

УДК: 691, 924
DOI: 10.48612/NewsKSUAE/70.4
EDN: EUKKVG



Модификация эпоксидноаминных композиций для ремонта ответственных строительных железобетонных конструкций

В.Ф. Строганов¹, Е.А. Вдовин¹, Р.К. Низамов^{1,2}, И.А. Строганов¹

¹Казанский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Казань, Российская Федерация

²Академия наук Республики Татарстан, г. Казань, Российская Федерация

Аннотация. *Постановка задачи.* В бетонных и железобетонных конструкциях при устранении дефектов и повреждений с применением полимерных технологий необходимо учитывать особенности физико-химических процессов, протекающих на границе раздела фаз «субстрат (бетон) – адгезив». Однако эти особенности не учитываются в технологиях ремонта дефектов и повреждений строительных конструкций. Актуальность исследования обусловлена необходимостью обеспечения разработчиков-конструкторов и технологов знаниями для выбора надежных полимерных ремонтных материалов. Цель работы заключается в обосновании выбора вида модификаторов эпоксидноаминных композиций, отверждаемых без подвода тепла и разработка композиций для ремонта бетонных и железобетонных конструкций, исключающих протекание негативных процессов, и обеспечивающих высокий уровень адгезионных и прочностных характеристик, превышающих уровень зарубежных ремонтных композиций – аналогов. Решались следующие задачи: рассмотреть особенности аминного отверждения смеси эпоксидных олигомеров и олигоэфирциклокарбонатов; определить влияние олигоэфирциклокарбонатов в структуре эпоксиднодиановых олигомеров и вклад гидроксиуретановых фрагментов в процессы физико-химической модификации полимеров; разработать импортозамещающие модифицированные эпоксиаминные композиции для ремонта железобетонных напорных труб и других дефектных строительных конструкций, обеспечивающих повышение уровней требуемой прочности и долговечности строительных сооружений.

Результаты. Установлено, что модификация эпоксиаминных композиций в результате образования гидроксиуретановых структур позволяет предотвратить образование «слабых» граничных слоев высокополярных субстратов и препятствует протеканию процессов избирательной сорбции компонентов адгезива. Разработанный композиционный состав по комплексу характеристик превосходит зарубежный аналог Araldit K-79 Kit (Ciba Geigy, Швейцария).

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли заключается в расширении возможностей выбора и применения ремонтных эпоксидных адгезионных композиций, обеспечивающих увеличение уровня надежности и срока эксплуатации бетонных и железобетонных элементов в ответственных конструкциях (блоки отделки тоннелей, напорные трубы и пр.).

Ключевые слова: полимерный адгезив, модификатор, субстрат, бетон, дефекты строительных конструкций

Для цитирования: Строганов В.Ф., Вдовин Е.А., Низамов Р.К., Строганов И.А. Особенности технологии упрочнения дефектных и поврежденных строительных конструкций и напорных труб полимерными адгезивами // Известия КГАСУ, 2024, № 4(70), с. 42-53, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/70.4, EDN: EUKKVG

Modification of epoxy-amine compositions for the repair of critical reinforced concrete structures

V.F. Stroganov¹, E.A. Vdovin¹, R.K. Nizamov^{1,2}, I.A. Stroganov¹

¹Kazan State University of Architecture and Engineering,

Kazan, Russian Federation

²Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russian Federation

Abstract. Problem statement. In concrete and reinforced concrete structures, when eliminating defects and damages using polymer technologies, it is necessary to take into account the features of the physical-chemical processes occurring at the interface of the “substrate (concrete) – adhesive” phases. However, these features are not taken into account in the technologies for repairing defects and damage to building structures. The relevance of the study is due to the need to provide designers and technologists with the knowledge to select reliable polymer repair materials. The purpose of the work is to substantiate the choice of the type of modifiers for epoxy-amine compositions that can be cured without heat supply and to develop compositions for repairing concrete and reinforced concrete structures that eliminate negative processes and provide a high level of adhesion and strength characteristics exceeding the level of foreign repair compositions-analogues. The following tasks were solved: to consider the features of amine curing of the mixture of epoxy oligomers and oligoester cyclocarbonates; to determine the effect of oligoester cyclocarbonates in the structure of epoxydiane oligomers and the contribution of hydroxyurethane fragments to the processes of physical-chemical modification of polymers; to develop import-substituting modified epoxy-amine compositions for the repair of reinforced concrete pressure pipes and other defective building structures that increase the levels of required strength and durability of building structures.

Results. It has been established that modification of epoxy-amine compositions as a result of the formation of hydroxyurethane structures prevents the formation of “weak” boundary layers of highly polar substrates and prevents the processes of selective sorption of adhesive components. The developed composite composition surpasses its foreign counterpart Araldit K-79 Kit (Ciba Geigy, Switzerland) in terms of the set of characteristics.

Conclusions. The significance of the results obtained for the construction industry lies in expanding the possibilities of choosing and using repair epoxy adhesive compositions that increase the reliability and service life of concrete and reinforced concrete elements in critical structures (tunnel finishing blocks, pressure pipes, etc.).

Keywords: polymer adhesive, modifier, substrate, concrete, defects in building structures.

For citation: Stroganov V.F., Vdovin E.A., Nizamov R.K., Stroganov I.A. Modification of epoxy-amine compositions for the repair of critical reinforced concrete structures // News of KSUAE, 2024, № 4(70), p. 42-53, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/70.4, EDN: EUKKBVG

1. Введение

Спектр применения полимерных композиционных материалов в бетонных и железобетонных строительных конструкциях стремительно расширяется [1-3].

