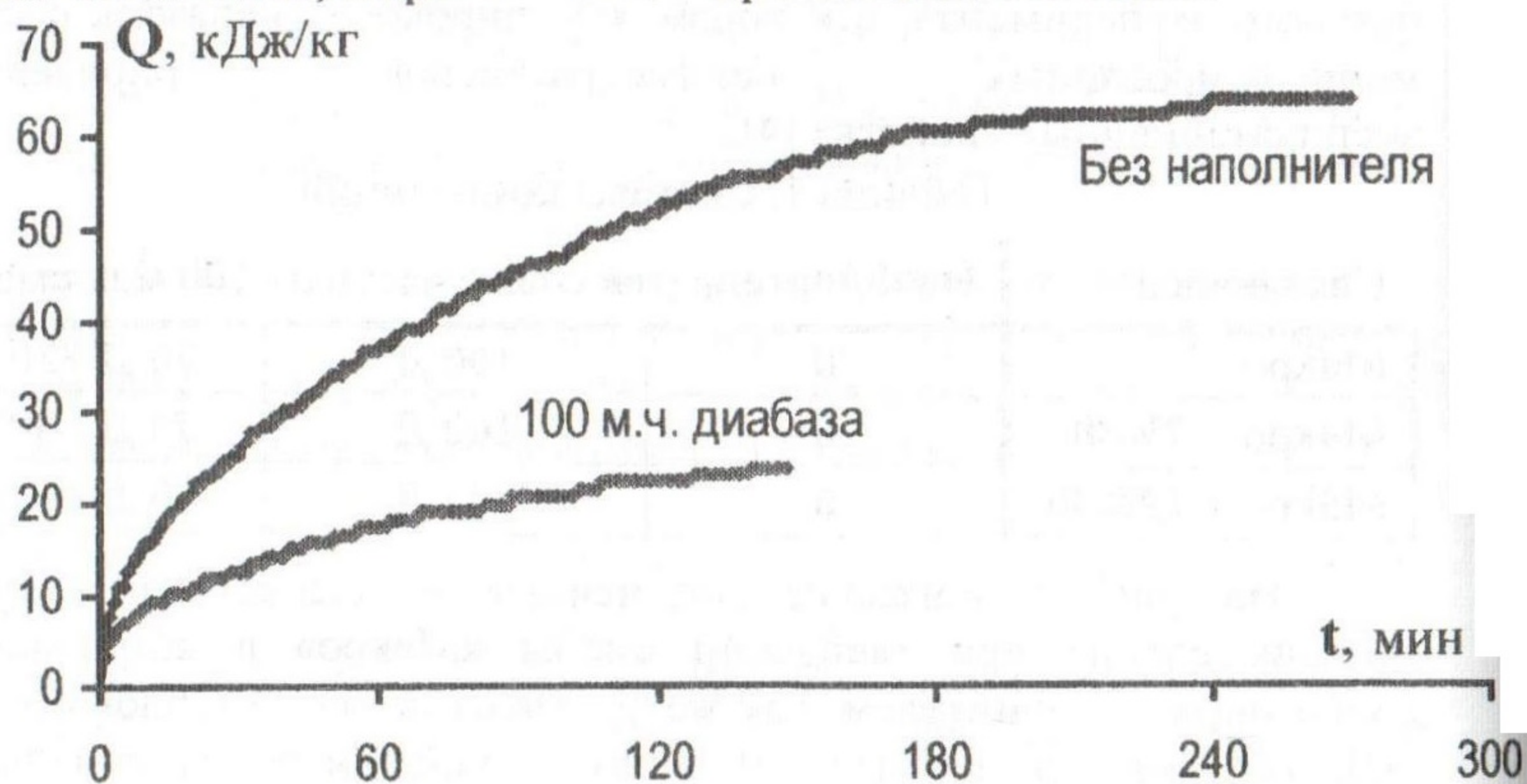


Рис. 1. Термокинетические кривые для эпокси-каучуковой смолы и наполненной композиции (точки – экспериментальные значения прироста  $Q$  за минуту)

В композициях без наполнителя максимум количества тепла  $Q$ ,



выделенного в течение 2 часов, соответствует дозировкам  $\Phi$  около 5%. В наполненных композициях введение фурфурола не имеет такого эффекта, что, возможно связано с ориентирующим действием поверхности наполнителя и изменением соотношения между компонентами эпоксидной системы в поверхностном слое [1, 7].

