УДК 678.664

© Л. Ю. Матвеева, д-р техн. наук, профессор
(Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет)
© М. А. Ефремова, руководитель исслед. группы
© Н. С. Шершнева, научный сотрудник
(ФГУП «Ордена Ленина и ордена Трудового
Красного Знамени научно-исследовательский
институт синтетического каучука им. академика
С. В. Лебедева»)
E-mail: lar.ma2011@yandex.ru

DOI 10.23968/1999-5571-2018-15-2-141-146

© L. Yu. Matveeva, Dr. Sci. Tech., Professor
(Saint Petersburg State University of Architecture
and Civil Engineering)
© M. A. Efremova, leader of research group
© N. S. Scherschneva, research worker
(Federal State Unitary Enterprise S. V. Lebedev Synthetic
Rubber Research Institute, Russia)
E-mail: lar.ma2011@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ДИСПЕРСНОСТИ И МОРФОЛОГИИ КОМПОЗИЦИОННОГО ГИДРОИЗОЛИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ УРЕТАНОВОГО КАУЧУКА МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

THE STUDY OF DISPERSIVITY NATURE AND MORPHOLOGY OF WATERPROOF COMPOSITE MATERIAL BASED ON POLYURETHANE RUBBER BY HIGH-RESOLUTION OPTICAL MICROSCOPY METHOD

Исследована морфология структуры исходных компонентов композиционного материала на основе уретанового каучука и эпоксиаминного отвердителя в различных массовых соотношениях, а также наполненного хлорпарафином пленочного гидроизолирующего покрытия на его основе. Для исследования был использован оптический микроскоп высокого разрешения. Съемку микрофотографий проводили в режимах светлого поля, фазового контраста и скрещенных николей. Установлена гетерогенность и существенная неоднородность структуры образующегося пленочного покрытия, оценены размеры дисперсных фаз и посторонних включений, предположительно — воздушных пузырьков.

Ключевые слова: гидроизолирующие пленки и покрытия, оптическая микроскопия, структура, морфология, гетерогенность, дисперсность, уретановый каучук, эпоксиаминный отвердитель, хлорпарафин.

Morphology of initial components for polyurethane and epoxyamine hardener based composite material in different mass ratios has been studied, as well as that of chloroparaffin filled hydroinsulating film coat on its base. A high-resolution optical microscope was used for this study. Microphotographs were taken in the regimes of light field, phase contrast and crossed nicols. There have been found heterogeneity and significant structure non-uniformity of the resulting film coat. Dimensions of dispersed phases and foreign inclusions (assuming, air bubbles) have been estimated.

Keywords: hydroinsulating films and coatings, optical microscopy, structure, morphology, heterogeneity, dispersity, urethane rubber, epoxyamine hardener, chloroparaffin.

Гидроизолирующие материалы предназначены для защиты строительных конструкций от воздействия влаги. Изоляция от воды необходима для нормальной эксплуатации оборудова-

ния и строительных сооружений и способствует увеличению срока эксплуатации строительных конструкций. Чтобы исключить нежелательное влияние влаги и продлить срок эксплуатации

строительных сооружений и конструкций, следует уделять большое внимание вопросу гидроизоляции и качеству применяемых гидроизолирующих материалов [1–3].

Применение полимерных составов на основе полиуретанов для устройства гидроизолирующих покрытий из плотных водонепроницаемых полимерных пленок обусловлено физико-механическими и химическими характеристиками этих составов, а также достаточно высокой адгезионной прочностью, надежностью и долговечностью [4, 5].

На физико-химические свойства, прочностные и эксплуатационные характеристики полимерных смесевых композиционных материалов оказывает влияние ряд факторов: совместимость полимеров, степень их упорядоченности, т. е. их структурная организация, морфология и, в частности, однородность формирующейся пленки, т. е. наличие в материале дисперсных фаз с границами раздела, а также размеры самих фаз, пустот и включений [6–9].