В большей степени в этом процессе освоены и используются технологии армирования железобетонных конструкций полимерной композитной арматурой [4-6]. Гораздо в меньших объемах освоены технологии по ремонту и восстановлению бетонных и железобетонных конструкций: инъектирование, цементирование, заделка глубоких раковин и пустот, обетонирование и торкретирование поверхностей и др., выполняемых в соответствии с требованиями ГОСТ 31384 «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования» и ГОСТ 32017 «Материалы и системы для защиты и ремонта бетонных конструкций. Требования к системам защиты бетона при ремонте», «Устранение дефектов железобетонных конструкций». Из перечисленных наиболее эффективен и более востребован метод инъектирования. Этот

метод по техническому исполнению достаточно сложен (применение инъекторов, насосов, пакеров и пр.), но обеспечивает возможность устранения дефектов (трещин) различных видов как по месту их расположения ((перекрытия, стены), по направлению (вертикальные, горизонтальные, наклонные), так и по глубине проникновения (сквозные и поверхностные). Следует отметить, что сталежелезобетонные конструкции, как правило, применяют при необходимости обеспечения их работы в условиях противостояния высоким нагрузкам при небольших сечения [7-9]. Среди ответственных областей применения и изделий комбинированных конструкций можно назвать ряд достаточно уникальных сооружений (блоки отделки тоннелей, напорные трубы и пр. [10-12]. Известны превосходные свойства полимерных композиций, используемых в технологиях ремонта и защиты строительных конструкций и изделий [13-15]. Однако технологии упрочнения дефектных и поврежденных строительных конструкций полимерными адгезивами имеют ряд особенностей как отрицательных: образование слабых пограничных слоев на высокополярных субстратах – бетон и др.; процессы избирательной сорбции компонентов адгезивов, так и положительных – возможности по повышению уровня прочности за счет межмолекулярных взаимодействий и снижения уровня остаточных напряжений, образующихся в процессе изготовления и эксплуатации изделий. Эти особенности в публикациях по данной проблеме, к сожалению, практически не учитываются.

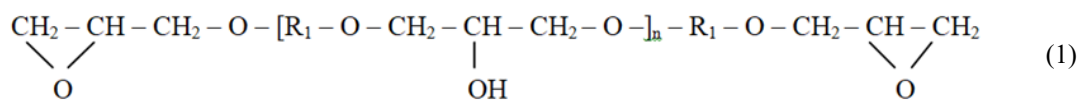
Цель исследований заключается: в обосновании выбора вида модификаторов эпоксидноаминных композиций, отверждаемых без подвода тепла и разработка композиций для ремонта бетонных и железобетонных конструкций, исключающих протекание негативных процессов, и обеспечивающих высокий уровень адгезионных и прочностных характеристик, превышающих уровень зарубежных ремонтных композиций – аналогов. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Рассмотреть особенности аминного отверждения смеси эпоксидных олигомеров (ЭО) и олигоэфирциклокарбонатов (ОЭЦК);
- Определить влияние ОЭЦК в структуре эпоксиднодиановых олигомеров и вклад гидроксиуретановых фрагментов в процессы физико-химической модификации полимеров;
- Разработать импортозамещающие модифицированные эпоксиаминные композиции для ремонта железобетонных напорных труб и других дефектных строительных конструкций, обеспечивающих повышение уровней требуемой прочности и долговечности строительных сооружений;

2. Материалы и методы

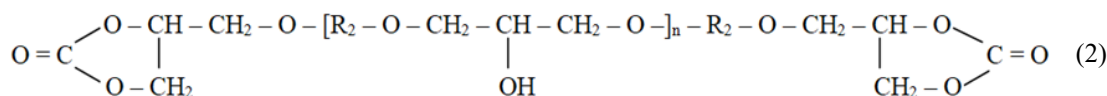
В работе применяли эпоксидные композиции, состоящие из смоляной (эпоксидные олигомеры и олигоэфирциклокарбонаты) и отверждающей (диэтилентетраамин) частей:

- Эпоксидиановый олигомер ЭД – 20, эпоксидных групп – 21,5% ГОСТ 10587, общей формулы (1):



где R_1 – ароматический фрагмент бисфенола А (табл.1)

- Алифатический эпоксиолигомер ДЭГ-1 (27,54%) (ТУ 6-05-1832), общей формулы (2):

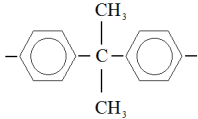


где R_2 – фрагмент диэтиленгликоля (табл.1).

На основе представленных эпоксидных олигомеров получены олигоэфирциклокарбонаты (ОЭЦК).

Таблица 1

Характеристики олигоэфирциклокарбонатов на основе эпоксиолигомеров

Химическая природа эпоксиолигомеров (эпоксидное число, %)	Радикалы отражающие природу ОЭЦК R ₁ и R ₂	Условное обозначение ОЭЦК	Содержание эпоксидных групп, % (остаточное)	Число омыления, мг КОН/г		Вязкость при 25°С, Па·с	T _{пл} , °С	$\eta_{Д}^{20}$	Внешний вид
				Найдено	Расчетное				
Эпоксидиановый олигомер ЭД-20 (21,58%) на основе бисфенола А		ДЦК ЭД-20	0,1	452	459	-	55	-	Твердая хрупкая масса желтого цвета (при измельчении коричнево-белый порошок)
Диглицидиловый олигомер ДЭГ-1 (27,54%)	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -	ДЦК ДЭГ-1	0,17	552	560	1,12	-	1,47	Низковязкая жидкость желтоватого цвета

Аминный отвердитель: диэтилентриамин (ДЭТА) – ТУ 6-02-917.