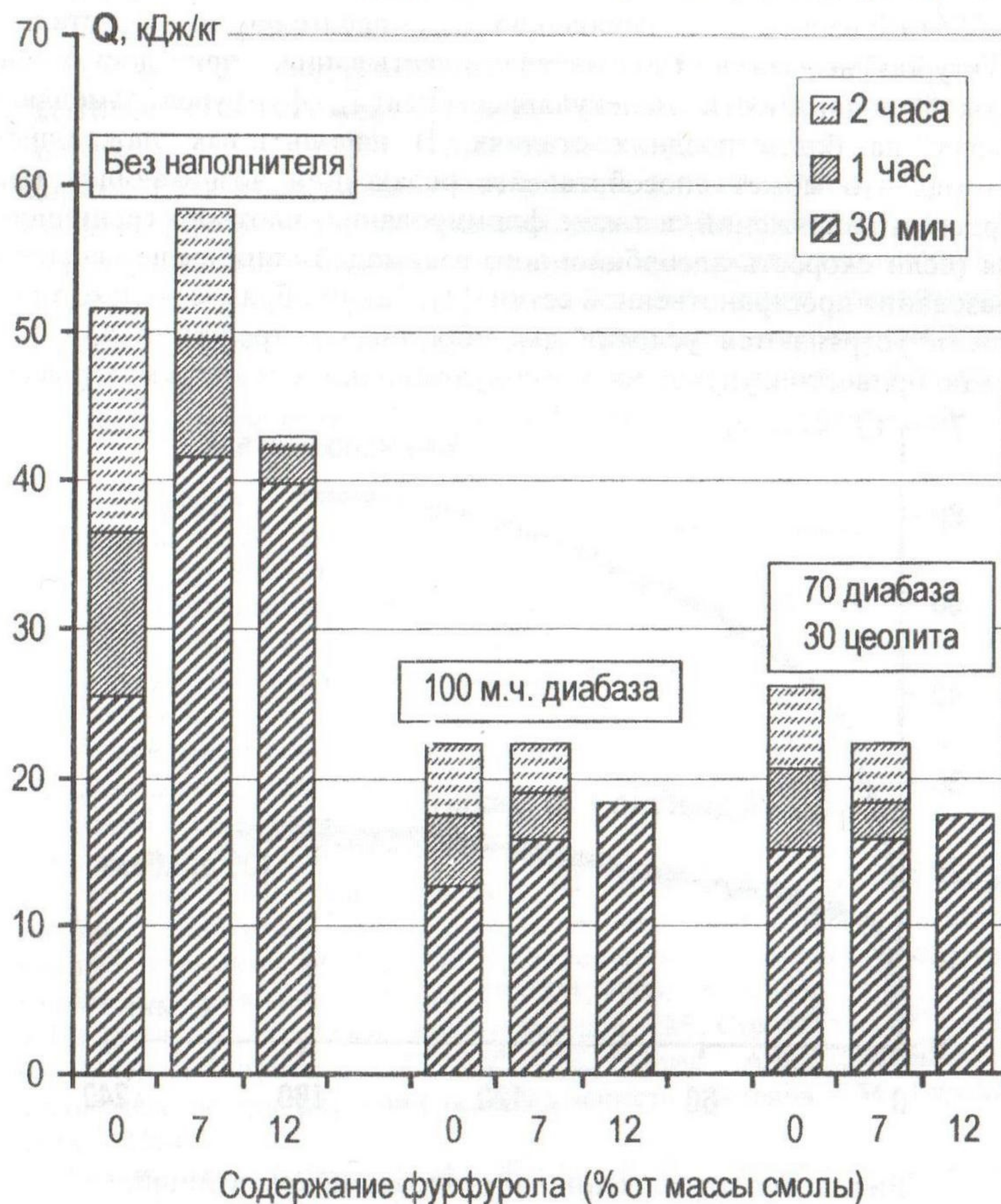


Рис. 2. Тепловыделение при твердении композиций на чистой смоле «Макро» и модифицированных фурфуролом