Модификация полиуретановых эластомеров, в том числе химическая прививка или сополимеризация с другими функциональными мономерами, позволяет целенаправленно повысить эксплуатационные характеристики гидроизолирующих полиуретановых составов и расширить область их применения в строительстве [10–12].

В качестве эффективных гидроизолирующих материалов нами предложены полиуретановые каучуки, полученные полимеризацией уретановых олигомеров с эпоксидной смолой ЭД-20. Катализатором полимеризации служило химическое соединение на основе амина.

Синтезированы и исследованы лабораторные образцы гидроизолирующего покрытия на основе уретанового каучука. Методом оптической микроскопии высокого разрешения было проведено исследование морфологии исходных компонентов композиционных гидроизоляционных материалов на основе уретанового каучука — форполимера ФП-65, эпоксидного отвердителя (смеси ЭД-20 и УП-606/2 в соотношении 1 : 1) и полученных смесевых композиций — образцов № 1–6 (табл. 1 и 2) в отвержденном состоянии. Образцы были отобраны таким образом, чтобы получить наиболее точное представление

о характере дисперсности материалов и наполненного пленочного покрытия.

Для исследования морфологии пленочных образцов смесевых композиций использовали аналитический комплекс на базе исследовательского оптического микроскопа марки *Leica DM-2500*, цветной цифровой камеры высокого разрешения с охлаждением Пельтье марки *Leica ВАС-420* и специализированной компьютерной станции. Захват, архивирование и количественная обработка изображений осуществлялись с помощью сопутствующего программного обеспечения *Leica Las*. Образцы были приготовлены в виде отвержденных пленок материала и помещены между предметным и покровным стеклами. Исследование проводили на просвет в режимах светлого поля, фазового контраста и скрещенных николей.

На рис. 1 представлены микрофотографии исходных компонентов эпоксидуретанового свя-

Таблица 1

**Составы образцов эластомерной
основы гидроизоляционного материала
(эпоксидуретановой матрицы)**

№ п/п	Компоненты состава	Номер образца				
		1	2	3	4	5
1	Форполимер (синтетический уретановый каучук) ФП-65, масс. ч.	100	100	100	100	100
2	Эпоксидный отвердитель, масс. ч. (соотношение эпоксидной смолы ЭД-20 к аминному катализатору УП-606/2 1 : 1)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5

Таблица 2

**Состав наполненного пленочного
гидроизолирующего покрытия**

№ п/п	Компоненты состава	Номер образца
		6
1	Форполимер (синтетический каучук) ФП-65, масс. ч.	100
2	Катализатор УП-606/2, масс. ч.	1,5
3	Эпоксидная смола ЭД-20, масс. ч.	1,5
4	Твердый хлорпарафин ХП-1100, масс. ч.	100

Рис. 1. Микрофотографии компонентов эпоксиуретановой матрицы: а — уретановый форполимер ФП-65, режим светлого поля, 200×200 мкм; б — отвердитель/катализатор — смесь ЭД-20 и УП-606/2 (1 : 1), режим скрещенных николей, 200×200 мкм

зующего — уретанового форполимера ФП-65 (жидкого каучука) и отвердителя/катализатора — смеси ЭД-20 и УП-606/2 — 1 : 1.

Как видно из представленных микрофотографий, уретановый форполимер (олигомерный синтетический каучук) ФП-65 представляет собой однородный гомогенный материал, не содержит надмолекулярных образований с резким варьированием оптической плотности (рис. 1, а). Эпоксидный отвердитель, который представляет собой смесь эпоксидного олигомера ЭД-20 и аминного отвердителя УП-606/2 (1 : 1), представляет собой гетерогенный, но все же достаточно однородный по структуре материал с регулярным чередованием микрофаз эпоксидной смолы и аминного отвердителя, что отчет-

ливо фиксируется в режиме фазового контраста и скрещенных николей (рис. 1, б).