Для карбонизации эпоксиолигомеров использовали диоксид углерода (ГОСТ 8050) и катализаторы: марки «ХЧ» и «ЧДА»: калий хлористый (ГОСТ 4234) и бензо-18-краун-6 (ТУ 6-09).

Олигоэфирциклокарбонаты (ОЭЦК) получали путем каталитического воздействия диоксида углерода с эпоксиолигомерами (эпоксидные смолы ЭД-20 и ДЭГ-1). Эти смолы отличаются химическим строением: ЭД-20 содержат ароматические фрагменты бисфенола А, а ДЭГ – 1 – алифатические фрагменты диэтиленгликоля (табл. 1).

Синтез ОЭЦК проводили на типовом оборудовании с перемешивающим устройством и электрическим приводом, рубашкой для обогрева высокотемпературным теплоносителем, змеевиком для охлаждения реакционной массы и манометром. Диоксид углерода подавали в реактор из баллона через редуктор и осушительную колонну с силикогелем.

Эпоксиолигомер помещали в реактор, нагревали до 95-100 °С, вводили катализатор «КС1 + дибензо-18-краун-6» ($K=1,28 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и через 1-2 мин. отбирали пробу для определения начальной концентрации эпоксидных групп (ЭГ). Реактор герметизировали и подавали диоксид углерода. Реакцию контролировали по изменению концентрации эпоксидных групп методом отбора проб (отбирали 1 мл реакционной смеси, резко охлаждали и анализировали). Содержание ЭГ в пробе определяли (ГОСТ 12497) титрованием 0,1 м раствором в ледяной уксусной кислоте. При давлении CO₂ (не более 0.3 МПа) получены ОЭЦК с количественным выходом (97-99%).

Стабильное качество ОЭЦК обусловлено олигомером аналогичным превращением ЭГ в циклокарбонаты, что подтверждено данным анализом: гельхроматографического (по молекулярно-массовому распределению) и ИК-спектроскопии (наличие пика 1800 см⁻¹, соответствующего валентным колебаниям

>C=O групп в циклических карбонатах) и химического (совпадение расчетного и фактического числа омыления). ИК-спектры олигомеров и эпоксиуретановых полимеров записывали на спектрофотометре UR-20 фирмы Карл Цейс, в области регистрации от 400 до 4000 см⁻¹. Спектры образцов конденсированном состоянии снимали в пленке ($\delta = 10-20$ мкм) между пластинами KBr. Спектры растворов снимали в кюветах с окнами из KBr и KBr-5 толщиной от 0.07 до 3 мм.

Исследование релаксационных свойств в процессе отверждения олигомеров проводили на импульсном когерентном ЯМР-спектрометре на частоте 17 МГц с определением спин-спиновой (T₂) релаксации. Кривые затухания поперечной намагниченности (КЗПН) регистрировали методом Карра-Парселла-Мейбума-Джила или по спаду свободной индукции [16].

Термомеханические исследования проводили на лабораторной автоматической установке при постоянно действующей нагрузке 1.5 МПа и скорости подъема температуры 1-2 °С/мин, используя образцы диаметром и высотой 10^{-2} м. Метод позволяет судить о степени сшивания, гибкости межзвучных фрагментов в процессе отверждения по температуре стеклования (T_c) и величине модуля высокоэластичности (E), связанного с величиной M_c с соотношением [17]: $M_c = 3\rho \cdot RT/E$, где M_c – средняя молекулярная масса межзвучного отрезка, ρ – плотность полимера, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура T_c .

Физико-механические свойства определялись по пределу прочности (σ_p) и относительным удлинением (ϵ_p) при разрыве по ГОСТ 11262 и пределу прочности клеевых соединений при сдвиге (τ_b) по ГОСТ 14759, при равномерном отрыве (δ_{po}) по ГОСТ 14760.

3. Результаты и обсуждение

Известно, что процесс формирования полимеров на основе эпоксициклокарбонатных композиций аминного отверждения определяется условиями протекания двух основных конкурирующих реакций: эпоксид-амин, с образованием сетчатой структуры и циклокарбонат-амин, с образованием линейных гидроксиуретановых фрагментов. Следует обратить внимание на то, что образование единой сетки отнюдь не исключает возможности многообразия в проявлении свойств получаемых эпоксиполиуретановых материалов в зависимости от модификации эпоксидных полимеров. Изменяя соотношение компонентов и строение эпоксициклокарбонатных олигомеров, можно регулировать плотность сшивки, полярность и гибкость цепей, образующихся полимеров. Кроме того, при модификации эпоксиаминных композиций ОЭЦК возможно образование межмолекулярных водородных связей с участием уретановых групп, способных влиять на молекулярную подвижность и, в значительной мере, на уровень физико-механических характеристик полимеров. Указанные особенности структурообразования и их влияние на свойства полимеров далее рассмотрим на конкретных примерах.

