

Валерій МАРУХА, Ярослав СЕРЕДНИЦЬКИЙ, Мар'яна БЕЙ

**ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ТА ПРОТИКОРОЗІЙНІ ПАРАМЕТРИ ПОЛІУРЕТАНОВИХ
І ПОЛІУРЕТАНОВО-КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ ІН'ЄКЦІЙНИХ ВСТАВОК
СТОСОВНО СТАЛЕВОЇ АРМАТУРИ ВІДНОВЛЕНИХ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ
КОНСТРУКЦІЙ І СПОРУД**

*Державне підприємство “Інженерний центр “Техно-Ресурс” НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: tresurs@gmail.com*

Valerii MARUKHA, Yaroslav SEREDNYTSKYI, Mariana BEI

**PHYSICOMECHANICAL AND CORROSION-RESISTANT PARAMETERS OF
POLYURETHANE AND POLYURETHANE-CERAMIC ORGANIC INJECTION
INSERTION REGARDING STEEL REINFORCEMENT OF THE RENEWED IRON-
CONCRETE CONSTRUCTIONS AND STRUCTURES**

*State Enterprise “Engineering Center ”Techno-Resurs” of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: tresurs@gmail.com*

ABSTRACT

Physicomechanical parameters of solid injection polyurethane and polyurethane-ceramic organic materials are investigated. Their adhesion to steel and concrete is investigated. Corrosion-resistant parameters of properties of polyurethane and polyurethane-ceramic organic coatings on steel plates are investigated by the impedance method. The effectiveness of materials application for injection renewal of strength and serviceability of iron-concrete structures and constructions is proved.

KEY WORDS: *polyurethane and polyurethane-ceramic organic coatings, injection renewal, physico-mechanical and corrosion-resistant parameters, strength, serviceability, iron-concrete, constructions, structures.*

**МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ Й ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ
ІН'ЄКЦІЙНИХ ПОЛІУРЕТАНОВИХ ВСТАВОК І ПОКРИТТІВ**

Поліуретанові ін'єкційні композиції отримували з преполімерів із кінцевими ізоціанатними групами (основа – компонент “А”) [1-4, 7]:

1. Преполімер “Імутан 3Т210-60” (фірма “СОІМ”, м. Мілан, Італія). За температури 20±5°C – рідина світло-жовтого кольору, в'язкістю при 100°C – 150...200 с і вмістом ізоціанатних груп (NCO-груп) – 6,06 мас. %.

2. Преполімер “Продукт 10-000” згідно з ТУ 38103342-88 (п/я В-2336 (м. Перм Російської Федерації) – продукт взаємодії ізопреново-бутадієного каучука ПДІ-1К з кінцевими ОН-групами з надлишком 2,4-толуїлендіізоціанату. При 20±5°C – рідина світло-жовтого кольору, в'язкістю при 60°C – 65 пуаз і вмістом ізоціанатних груп – 1,8–2,7 мас. %.

3. Преполімер “Сурізон АТГД” згідно з ТУ 113-03-29-41-89 (п/я Г-4302 м. Дзержинськ Російської Федерації) – продукт взаємодії полімеру 2,4-толуїлендіізоціанату [4, 7] з гліцирином і диетиленгліколем. При 20±5°C – рідина жовто-коричневого кольору, середньої в'язкості. Вміст сухого залишку – 65,0...75,0 мас. %, ізоціанатних груп – 10,0...14,0 мас. %.

Для структурування ізоціанатних преполімерів використовували 4,4¹-діаміно-3,3¹-дихлордифенілметан, технічна назва “Діамет-Х” за ТУ 6-14-980-84 (ЗАО “Хімекс Лімітед”) (м. Санкт-Петербург). Як його розчинники і модифікатори використовували прості полієфіри: Лапрол 1002 за ТУ 6-09-5359-88, Лапрол 805Б за ТУ 2226-009-10488057-94 (Володимирський хімічний завод Російської Федерації та Лапрол 5003-2-15 (ЗАТ “БАРВА” м. Івано-Франківськ).

Як гідрофобні модифікатори використовували кремнійорганічний поліметилфеніл-силоксановий лак КО-921 за ГОСТ 16508-70 (Запорізький завод „Кремнійполімер”), а також розроблений в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України наноструктурований

органонеорганічний олігомер ОНО-2 Олігомер ОНО-2 містив гідроксильних груп 0,9 мас. %, фенільних груп – 12,0 мас. %, мав температуру розм'якшення 110-130°C і температуру 5%-ного розкладу – 300°C [5, 6].

