УДК 678:666.972

ПОЛИМЕРНОЕ ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ БЕТОННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Филиппова Л.С., Акимова А.С.

ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», Владимир, e-mail: fil.gasdertyu5@gmail.com

Представлены результаты экспериментальных исследований по получению полимерных композиционных покрытий на основе 100 мас. ч. метилметакрилата с добавлением пероксида метилэтилкетона в качестве инициатора реакции полимеризации и нафтената кобальта в качестве ускорителя реакции полимеризации. Для модификации полимерного связующего применялась кремнийорганическая жидкость ПФМС-4, представляющая собой смесь полиметилфенилсилоксанов, а наполнение связующего выполнялось молотым кварцем с размером частиц 50 мкм. Установлены интервалы введения компонентов, позволяющие получить максимальные степени полимеризации метилметакрилата, хорошую смачиваемость бетонной поверхности и поверхности частиц наполнителя и прочную адгезионную связь с ними, высокую прочность и низкое водопоглощение самого покрытия. В результате сравнения со сходным по составу и области применения полимерным композиционным материалом выявлены более высокие показатели по прочности при сжатии и отрыве, что обосновывает качество и конкурентоспособность получаемого защитного покрытия. Возможно применение представленной полимерной композиции для создания защитных покрытий на бетонных поверхностях промышленных и гражданских зданий и сооружений, использование при ремонтно-восстановительных работах, создании наливных полов и в качестве полимерного связующего для композиционных материалов и изделий различного назначения.

Ключевые слова: защитное покрытие, метилметакрилат, пероксид метилэтилкетона, нафтенат кобальта, молотый кварц, прочность на сжатие, прочность на отрыв, водопоглощение

POLYMER PROTECTIVE COATING FOR CONCRETE SURFACES

Filippova L.S., Akimova A.S.

Vladimir State University named after Alexander Grigorevich and Nikolay Grigorevich Stoletovs, Vladimir, e-mail: fil.gasdertyu5@gmail.com

The results of experimental studies on the production of polymer composite coatings based on 100 wt.h. methyl methacrylate with the addition of methyl ethyl ketone peroxide as an initiator of the polymerization reaction and cobalt naphthenate as an accelerator of the polymerization reaction are presented. Organosilicon liquid PFMS-4, which is a mixture of polymethylphenylsiloxanes, was used to modify the polymer binder, and the binder was filled with ground quartz with a particle size of 50 microns. The intervals of introduction of the components have been established, allowing to obtain the maximum degree of polymerization of methyl methacrylate, good wettability of the concrete surface and the surface of the filler particles and a strong adhesive bond with them, high strength and low water absorption of the coating itself. As a result of comparison with a polymer composite material similar in composition and application, higher indicators of compressive strength and separation were revealed, which justifies the quality and competitiveness of the resulting protective coating. It is possible to use the presented polymer composition to create protective coatings on concrete surfaces of industrial and civil buildings and structures, use in repair and restoration work, the creation of self-leveling floors and as a polymer binder for composite materials and products for various purposes.

Keywords: protective coating, methyl methacrylate, methyl ethyl ketone peroxide, cobalt naphthenate, ground quartz, compressive strength, tear strength, water absorption

В условиях современного развития химии и химических технологий огромное распространение и применение получили полимерные материалы и композиции на их основе, которые отличаются сочетанием легкости, прочности, низкого водопоглощения и низкой теплопроводности, сравнительно высокой стойкостью к агрессивным средам. Это связано с большим количеством полимеров промышленного применения, а также большими возможностями по сополимеризации разных полимеров и их модификации аддитивами, которые позволяют улучшить как технологические свойства композиции, способствующие эффективному производству материалов и изделий, так и существенно расширить или повысить эксплуатационные характеристики, позволяющие активно использовать материалы и изделия в различных отраслях [1–3]. Самыми многофункциональными аддитивами являются наполнители, которые не только модифицируют полимерные композиции, но и при достаточно высоком наполнении полимерные композиционные материалы, являющиеся одними из самых перспективных и эффективных материалов.

В зависимости от назначения получаемых материала и изделий в качестве полимерной матрицы подбирают один или несколько полимерных связующих,

определяют, какой наполнитель или наполнители надо использовать и какие добавки, среди которых стабилизаторы, пластификаторы, отвердители, антипирены и др., потребуется ввести дополнительно [4–6]. При этом на сегодняшний день наибольшими преимуществами обладают полимерные композиционные материалы на основе термореактивных полимеров и олигомеров с дисперсными и волокнистыми минеральными и углеродными наполнителями [7–9].