Процесс (кинетику) отверждения эпоксидных и циклокарбонатных олигомеров изучали, используя метод ИК-спектроскопии. Сравнительные исследования выполнены на ароматических (ДЦКЭД-20) и алифатических (ДЦКДЭГ-1) олигоэфирциклокарбонатах. При отверждении композиций «ЭД-20-ДЦКДЭГ-1-ДЭТА» и «ЭД-20-ДЦКЭД-20-ДЭТА» в ИК-спектрах наблюдали перераспределение интенсивностей полос поглощений 920 см^{-1} (эпоксидные группы), 1802 см^{-1} (циклокарбонатные группы), 1700 и 1715 см^{-1} (карбонильные группы уретановых фрагментов), которые свидетельствуют об одновременном протекании реакций по эпоксидным и ЦК-группам. Установлено, что через 24 часа степень превращения составляет 90-95 % (для циклокарбонатных) и 80-90 % (для эпоксидных) групп (рис.1.).

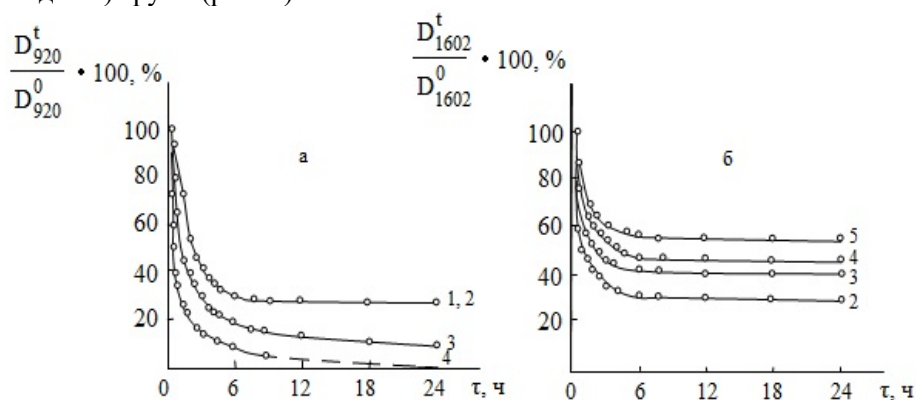


Рис. 1. Изменение содержания эпоксидных (а) и циклокарбонатных (б) групп в процессе отверждения композиций ЭД-20-ДЦКДЭГ-1-ДЭТА в зависимости от содержания ДЦКДЭГ-1 (%): 0 (1), 20 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5) (иллюстрация авторов)

Fig. 1. Changes in the content of epoxy (a) and cyclocarbonate (b) groups during the curing of ED-20-DCDEG-1-DETA compositions depending on the content of DCDEG-1 (%): 0 (1), 20 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5) (illustration by the authors)

При применении избытка аминного отвердителя (1.2-1.3 от стехиометрии) при 20-25 °С можно рассчитывать как на увеличение уровня физико-механических показателей полимеров, так и скорости набора адгезионной и когезионной прочности за меньший период времени. Торможение процесса отверждения, которое в большей мере проявляется в немодифицированных эпоксидиановых (рис.1.) ограничивает степень превращения функциональных групп, что не может не отразиться на уровне физико-механических характеристик. Свойства немодифицированных эпоксидноаминных полимеров и адгезивов стабилизируются через 5-7 суток, но далеко не достигают уровня характерного для предельноотвержденных (22 °С - 24 час. +100 °С - 10 час.) полимеров (табл. 1.).

Таблица 1
Физико-механические свойства полимеров, полученных при различных режимах отверждения эпоксидноаминных композиций

Состав композиций	Режим отверждения	Физико-механические свойства				
		σ_p , МПа	ε_p , %	τ_b , МПа	σ_{po} , МПа	T_c , °С
ЭД-20-ДЭТА	(22±2°С) 7 суток	20,7	0,6	4,6	8,8	46
	(22±2°С) 1 сутки +100°С/10 час	72,5	2,5	12,5	28,0	108
ЭД-20-ДЦКДЭГ-1-ДЭТА	(22±2°С) 7 суток	75,2	5,2	15,8	30,5	42
	(22±2°С) 1 сутки +100°С/10 час	88,3	4,4	22,8	50,0	68

Установлено, что для систем содержащих ДЦК ДЭГ-1, это различие незначительно, что достаточно убедительно свидетельствует об эффекте модификации. Следует отметить, что наряду с повышением характеристик в блоке (σ_p , ε_p , T_c) повышаются и адгезионные свойства (τ_b , σ_{po}), что имеет весьма важное значение при разработке адгезивов, в том числе для применения в строительных конструкциях. Этот эффект целесообразно рассмотреть более подробно, так как академиком Липатовым Ю.С. с сотрудниками показано, что эпоксидные системы имеют низкую адгезионную прочность в результате образования слабых граничных слоев, по причине избирательной сорбции эпоксидолигомеров на высокоэнергетических поверхностях (субстратах). Процесс избирательной сорбции обуславливает нарушение стехиометрии компонентов, и, как следствие – недоотверждение в клеевом слое (шве).

По методике, опубликованной в работах Липатова Ю.С., Веселовского Р.А. и Филипповича А.Ю., для оценки адгезионной прочности граничных слоев, методами ИК-спектроскопии (кривые 1,2) и МНПВО (кривые 1', 2') (рис. 2), нами установлено, что в немодифицированной системе степень превращения (α) реакционных (эпоксидных) групп составляет в блоке – 72 %, а в граничном слое (высокоэнергетическая поверхность – элемент KRS-5) – 36 %. Для систем, модифицированных 20 % ДЦКДЭГ-1 значения α эпоксидных групп близки – 72 и 62 %, соответственно.