Границю міцності (σ_B) та відносне видовження (δ) поліуретанів при розриві та інші параметри визначали за регламентованими ДСТУ Б В.2.7-133:2007 і ВБН В.2.3-00018201.01.02.01-96 [7, 9] методиками. Зокрема, твердість (Н) поліуретанів встановлювали за ГОСТ 263-75, адгезію до сталі та бетону – за ГОСТ 95140-78, водопоглинення – за ГОСТ 4650-80. Питомий об'ємний електричний опір (ρ) при водопоглинанні визначали за ГОСТ 22372-77. Протикорозійні характеристики поліуретанових ін'єкційних матеріалів – вимірюванням ємності та опору сталевих електродів із покриттями на їх основі при тривалій витримці у 3 %-му розчині NaCl [8].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вплив природи і будови поліуретанів різного складу на їх фізико-механічні та діелектричні характеристики наведено в табл. 1. Встановлено, що досліджені поліуретани відповідають вимогам до ін'єкційних вставок. Низькі значення твердості в інтервалі 40-51 градусів Шора для композицій 6, 9 і 10 не мають принципового значення [9], адже вставки експлуатуються у тріщинах і пошкодженнях бетону і залізобетону.

Таблиця 1. Фізико-механічні та діелектричні параметри компактних ін'єкційних поліуретанів на полієфірах Лапрол 5003-2Б-10 (100,0 мас. часток)

Table 1. Physicomechanical and dielectric parameters of compact injection polyurethanes on polyethers Laprol 5003-2B-10 (100.0 mass. fraction)

№ композиції, складові та їх концентрація, масові частки	Фізико-механічні та діелектричні параметри			
	Н, градусів Шора	σ_B , МПа	δ , %	ρ , Ом·см
5 – 1,4-бутандіол/1,20; МВОСА/1,60; Преполімер “Сурізон АТГД”/50,00	80–82	12,6	344	$1,0 \cdot 10^{10}$
6 – 1,4-бутандіол/1,00; МВОСА/3,90; Полізоціанат/19,00; Преполімер “Імутан”/4,70	44–46	13,3	411	$1,7 \cdot 10^9$
7 – 1,4-бутандіол/1,00; МВОСА/3,90; Полізоціанат/16,70; Преполімер “Сурізон АТГД”/16,70	84–86	11,8	278	$2,9 \cdot 10^{10}$
8 – Лапромол-294/0,50; 1,4-бутандіол/3,00; Преполімер “Сурізон АТГД”/63,50	84–86	8,1	375	$7,8 \cdot 10^9$
9 – 1,4-бутандіол/1,05; Полізоціанат/19,00; Преполімер “Імутан”/4,70	49–51	9,3	304	$3,1 \cdot 10^{10}$
10 – 1,4-бутандіол/1,07; Полізоціанат/16,70; Преполімер “Імутан”/16,70	40–46	8,7	297	$7,9 \cdot 10^9$

Табл. 2 ілюструє вплив введених у поліуретанові ін'єкційні композиції просторового та наноструктурованого кремнійорганічних модифікаторів (поліметилфенілсилоксановго лаку КО-921 і органонеорганічного олігомера ОНО-2) на фізико-механічні та діелектричні параметри твердих поліуретанів. Крім того, встановлено, що величини адгезії за нормального відриву для модифікованих лаком КО-921 поліуретанів від сталі становили 3,0-4,0 МПа (для немодифікованих – 5,0...8,5 МПа). Для бетону величини адгезії зменшувалися до 2,5 МПа (для немодифікованих поліуретанів – 2,0...3,0 МПа). Для всіх досліджених систем “бетон – модифікований лаком КО-921 поліуретан” на сталевих грибках зберігався суцільний шар поліуретаново-кремнійорганічного композиту, міцно з'єднаний зі сталлю. Розрив зразків у всіх випадках проходив по матеріалу бетону. Із наведених результатів можна зробити висновок, що модифі-

ковані кремнійорганічним лаком КО-921 поліуретанові композити відповідали технічним вимогам до ін'єкційних вставок за значеннями адгезії до сталі та бетону [8].