Введение наполнителей в каждое из трех связующих (с разным количеством фурфурола), естественно, приводит к уменьшению



тепловыделения. Если часть диабазы (30%) замещается цеолитом, имеющим принципиально иную кристалло-химическую структуру, то при отсутствии фурфурола уменьшение  $Q$  менее сильное. Введение фурфурола снимает различия между наполнителями по эффекту снижения тепловыделения.

Активизируя начальную предгелевую стадию структурообразования (до начала схватывания, при достаточно высокой подвижности молекулярных цепей), фурфурол замедляет процесс на более поздних стадиях. В наполненных эпоксидных системах это может способствовать релаксации возникающих при твердении напряжений, а также формированию плотного граничного слоя (если скорость адсорбционного взаимодействия выше скорости образования пространственной сетки) [1]. Таким образом до некоторой степени устраняются условия для образования трещин и пор, что должно привести к улучшению эксплуатационных свойств материала.

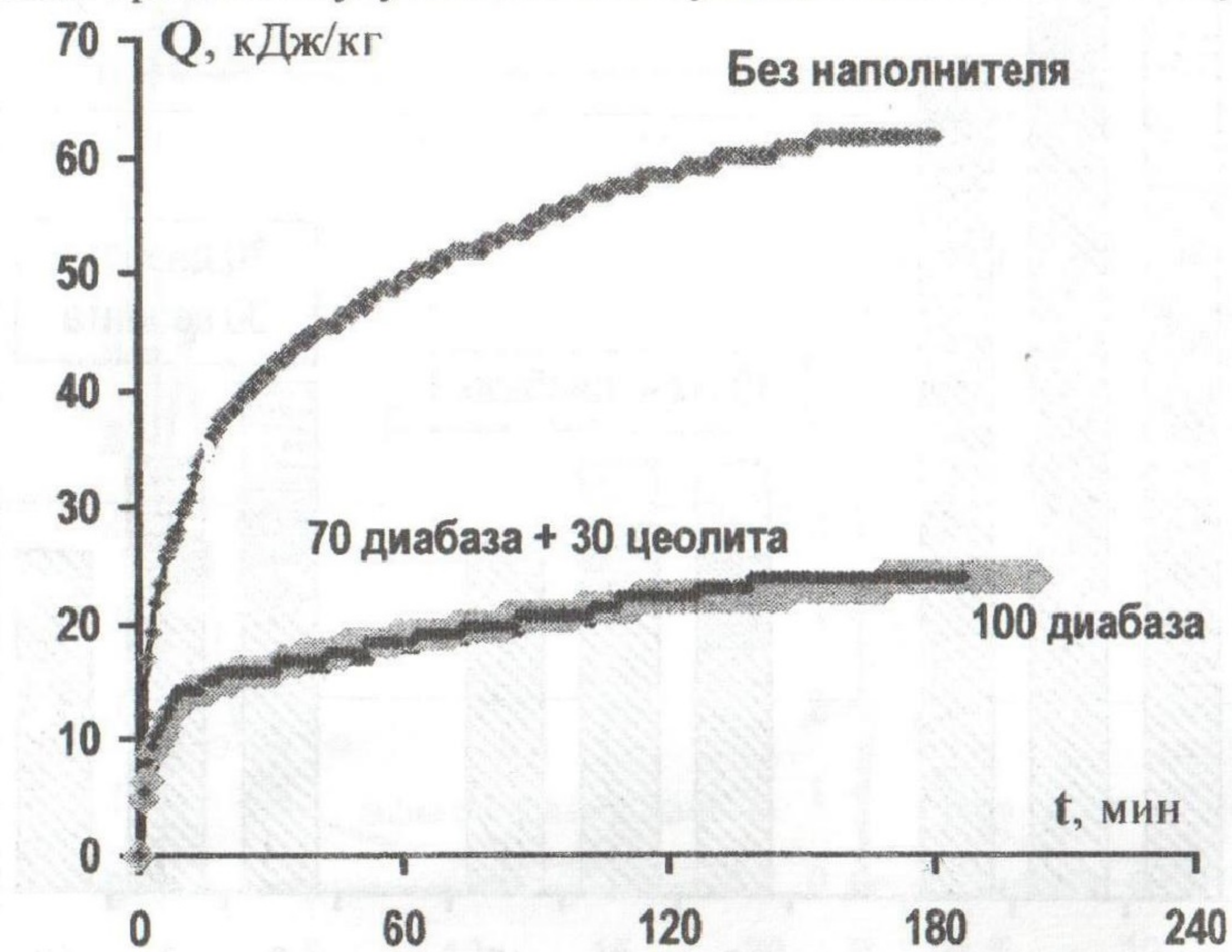


Рис. 3. Тепловыделение при твердении композиций, модифицированных 7% фурфурола

На рис. 3 представлены экспериментальные кривые тепловыделения для композиций при 7-процентной дозировке фурфурола. Графики показывают, в частности, что при твердении не наполненной системы «Макро + 7% Ф» уровень  $Q = 40$  (кДж/кг)



наблюдается через 25 мин – почти втрое быстрее, чем при твердении чистой «Макро» (рис. 1, 1 ч 10 мин); в наполненных системах уровень  $Q = 15$  достигается через 17 и 41 мин соответственно. Введение фурфурола удлиняет участок медленного угасания процесса. Замена части диабазы цеолитом дает практически такие же результаты.