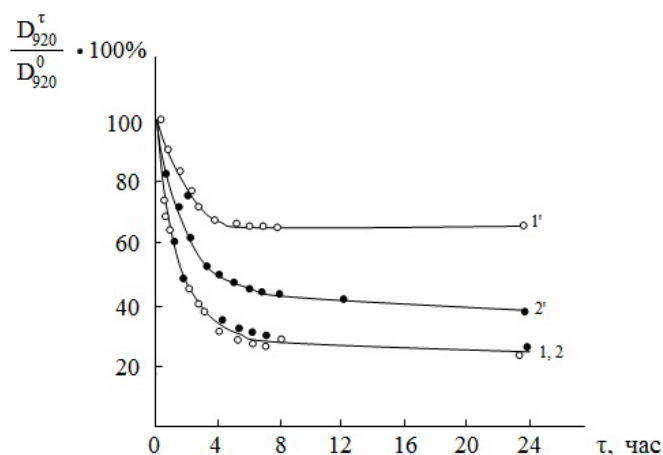


Рис. 2. Изменение содержания непрореагировавших эпоксидных групп в процессе отверждения композиций ЭД-20-ДЭТА (1, 1') и ЭД-20-ДЦКДЭГ-1-ДЭТА (2, 2'), определенное методом ИК-спектроскопии пропускания (1, 2) и МНПВО (1', 2') (иллюстрация авторов)

Fig. 2. The change in the content of unreacted epoxy groups during the curing of ED-20-DETA (1, 1') and ED-20-DCDEG-1-DETA (2, 2') compositions, determined by IR transmission spectroscopy (1, 2) and MNPVO (1', 2') (illustration by the authors)

Полученные результаты позволяют понять и предположить причины повышения адгезионной прочности при модификации ОЭЦК, а исследования процесса аминолиза – сформулировать представление о механизме упрочнения граничных слоев. Как отмечалось выше, уже на первых минутах совмещения олигомеров с аминным отвердителем в системе образуется значительное количество уретановых групп, которые способны блокировать активные центры твердой поверхности субстрата при нанесении на него клеевой композиции, что препятствует протеканию процесса избирательной сорбции эпоксиолигомеров и образованию слабых граничных слоев. Установленные особенности аминолиза циклокарбонатов и соотверждения эпоксидно-циклокарбонатных композиций необходимо учитывать при выборе эпоксидадгезивов и технологий их применения.

Далее исследования по формированию технологической структуры продолжены при косвенной оценке изменения жесткости и молекулярной подвижности изучаемой полимерной системы при определении вторых магнитных моментов ЯМР – поглощения (M_2). Известно [18], что чем больше значение M_2 , тем меньше молекулярная подвижность. Полимер на основе модифицированной эпоксидаминной композиции, отвержденной при 22 °С, характеризуется высоким уровнем значений M_2 (4,5 Э²), который почти в 2 раза уменьшается после доотверждения при 100 °С (табл. 2).

Таблица 2

Влияние модификаторов (20% ОЭЦК) и режима отверждения композиции ЭД-20 ДЭТА на второй момент ЯМР-поглощения полимеров

Состав композиции	Второй момент ЯМР-поглощения	
	22°С / 7 суток	Доотверждение 100°С / 10 часов
ЭД-20 + ДЭТА	4,50	2,50
ЭД-20 + ДЦКЭД-20 + ДЭТА	4,50	5,20
ЭД-20 + ДЦКДЭГ-1 + ДЭТА	1,68	2,70

На наш взгляд, этот как будто не логичный результат (доотверждение должно способствовать увеличению числа химических связей и увеличению жесткости полимера) объясняется преимущественным образованием линейных цепей способных к более плотной упаковке ароматических ядер, что определяет высокую жесткость полимера. При модификации композиции ЭД-20-ДЭТА ароматическими ОЭЦК-ДЦКЭД-20 структура вновь формирующегося полимера отличается наличием уретановых групп и меньшей частотой сшивки (η_c). Несмотря на некоторое уменьшение η_c , жесткость предельно отвержденного полимера существенно выше ($M_2 = 5,2$ Э²), чем у немодифицированного

полимера, что однозначно свидетельствует о вкладе уретановых групп в увеличение жесткости и снижение молекулярной подвижности.

Для сравнения: уровень жесткости полимеров, которые получали с участием алифатических ОЭЦК при 22 °С (табл. 2), намного ниже ($M_2 = 1,68 \text{ Э}^2$), а после доотверждения значение M_2 близки к уровню предельно отвержденного немодифицированного полимера, что, очевидно, является следствием совокупного влияния высокополярных уретановых групп (уменьшение подвижности) и гибких диэтиленовых фрагментов (повышение подвижности). Кроме приведенных косвенных доказательств влияния уретановых групп (по увеличению жесткости), нами выполнен эксперимент с использованием методики [19], позволяющей осуществить их блокирование хлористым литием (4 %-м раствором в диметилформамиде, взятым в стехиометрическом соотношении к расчетному количеству уретановых групп). Полученные данные (табл. 3) наглядно иллюстрирует эффект упрочнения полимера за счет физических взаимодействий уретановых групп алифатического ОЭЦК.

Таблица 3

Влияние блокировки уретановых групп LiCl на свойства эпоксидных полимеров

Состав композиции	Свойства полимеров				
	σ_p , МПа	ϵ_p , %	τ_b , МПа	σ_{po} , МПа	T_c , °С
ЭД-20 + ДЭТА с 20% ДЦКДЭГ-1	88,3	4,4	22,8	50,0	68
ЭД-20 + ДЭТА с 20% ДЦКДЭГ-1 и 4% LiCl	62,4	5,1	20,5	32,2	38

Выполненный эксперимент свидетельствует, о том, что водородные связи в изучаемых системах влияют как на процессы структурообразования полимеров, так и на макроскопические свойства: а именно изменения в структуре модификаторов (ароматических и алифатических ОЭЦК) оказывают существенное влияние на показатели деформационно-прочностных свойств полимеров (табл. 4) и (рис. 3).