Таблиця 2. Фізико-механічні та діелектричні параметри немодифікованих і модифікованих компактних ін'єкційних поліуретанів на полієфірі Лапрол 1002 (100,0 мас. часток)

Table 2. Physicomechanical and dielectric parameters of non-modified and modified compact injection polyurethanes on polyethers Laprol 5003-2Б-10 (100.0 mass. fraction)

№ композиції	Назви складових та їх концентрація в композиціях, масові частки	Технологічні та технічні параметри			
		Н, градусів Шора	σ_b , МПа	δ , %	ρ , Ом·см
1.	Лапромол-294/1,43 “Діамет-Х”/5,00 Полізоціанат/49,69 Преполімер 10-000/ 43,88	70–75	6,5	539	$1,2 \cdot 10^{11}$
2.	Лапромол-294/1,43 “Діамет-Х”/5,00 Полізоціанат/49,69 Преполімер 10-000/ 43,88 Кремнійорганічний лак КО-921 -10,00 замість Лапролу 1002	68-73	6,2	511	$1,5 \cdot 10^{11}$
3.	1,4-бутандіол/1,30 МВОСА/4,00 Полізоціанат/113,50 Преполімер “Сурізон АТГД”/28,40	88–90	11,2	380	$1,4 \cdot 10^{10}$
4.	1,4-бутандіол/1,30 МВОСА/4,00 Полізоціанат/113,50 Преполімер “Сурізон АТГД”/28,40 Наноструктурований олігомер ОНО-2 – 10,00 замість Лапролу 1002	86–88	9,8	398	$1,7 \cdot 10^{10}$

На основі експериментальних результатів таблиці 2 встановлено, що значення твердості, межі міцності за розтягу при модифікації в обох випадках (вихідні композиції 2 і 4) незначно знижуються проти вихідних поліуретанів. Як слід було очікувати, спостерігалось певне підвищення значень питомого об'ємного опору для поліуретанів з гідрофобними просторовим і наноструктурованим модифікаторами. Експериментальні результати, що обґрунтовують вибір найефективнішого кремнійорганічного модифікатора ін'єкційних поліуретанових матриць – поліметилфенілсилоксанового лаку КО-921 – серед інших продуктів такого типу наведено на рис. 1, 2.

Обґрунтованість використання просторовоструктурованого кремнійорганічного лаку КО-921 у процесі модифікації плинних ін'єкційних поліуретанових композицій підтвердили проведені нами порівняльні випробування протикорозійних характеристик (ємності) сталевих пластин з покриттями на основі різних типів кремнійорганічних лаків та органосилікатної емалі марки ОС 51-03 [8]. Як слідує з рис. 1, кремнійорганічне покриття на основі лаку КО-921 характеризується мінімальним значенням ємності при випробуваннях протягом 60 діб на частоті 0,5 кГц в 3 %-му розчині NaCl. Тобто забезпечує максимальний рівень протикорозійного захисту сталевих пластин-електродів.

Згідно з проілюстрованими на рис. 1 величинами ємності (С) сталевих електродів з кремнійорганічними покриттями різного типу встановлено перевагу композитів на основі лаку КО-921. З другого боку, величини водопоглинання немодифікованих і модифікованих 10 мас. % кремнійорганічного лаку КО-921 (рис. 2) поліуретанів підтверджують суттєву перевагу у водостійкості останніх. Підвищена гідрофобність поліуретаново-кремнійорганічних композитів є одним із визначальних чинників їх практичного застосування як ін'єкційних вставок у відновлених бетонних і залізобетонних конструкціях і спорудах.

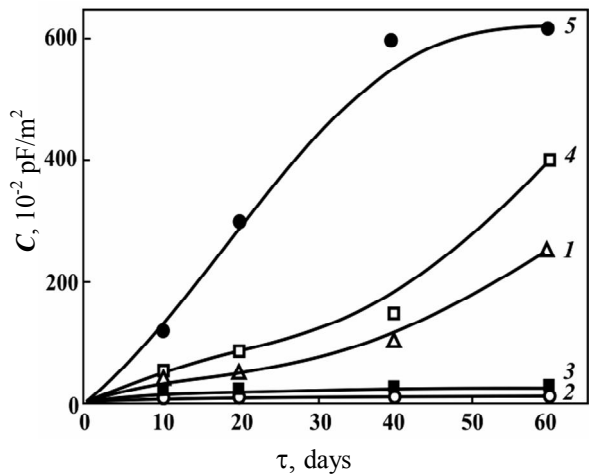


Рис. 1. Вплив природи кремнійорганічних лаків на ємність (C) сталевих електродів з покриттями на їх системах з попелом-виносом у 3 %-му розчині NaCl на частоті 0,5 кГц:

1 – silicon-organic enamel OC 51-03; 2 – KO-921; 3 – KO-916; 4 – KO-835; 5 – KO-815.