Одной из актуальных областей применения полимерных композиционных материалов является их использование в качестве защитных покрытий, предохраняющих элементы бетонных конструкций зданий и сооружений от воздействия неблагоприятных природных и техногенных факторов, в первую очередь от насыщения влагой [10–12]. К таким факторам можно отнести разрушение строительных материалов за счет замерзающей капиллярной влаги под действием отрицательных температур, воздействие кислотных дождей, ультрафиолетового излучения, атмосферного озона и т.д.

При разработке составов полимерных композиционных защитных покрытий необходимо учитывать, что большинство полимеров, выпускаемых на сегодняшний день химической промышленностью, недостаточно устойчивы к действию больвышевышеперечисленных шинства ИЗ факторов. В связи с этим, а также с учетом условий эксплуатации и применяемых нормативных требований на основе экспериментальных испытаний по определению основных характеристик подбирается количественный и качественный состав полимерной композиции.

Целью данной работы является исследование прочности и водопоглощения покрытий, получаемых на основе составов полимерных композиций с различным соотношением компонентов.

Материалы и методы исследования

В данной работе для разработки полимерного защитного покрытия для бетонных поверхностей в качестве основного связующего был использован метилметакрилат (ММА), представляющий собой метиловый эфир метакриловой кислоты, изготовленный по ГОСТ 20370-74. Выбор метилметакрилата связан с тем, что данный полимер позволяет получить защитную композицию, обладающую низкой вязкостью, хорошо смачивающую поверхности, в частности бетонные, а при отверждении обеспечивает полученному покрытию высокую прочность.

В качестве инициатора реакции полимеризации метилметакрилата применялся пероксид метилэтилкетона по ТУ 6-05-2019-86, а в качестве ускорителя данной реакции применялся нафтенат кобальта по ТУ 6-09-1024-76 в виде 10%-ного раствора в стироле. Выбранный инициатор является одним из наиболее активных для метилметакрилата [13], а выбранная система инициатор — ускоритель позволяет проводить реакцию полимеризации при температурах около 27 °C [14].

Для модификации полимерного связующего применялась кремнийорганическая жидкость ПФМС-4 по ГОСТ 15866-70, представляющая собой смесь полиметилфенилсилоксанов. В качестве минерального наполнителя, повышающего эксплуатационные свойства получаемого покрытия, применяли молотый пылевидный кварц марки Б по ГОСТ 9077-82, который содержит не менее 98 мас. % SiO₂ и состоит не менее чем на 82 мас. % из частиц размером не более 50 мкм.

Композицию для получения защитного покрытия готовили путем последовательного добавления заданного количества компонентов композиции к 100 мас. ч. метилметакрилата при перемешивании. Вначале к метилметакрилату добавляли ПФМС-4, а затем молотый кварц, пероксид метилэтилкетона и нафтенат кобальта. После дозировки всех компонентов смесь тщательно перемешивалась в течение 15 мин до получения однородной композиции. Образцы для проведения испытаний получали заливкой композиции в форму и нанесением тонкого слоя на бетонную подложку. Полученные образцы выдерживали при температуре не ниже 27 °C в течение 3 дней.

Определение физико-механических характеристик разработанного композиционного материала проводили по стандартным методикам: прочность на сжатие по ГОСТ 4651-2014, прочность при отрыве по ГОСТ Р 57048-2016, водопоглощение по ГОСТ 4650-2014.

Результаты исследования и их обсуждение

В данной работе представлены результаты определения прочности на сжатие и отрыв от бетонной подложки, а также водопоглощения образцов покрытия, полученного с применением составов полимерных композиций на основе 100 мас. ч. метилметакрилата, представленных в табл. 1.

Выбор интервалов введения компонентов по отношению к количеству метилметакрилата был установлен опытным пу-

тем. При меньших количествах пероксида метилэтилкетона и нафтената кобальта наблюдается неполная полимеризация метилметакрилата, снижающая свойства покрытия. При больших количествах данных компонентов полимеризация происходит излишне быстро, что не оставляет времени для эффективного перемешивания и нанесения композиции на защищаемую поверхность с ее смачиванием поверхности бетона, проникновением в открытые поры наружного слоя и созданием адгезионных связей. При меньших количествах ПФМС-4 и молотого кварца получаемые покрытия обладали недостаточной прочностью. При больших количествах ПФМС-4 наблюдается снижение показателей покрытия, что, вероятно, связано с его избытком по отношению к возможному взаимодействию с метилметакрилатом. При большем количестве молотого кварца композиция имеет высокую вязкость, что ухудшает смачиваемость покрываемой поверхности композицией и ее проникновение в открытые поры наружно-

В табл. 2 представлены результаты определения свойств у полученных образцов защитного покрытия.