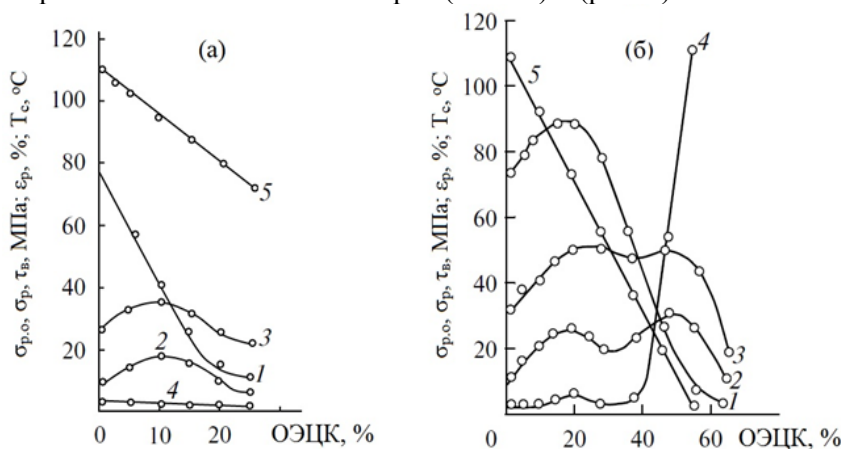


Рис. 3. Зависимость свойств эпоксиуретановых полимеров на основе ЭД-20-ДЦКЭД-20-ДЭТА (а) и ЭД-20-ДЦКДЭГ-1-ДЭТА (б) от концентрации модифицирующего ОЭЦК: σ_p (1), τ_b (2), σ_{po} (3), ϵ_p (4) и T_c (5) (иллюстрация авторов)

Fig. 3. Dependence of the properties of epoxyurethane polymers based on ED-20-DCED-20-DETA (a) and ED-20-DCDEG-1-DETA (b) on the concentration of modifying OECC: σ_p (1), τ_b (2), σ_{po} (3), ϵ_p (4) and T_c (5) (illustration by the authors)

Таблица 4

Деформационно-прочностные свойства полимеров на основе эпоксидных композиций, модифицированных ОЭЦК и отвержденных ДЭТА

Тип ОЭЦК	Значения σ_p (МПа) / ϵ_p (%) полимеров при соотношении ЭО:ОЭЦК				
	100:0	90:10	80:20	70:30	60:40
Ароматический	72,5/2,5	42,0/0,8	20,0/0,3	8,0/-	-
Алифатический	72,5/2,5	82,5/2,3	88,3/4,4	77,0/2,8	55,0/5,0

Определено, что прочность при растяжении для ароматических ОЭЦК составляет: $\sigma = 20,0$ МПа, относительное удлинение – $\varepsilon = 0,3$, то есть существенно ниже, чем даже для немодифицированного предельноотвержденного полимера ЭД-20-ДЭТА (табл. 4, рис. 3). Модификация алифатических ОЭЦК (от 10 до 20 %) значительно повышает уровень адгезионной прочности полимеров до 82,5 – 88,3 МПа при достаточном высоком значении относительного удлинения – $\varepsilon_p = 2,3 - 4,4$ %.

Таким образом, анализ литературных данных, полученные результаты по модификации эпоксидаминных композиций жесткими ароматическими ОЭЦК позволили установить и более четко сформулировать одну из основных причин низкой когезионной прочности немодифицированных ЭП, отверждаемых при 20 – 25 °С. Эта причина заключается в образовании жестких упорядоченных структур за счет универсального межмолекулярного взаимодействия ароматических ядер, способствующих «раннему» стеклованию эпоксиаминных систем. Модификация алифатическими ОЭЦК позволяет повысить деформационно – прочностные характеристики эпоксидных полимеров в 1,2 – 2,5 раза за счет повышения когезионной прочности (как результат совокупной работы сетки ковалентных и физических связей), а также уменьшения остаточных напряжений (при введении дополнительных релаксаторов – алифатических фрагментов) и снижении дефектности граничных слоев (полимер – субстрат). Установленные особенности формирования эпоксидаминных композиций позволили разработать способы регулирования свойств отвержденных модифицированных полимеров.

На основе научно – обоснованных подходов к модификации эпоксидаминных систем разработана низковязкая композиция, состоящая из смеси эпоксидных олигомеров (алифатического и ароматического), алифатического ОЭЦК и смесового аминного отвердителя для ремонта железобетонных конструкций. За счет исключения избирательной сорбции компонентов композиции удалось обеспечить надежность изделий (трубы диаметром 2000 мм и длиной 6000 мм), оцениваемую при гидравлических испытаниях на давление 1МПа (после заделки сквозных дефектов – трещин).