Fig. 1. The influence of the nature of silicon-organic lacquers on capacity (C) of steel electrodes with coatings based on their systems with ash-loss in 3% NaCl solution at frequency 0.5 kHz.

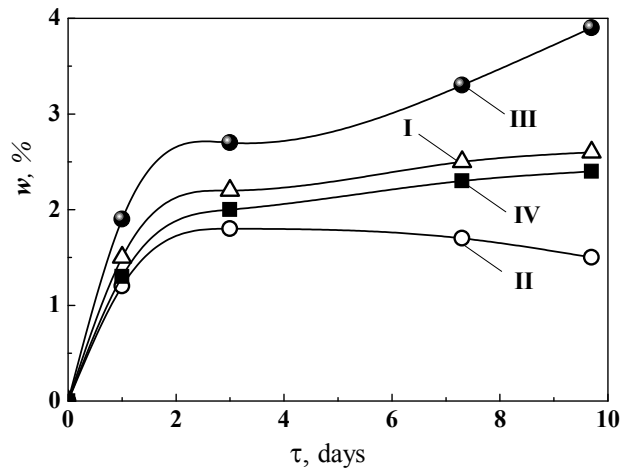


Рис. 2. Вплив гідрофобного кремнійорганічного лаку KO-921 на водопоглинання твердих ін'єкційних поліуретанів: I, III – немодифіковані; II, IV – модифіковані в кількості 10% мас. поліуретани.

Fig. 2. Influence of hydrophobic silicon-organic lacquer on water adsorption of solid injection polyurethanes: I, III – non-modified; II, IV – modified in the amount of 10% mass. polyurethane.

Рис. 3 ілюструє вплив природи і структури поліуретанової матриці, а також просторового модифікатора – лаку KO-921 і наноструктурованого модифікатора – олігомеру ОНО-2 на протикорозійні властивості поліуретанових покриттів на сталевих пластинах.

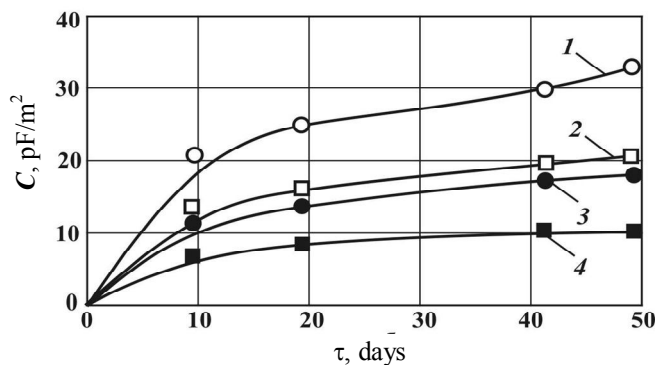


Рис. 3. Кінетика зміни ємності (C) сталевих пластин з покриттями на різних поліуретанах у 3 %-му розчині NaCl на частоті 1 кГц:

1 – немодифікований на преполімері простого полієфіру; 2 – немодифікований на полідіендіолі; 3 – модифікований лаком KO-921 на полізоціанураті; 4 – модифікований олігомером ОНО-2 на полізоціанураті.

Fig. 3. Kinetics of capacity (C) change in steel plates with coatings on different polyurethanes in 3% NaCl solution at frequency 1 kHz:

1 – non-modified on simple polyether prepolymer; 2 – non-modified on polydiendiol; 3 – modified with lacquer KO-921 on polyisocyanurate; 4 – modified with oligomer ОНО-2 on polyisocyanurate.

З рис. 3 випливає, що мінімальне абсолютне значення та максимальна стабільність зміни ємності сталевих пластин з покриттями при часі експерименту 50 діб властиві модифікованому олігомером ОНО-2 поліуретану на преполімері полізоціанурату (крива 4). Дещо більші значення ємності характерні для аналогічного поліуретану, модифікованого просторово структурованим кремнійорганічним лаком KO-921. Тобто вказані композиційні покриття забезпечували найвищі протикорозійні характеристики при витримці 50 діб у 3 %-му розчині NaCl. Дещо нижчі значення та достатню стабільність ємності забезпечували покриття на преполімері полідіендіолу (продукті 10-000) та на модифікованих кремнійорганічним лаком KO-921 полімерних композитах (криві 2, 3). Це узгоджується з наведеними в працях [7, 8] результатами визначення гідролітичної стабільності поліуретанів і поліуретаново-кремнійорганічних композиційних матеріалів.