Влияние компонентов на свойства получаемого покрытия, с одной стороны, связано с вязкостью получаемой композиции, умень-

шение которой улучшает смачиваемость покрываемой поверхности, в частности бетонной, и поверхности частиц наполнителя, а также с проникновением композиции в открытые поры наружного слоя. Это способствует образованию прочной адгезионной связи между покрытием и защищаемой поверхностью, а также повышению прочности самого покрытия. С другой стороны, характеристики покрытия существенным образом зависят от максимальной степени полимеризации связующего и минимального остаточного количества мономеров в системе. Таким образом, чем лучше покрываемая поверхность смачивается композицией, чем глубже композиция проникает в открытые поры наружного слоя и чем выше степень полимеризации связующего, тем у образующегося покрытия выше прочность и ниже водопоглощение.

Как следует из полученных данных, повышение содержания пероксида метилэтилкетона и нафтената кобальта способствует более полной полимеризации метилметакрилата, что повышает оба рассматриваемых свойства. Наличие ПФМС-4 и повышение ее количества способствует образованию дополнительных химических связей (сшивок) за счет большого количества реакционноспособных групп в составе кремнийорганической жидкости.

Таблица 2

 Таблица 1

 Составы эпоксидных композиций

	Содержание компонентов, мас. ч.					
№ состава	Пероксид метилэтилкетона	Нафтенат кобальта	ПФМС-4	Молотый кварц		
1	2,0	1,0	1,0	30,0		
2	2,0	1,0	1,0	40,0		
3	2,5	1,5	2,5	40,0		
4	2,5	1,5	2,5	50,0		
5	3,0	2,0	5,0	50,0		
6	3,0	2,0	5,0	60,0		
7	3,0	2,0	5,0	70,0		

Свойства образцов защитного покрытия

Свойство	Значение для состава						
Своиство	1	2	3	4	5	6	7
Прочность при сжатии, МПа	45,1	47,9	52,1	54,5	59,4	61,7	66,2
Прочность при отрыве (подложка – бетон), МПа	15,0	16,2	17,4	18,1	19,8	20,6	22,1
Водопоглощение за 24 ч,%	2,1	1,7	1,6	1,4	1,1	0,9	0,7

В то же время полиметилфенилсилоксаны в составе кремнийорганической жидкости вступают во взаимодействие с силанольными \equiv Si-OH и силоксановыми \equiv Si-O-Si=группами на поверхности частиц молотого кварца, обеспечивая прочность покрытия, и на бетонных поверхностях, обеспечивая прочность адгезионной связи. Кроме того, применение кремнийорганической составляющей позволяет гидрофобизировать поверхность покрытия, что дополнительно снижает его водопоглощение.

Молотый кварц в первую очередь выполняет роль армирующей добавки, повышающей прочность покрытия, а также снижает усадку полимерной композиции в процессе отверждения, придает покрытию химическую, температурную и атмосферную стойкость, которыми отличается кварц. Малый размер частиц наполнителя позволяет равномерно распределить его частицы в объеме наполнителя, повысить степень наполнения и усилить его влияние на свойства покрытия.

Для оценки свойств полученного в данной работе покрытия было проведено их сравнение с характеристиками известного покрытия с наиболее близким по применяемым компонентам в составе композиции [15], включающим 100 мас. ч. метилметакрилата, 10 мас. ч. полиизоцианата, 7 мас. ч. диметиланилина, 5 мас. ч. перекиси бензоила, 2 мас. ч. полиметилфенилсилоксана и 300 мас. ч. тонкоизмельченного кварцевого песка (табл. 3).

Таблица 3

Эксплуатационные показатели известного и разработанного полимерных композиционных покрытий

Показатель	Известное покрытие	Разработанное покрытие
Прочность при сжатии, МПа	38,0–47,0	45,1–66,2
Прочность при отрыве (подлож-ка – бетон), МПа	12,5	15,0–22,1
Водопоглощение за 24 ч,%	_	0,7–2,1

Из данных таблицы видно, что полученное покрытие отличается более высокими показателями по прочности на сжатие и прочности на отрыв. Значит, разработанное покрытие может наравне с известным использоваться для защиты бетонных поверхностей от внешних воздействий. Полимерная композиция для получения известного покрытия также может использоваться

для наливных полов и в качестве ремонтной композиции [15], а следовательно, и разработанная композиция может быть рекомендована для тех же целей.