Таблица 5

Сравнительные показатели свойств разработанной композиции и композиции – зарубежного аналога

Наименования показателей	Уровень показателей	
	Разработанная композиция	Araldit K-79 Kit, ф. Ciba Geigy, Швейцария
1. Динамическая вязкость при $t = 25$ °С, Па·с	0,4 – 0,6	0,9
2. τ_b (сталь/сталь), МПа через 1 сутки через 7 суток	20 – 25 25 – 27	13,0 13,0
3. $\sigma_{p.o}$ (сталь/сталь), МПа через 1 сутки через 7 суток	30 – 40 40 – 48	30 30
4. $\sigma_{p.o}$ (сталь/бетон)	разрыв по бетону	разрыв по бетону
5. σ_p , МПа	45 – 50	40
6. ε_p , %	5 – 7	2

Разработанная композиция (табл. 5) сочетает низкую вязкость (0,4 – 0,6 Па·с) с высоким уровнем адгезионных и деформационных характеристик: τ_b по стали и ситаллу составляет 25 – 27 МПа, $\sigma_{p.o} = 40 - 48$ МПа (бетон разрушается при меньших нагрузках), $\sigma_p = 45 - 50$ МПа, $\varepsilon_p = 5 - 7$ %. По комплексу свойств композиция значительно превосходит зарубежный аналог: Araldit K-79 Kit. Композиция внедрена в технологии изготовления напорных железобетонных труб.

4. Заключение

Выявлен ряд особенностей формирования полимеров на основе эпоксициклокарбонатных композиций:

- аминное отверждение смеси ЭО и ОЭЦК протекает по двум конкурирующим реакциям – эпоксид – амин, с образованием сетчатого полимера, и циклокарбонат – амин, с образованием линейных гидроксиуретановых фрагментов удлиняющих межузловые цепи эпоксидноаминных сеток;

- введение ОЭЦК в эпоксиднодиановые олигомеры ускоряет процесс отверждения первичными алифатическими аминами: сокращается индукционный период реакции и время достижения стеклообразного состояния, увеличивается общая скорость нарастания динамической жесткости отверждающейся системы, что обуславливается высокой скоростью аминолита ЦК;

- введение в структуру эпоксидных полимеров гидроксиуретановых фрагментов обуславливает уменьшение молекулярной подвижности в стеклообразном состоянии, что является проявлением сил специфического межмолекулярного взаимодействия и повышение в высокоэластическом состоянии благодаря «разряжению» сетки химических связей;

- гидроксиуретановые фрагменты вносят дополнительный вклад в увеличение когезионной прочности модифицированных ЭП за счет межмолекулярных взаимодействий с участием уретановых групп. Модифицирующий эффект реализуется при условии компенсации ограничения молекулярной подвижности путем введения дополнительных релаксаторов (алифатических звеньев ОЭЦК или ЭО);

- модификация ОЭЦК препятствует протеканию избирательной сорбции олигомеров на высокоэнергетических поверхностях (в т.ч. бетонах) и образованию слабых граничных слоев, что обеспечивает возможность в 1,5 – 2,5 раза повысить адгезионные характеристики, значительно превосходящие показатели зарубежного аналога (ф. Ciba Geigy, Швейцария).

Список литературы/ References

1. Solahuddin Bin Azuwa, Fadzil Bin Mat Yahaya, Experimental investigation and finite element analysis of reinforced concrete beams strengthened by fibre reinforced polymer composite materials: A review, Alexandria Engineering Journal, Vol. 99, 2024, P. 137-167, ISSN 1110-0168, <https://doi.org/10.1016/j.aej.2024.05.017>.
2. Yu-Lei Bai, Wen-Hao Shi, Lan-Ping Qian, Shi-Zhu Liu, Zhan-Qun Yang, Flexural behaviour of steel-fiber reinforced polymer (FRP) composite bars (SFCBs) reinforced engineered cementitious composite (ECC)-concrete composite beams, Construction and Building Materials, Vol. 457, 2024, 139451, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.139451>.
3. Бахолдин Д.Г. Применение композитных материалов в строительстве // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. Технологии материалов 2024. – № 5 – 1 (92). С. 189 – 192.
Bakholdin D.G. Application of composite materials in construction // International Journal of Humanities and Natural Sciences. Materials technology 2024. – Vol. 5 – 1 (92). P. 189 – 192.
4. Arti Yadav, Noura Al-Mazrouei, R.K. Singh Raman, Murali Sastry, Suryasarathi Bose, Saad Al-Saadi, Waleed K. Ahmed, Ali H. Al-Marzouqi, Surface modification of fibres with silane for enhancing the durability of FRP composites as reinforcement for seawater sea sand concrete (SWSSC): A review, Construction and Building Materials, Vol. 451, 2024, 138678, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138678>.
5. Zenghui Ye, Zhongfeng Zhu, Feng Xing, Yingwu Zhou, Performance Assessment of Reinforced Concrete Structures Using Self-Sensing Steel Fiber-Reinforced Polymer Composite Bars: Theory and Test Validation, Engineering, 2024, ISSN 2095-8099, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2024.11.022>.
6. Xiaobing Li, Wei Zhang, Chunxiao Zhang, Jingbiao Liu, Lei Li, Shihe Wang, Flexural behavior of GFRP and steel bars reinforced lightweight ultra-high performance fiber-