ВИСНОВКИ

1. Експериментальними визначеннями фізико-механічних, діелектричних (питомого об'ємного опору) і протикорозійних характеристик (ємності сталевих пластин-електродів із покриттями на основі поліуретанових і поліуретаново-кремнійорганічних покриттів) стосовно сталевих пластин-електродів підтверджено відповідність їх технічним вимогам за цим параметром до полімерних ін'єкційних вставок.

2. Введення до складу плинних ін'єкційних поліуретанових композицій просторово структурованого кремнійорганічного лаку КО-921 суттєво підвищує водостійкість отриманих поліуретаново-кремнійорганічних композитів.

3. Максимальні імпедансні протикорозійні характеристики притаманні поліуретановим ін'єкційним покриттям, модифікованим наноструктурованим органо-неорганічним олігомером ОНО-2 і просторово структурованим кремнійорганічним лаком КО-921.

4. Використання вказаних у п. 3 модифікованих поліуретанів підвищить рівень захисту від корозії сталеві арматури залізобетону при ін'єкційному відновленні експлуатаційних тріщин і пошкоджень будівельних конструкцій і споруд.

5. Зниження основних фізико-механічних параметрів отриманих композитів при модифікації поліуретанів просторово структурованим кремнійорганічним лаком КО-921 і наноструктурованим органо-неорганічним олігомером ОНО-2 є незначним, тобто вказані модифіковані композити на поліуретановій основі відповідають технічним вимогам до полімерних ін'єкційних вставок.

6. Використання для модифікації вихідних поліуретанових ін'єкційних композицій покриттів наноструктурованого органо-неорганічного олігомеру ОНО-2 і просторово структурованого кремнійорганічного лаку КО-921 буде сприяти утворенню ефективних і довговічних композиційних вставок при реалізації на діючих будівельних об'єктах процесів ін'єкційного відновлення пошкоджених тріщинами та іншими дефектами залізобетонних конструкцій і споруд.

ЛІТЕРАТУРА

1. Маруха В. І. Механіка руйнування та міцність матеріалів: Довідн. посібник / Під заг. ред. В.В. Панасюка. – Т. 12: Ін'єкційні технології відновлення пошкоджених споруд тривалої експлуатації / В.І. Маруха, В. В. Панасюк, В. П. Силованюк. – Л.: СПОЛОМ, 2009. – 262 с.
2. Panasyuk V.V., Marukha V.I., Sylovanyuk V.P. Injection technologies for the repair of damaged concrete structures // Dordrecht: Heidelberg: New York: London: Springer, 2014. – 230 p.
3. Маруха В.І., Середницький Я.А., Гнип І.П. Характеристики вихідних ін'єкційних композицій та твердих поліуретанів для відновлення залізобетонних споруд із тріщинами // Міжвідомчий науково-техн. збірник «Будівельні конструкції». – 2008. – Вип. 71, кн. 2. – С. 275–281.
4. Маруха В.І., Середницький Я.А. Особливості ін'єкційного зміцнення поліуретанами бетонних конструкцій і споруд з тріщинами // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – Т. 44, № 5. – С. 99–103.
5. Розгалужені кремнійорганічні реакційноздатні олігомери з підвищеним вмістом силосанових угруповань / Н.М. Ласковенко, В.М. Лемешко, С.О. Трегуб, А.М. Дьякова // Полімерний журнал. – 2005. – № 2. – С. 102–105.
6. Кузнецова В.П., Ласковенко Н. М., Омельченко С.И. Органо-неорганические полимеры, синтез и свойства // Композиційні полімерні матеріали. – 2000. – № 2. – С. 87–91.
7. Маруха В. Просторово- і наноструктуровані кремнійорганічними модифікаторами поліуретанові ін'єкційні матеріали для протикорозійного захисту залізобетонних споруд / В. Маруха, І. Галань, Н. Ласковенко, М. Волошин, Я. Середницький // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – Спецвипуск № 9, Т. 2. – С. 450–555.
8. Маруха В., Непріла М. Розроблення нових поліуретан-кремніеорганічних покривів, які відповідають вимогам сучасної нормативної документації // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – Спецвипуск № 5, Т. 2. – С. 972–977.
9. Середницький Я.А. Вплив структури поліефірного блока та ізоціанатних компонентів на властивості литтєвих поліуретанових еластомерів // Композиційні полімерні матеріали. – 2001. – № 2. – С. 45–50.
10. Маруха В.І. Підвищення роботоздатності пошкоджених бетонних і залізобетонних конструкцій і споруд ущільнювально-зміцнювальними ін'єкціями // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – № 1. – С. 7–17.