**Заключение.** Дополнительная модификация фурфуролом композиций на модифицированной каучуком эпоксидной смоле, практически не снижая уровня тепловыделения, изменяет его кинетику, что должно способствовать снижению внутренних напряжений в затвердевших материалах, в частности, в защитных и ремонтных покрытиях. Возможность управления кинетикой твердения наполненных модифицированных систем при достаточном количестве выделяемого тепла позволяет использовать такие композиции в ремонтных технологиях послойно с твердеющим бетоном (патент Украины № 26905), улучшая при этом условия гидратации цемента и получая в зоне ремонта высококачественный монолитный композит.

### Литература

1. Соколова Ю.А., Готлиб Е.М. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве. – М.: Стройиздат, 1990. – 174 с.
2. Multi-criterion analysis of the influence of composition on the quality of modified epoxy resin polymer concrete / Lyashenko T.V., Voznesensky V.A., Novak V.I. et al. // Polymers in Concrete: Proc. 3 Southern African Conf. – Johannesburg, 1997. – P. 157-166.
3. Компьютерный поиск составов модифицированного эпоксидного композита для защиты элементов гидромелиоративных сооружений / Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Довгань А.Д., Шаршунов А.Б. // Вісник ОДАБА. – Одеса. – 2004. – Випуск №14. – С. 76-82.
4. Ляшенко Т.В., Гара Ан.А., Шаршунов А.Б. Анализ влияния многофракционного каркаса на прочность эпоксидных композиций, модифицированных фурфуролом // Современные строительные конструкции из металла и древесины. – Одесса, ОГАСА, 2006. – С. 34-41.
5. Патуроев В.В. Технология полимербетонов. – М.: Стройиздат, 1977. – 236 с.
6. Мчедлов-Петросян О.П., Ушеров-Маршак А.В., Урженко А.М. Тепловыделение при твердении вяжущих веществ и бетонов. – М.: Стройиздат, 1984. – 224 с.
7. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 214 с.