Заключение

По итогам данной работы была экспериментально подтверждена возможность применения модифицированной полимерной композиции на основе 100 мас. ч. метилметакрилата для получения защитных полимерных покрытий на бетонных поверхностях. В состав данной композиции возможно введение 2–3 мас. ч. пероксида метилэтилкетона как инициатора реакции полимеризации, 1–2 мас. ч. нафтената кобальта как ускорителя реакции полимеризации, 1–5 мас. ч. кремнийорганической жидкости ПФМС-4 как модификатора полимерной матрицы и 30–70 мас. ч. молотого кварца как армирующего наполнителя.

Исследования показывают, что данные интервалы введения аддитивов позволяют достичь высоких степеней полимеризации метилметакрилата и, как следствие, высоких прочностных характеристик и низкого водопоглошения. Указанные соотношения компонентов также позволяют получить вязкость композиции, достаточную для хорошего смачивания как бетонной поверхности, так и поверхности частиц молотого кварца. Вязкость также достаточна для достаточно глубокой пропитки наружных слоев бетона за счет проникновения композиции в открытые поры и трещины на его поверхности. В результате между покрытием и бетонной поверхностью создается прочная адгезионная связь, а внутри самого покрытия образуется большое количество сшивок между макромолекулами связующего. Кроме того, применение кремнийорганического компонента в составе полимерной композиции позволяет улучшить гидрофобные свойства покрытия.

По итогам сравнения образцов получаемого покрытия с известным и близким ему по составу полимерным композиционным материалом установлено, что исследуемая полимерная композиция позволяет получать более прочный материал с увеличенной прочностью адгезионной связи с бетонными поверхностями и более низким водопоглощением. Это характеризует получаемое покрытие как качественную и конкурентоспособную продукцию.

Основным назначением полученной полимерной композиции является создание защитных покрытий на бетонных поверхностях промышленных и гражданских зда-

ний и сооружений. Возможно применение данной композиции при ремонтно-восстановительных работах, создании наливных полов и в качестве полимерного связующего для композиционных материалов и изделий различного назначения.

Список литературы

- 1. Ткачев А.В., Седых В.А. Современные технологии анионной полимеризации мономеров // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2013. № 3. С. 143–156.
- 2. Колосова А.С., Пикалов Е.С. Современные газонаполненные полимерные материалы и изделия // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 10. С. 54–67.
- 3. Nasrollahi N., Ghalamchi L., Vatanpour V., Khataee A., Yousefpoor M. Novel polymeric additives in the preparation and modification of polymeric membranes: A comprehensive review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2022. Vol. 109. P. 100–124.
- 4. Колосова А.С., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Теплоизоляционный композиционный материал на основе древесных и полимерных отходов // Экология и промышленность России. 2020. № 2. С. 28–33.
- 5. Башкирцев Ю.В., Никишина О.С., Кручер И.Л., Ушаков С.В. Особенности разработки формообразующих клеевых составов для технического сервиса автомобилей // Электротехнические и информационные комплексы и системы. 2010. Т. 6. № 3. С. 58–61.
- 6. Alojaly H., Benyounis K.Y. Packaging With Plastics and Polymeric Materials. Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers. 2022. Vol. 3. P. 485–501.

- 7. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Модификация полиорганосилоксаном связующего на основе полиуретана // Пластические массы. 2013. № 9. С. 8–10.
- 8. Сидорина А.И. Механические свойства полимерных композиционных материалов на основе российских высокопрочных углеродных наполнителей и полимерных матриц нового поколения // Химические волокна. 2018. № 2. С. 16–19.
- 9. Huang S., Fu Q., Yan L., Kasal B. Characterization of interfacial properties between fibre and polymer matrix in composite materials A critical review. Journal of Materials Research and Technology. 2021. Vol. 13. P. 1441–1484.
- 10. Павлычева Е.А., Пикалов Е.С. Характеристика современных материалов для облицовки фасадов и цоколей зданий и сооружений // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 4. С. 55–61.
- 11. Чухланов В.Ю., Усачева Ю.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А. Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленстирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. № 12. С. 52–55.
- 12. Zhao Z., Qu X., Li J. Application of polymer modified cementitious coatings (PCCs) for impermeability enhancement of concrete // Construction and Building Materials. 2020. Vol. 249. Article 118769.
- 13. Степин С.Г., Степина Е.Л. Активность промышленных инициаторов в процессе полимеризации метилметакрилата // Веснік Віцебскага дзяржаўнага універсітэта. 2006. № 2. С. 142–146.
- 14. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров: учебное пособие для вузов. М.: Химия, 1989. 432 с.
- 15. Титова Е.Ю. Композиция на основе метилметакрилата, модифицированная полиметилфенилсилоксаном // Международный студенческий научный вестник. 2017. № 6. URL: https://eduherald.ru/ru/article/view?id=17813 (дата обращения: 24.08.2022).