- reinforced concrete beams with various reinforcement ratios, *Structures*, Vol. 70, 2024, 107897, ISSN 2352-0124, <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2024.107897>.
7. Yang Cheng, Haoxiang He, Haoding Sun, Jinhui Li, Seismic experiment and performance analysis on embedded optimized steel plate-reinforced concrete composite shear wall under multi-dimensional loading, *Journal of Building Engineering*, Vol. 98, 2024, 111087, ISSN 2352-7102, <https://doi.org/10.1016/j.job.2024.111087>.
 8. Ban Fadhil Salman, Abbas A. Allawi, Strength and deformation of encased concrete columns by I- section steel and I- section GFRP subjected to different load conditions, *Heliyon*, Vol. 10, Iss. 23, 2024, e40504, ISSN 2405-8440, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e40504>.
 9. Сафин А.Г., Сафин Р.Р. Geolift. Применение полиуретанов для стабилизации грунтов и усиления оснований // *Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал* 2024. – № 1(12). С. 26 – 29
Safin A.G., Safin R.R. Geolift. The use of polyurethanes to stabilize soils and strengthen foundations // *Polymers in construction: scientific online journal* 2024. – Vol. 1(12). P. 26 – 29.
 10. Žiga Unuk, Transverse compressive behavior of plain and polypropylene fiber-reinforced concrete infilled steel tubes as hybrid steel-concrete nodes for discrete reticulated shell structures, *Engineering Structures*, Vol. 322, Part B, 2025, 119149, ISSN 0141-0296, <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2024.119149>.
 11. Rui-Sheng Chen, Hao-Yu Zhang, Xin-Kai Hao, Han-Xi Yu, Tao Shi, Hang-Sheng Zhou, Rong-Bing Wang, Zhi-Fang Zhao, Pengjie Wang, Experimental study on ultimate bearing capacity of short thin-walled steel tubes reinforced with high-ductility concrete, *Structures*, Vol. 68, 2024, 107109, ISSN 2352-0124, <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2024.107109>.
 12. Галимов Э.Р., Галимова Н.Я., Шарафутдинова Э.Э. Технология получения углеродных пен на основе фенолформальдегидных смол и микросфер // *Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал* 2024. – № 1(12). С. 18 – 21
Galimov E.R., Galimova N.Ya., Sharafutdinova E.E. Technology for producing carbon foams based on phenol-formaldehyde resins and microspheres // *Polymers in construction: scientific online journal* 2024. – Vol. 1(12). P. 18-21.
 13. Jingmin Han, Miaomiao Hu, Yujie Ying, Ming Liu, Xibo Yan, Jintang Guo, Efficient healing of existed cracks in cement via synergistic effects of cement matrix activation and monomer polymerization, *Construction and Building Materials*, Vol. 406, 2023, 133394, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133394>.
 14. Arunima Verma, Kumud Bhushan, Harwinder Singh, Nanocomposites for extrinsic self-healing polymer Materials: A comprehensive review of their repair behaviour, *Results in Chemistry*, Vol. 13, 2025, 101973, ISSN 2211-7156, <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101973>.
 15. Гаркави М.С., Артамонов А.В., Колодежная Е.В. Функциональные наполнители полимерных композиционных материалов // *Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал* 2024. – № 1(12). С. 41 – 44
Garkavi M.S., Artamonov A.V., Kolodezhnaya E.V. Functional fillers of polymer composite materials // *Polymers in construction: scientific online journal* 2024. – Vol. 1(12). P. 41 – 44.
 16. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. // М.: Наука, 1986 – 224 с.
Lundin A.G. Fedin E.I. NMR spectroscopy. // М.: Science, 1986 - 224 p.
 17. Бабаевский П.Г., Иржак В.И. Трехмерные полимеры // *Энциклопедия полимеров*. М.: Сов. энциклопедия, 1977. – т.3. – с. 652-659.
Babayevsky P.G., Irzhak V.I. Three-dimensional polymers // *Encyclopedia of Polymers*. М.: Sov. encyclopedia, 1977. - Vol.3. - P. 652-659.
 18. Строганов В.Ф., Строганов И.В., Белошенко В.А. Эпоксидные полимеры с эффектом памяти формы: структура, свойства, применение: Монография – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2017. – 244 с.

Stroganov V.F., Stroganov I.V., Beloshenko V.A. Epoxy polymers with shape memory effect: structure, properties, application: Monograph – Kazan: Publishing House of Kazan State University of Architecture and Engineering, 2017. – 244 p.

19. Лаптий С.В., Керча Ю.Ю., Гайдук Р.Л. Исследование изменений в структуре сегментированного полиэфирамидоуретана при введении хлористого лития // Высокомолекулярные соединения. – 1985. – Т. 27Б, №2. – с. 93-98.
Laptiy S.V., Kercha Yu.Y., Gaiduk R.L. Investigation of changes in the structure of segmented polyethyramidouretane with the introduction of lithium chloride // High molecular weight compounds. – 1985. – Vol. 27B, No. 2. – P. 93-98.

Информация об авторах

Строганов Виктор Федорович, доктор химических наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

E-mail: svf08@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9680-6698

Вдовин Евгений Анатольевич, кандидат технических наук, доцент, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

E-mail: vdovin@kgasu.ru, ORCID: 0000-0002-0649-4342

Низамов Рашит Курбангалиевич, доктор технических наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Академик Академии наук Республики Татарстан, г. Казань, Российская Федерация

E-mail: Nizamov@kgasu.ru, ORCID: 0000-0002-3448-7369

Строганов Иван Александрович, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

E-mail: ivan.stro.comm@mail.ru

Information about the authors

Viktor F. Stroganov, doctor of chemical sciences, professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

E-mail: svf08@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9680-6698

Evgeny A. Vdovin, candidate of technical sciences, associate professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

E-mail: vdovin@kgasu.ru, ORCID: 0000-0002-0649-4342

Rashit K. Nizamov, doctor of technical sciences, professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russian Federation

E-mail: Nizamov@kgasu.ru, ORCID: 0000-0002-3448-7369

Ivan A. Stroganov, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

E-mail: ivan.stro.comm@mail.ru