Все исследованные композиции на основе форполимера ФП-65 и эпоксидного отвердителя без наполнителей (образцы составов № 1–5) содержат дисперсную оптически плотную фазу сферической или близкой к сферической формы (рис. 2), отчетливо заметную в режиме светлого поля. Диапазон размеров дисперсной фазы в композициях достаточно широкий и не зависит от количественного содержания отвердителя в указанном диапазоне концентраций. Нами были получены и исследованы образцы композиционного материала с различным соотношением компонентов ФП-65 к эпоксидному отвердителю с шагом 0,5 %масс.: от 100 : 0,5 до 100 : 2,5 и оценены однородность и размеры дисперсных образований. При этом каких-либо существенных количественных зависимостей в размерах дисперсных фаз в зависимости от соотношения компонентов форполимера и отвердителя обнаружено не было. По микрофотографиям для различных соотношений ФП-65 : (ЭД-20 + УП-606/2) установлены следующие размеры оптически плотных фазовых образований: а) 100 : 0,5 — от 30 до 260 мкм; б) 100 : 1,0 — от 70 до 325 мкм; в) 100 : 1,5 — от 110 до 370 мкм; г) 100 : 2,0 — от 55 до 260 мкм; д) 100 : 2,5 — от 75 до 385 мкм (см. рис. 2).

Результаты микрофотографического исследования морфологии композиционного материала на основе форполимера ФП-65 с эпоксидным

Рис. 2. Микрофотографии (2053×1540 мкм) эпоксиуретановой матрицы, полученные в режиме светлого поля, при различных соотношениях форполимера к эпоксидному отвердителю, %масс.: а — 100 : 0,5; б — 100 : 1,0; в — 100 : 1,5; г — 100 : 2,0; д — 100 : 2,5

Рис. 3. Микрофотографии образца № 6, полученные в режиме светлого поля со степенью увеличения: а — $\times 40$ раз; б–д — $\times 80$ раз, размером 2067×1851 мкм

отвердителем ЭД-20 + УП-606/2 в соотношении 1:1, наполненного порошкообразным хлорпарафином ХП-1100 в количестве 100 %масс. по отношению к связующему (образец № 6, см. табл. 2) представлены на рис. 3.

Установлено, что образец состава № 6 имеет сложную гетерогенную структуру: содержит пустоты размерами от 90 до 400 мкм (рис. 3, а), сферические включения диаметром от 15 до 215 мкм, оптически плотные частицы произвольной формы с размерами от 10 до 215 мкм 9 (рис. 3, б–д).

Заметно, что гетерогенность наполненной хлорпарафином ХП-1100 композиции существенно выше, чем ненаполненной исходной эпоксиуретановой матрицы. Из представленных микрофотографий очевидно, что наполнитель хлорпарафин ХП-1100 не совмещается с эпоксиуретановым связующим и образует в эластичной матрице собственную фазу в виде частиц глобулярной формы с выраженной границей раздела фаз. Во многих случаях заметен развитый пограничный диффузионный слой на межфазной границе (рис. 3, з, д). Также в структуре материала обнаружены включения сферической формы, предположительно — пузырьки воздуха, вовлеченные в полимерную матрицу при интенсивном перемешивании, что подтверждается сведениями о газовыделении в вакууме в подобных системах [13].

Морфология смесей двух разнородных полимеров зависит от природы и структуры исходных компонентов и межфазного переходного слоя, образующегося в результате диффузии ча-

стей макромолекул контактируемых полимеров. Если взаимодействия макромолекул различных полимеров сильнее, чем силы межмолекулярного взаимодействия в отдельных компонентах, то вероятность образования гомогенной, однофазной системы достаточно большая. В том случае, если силы межмолекулярного взаимодействия в отдельных компонентах больше сил взаимодействия молекул разных полимеров смеси, система будет иметь гетерогенный, двухфазный характер. В таких полимерных системах вследствие диффузии сегментов макромолекул образуется контактный переходный слой [14, 15], который оказывает большое влияние на физические свойства смеси полимеров. В нашем случае, вероятнее всего, реализован последний вариант полимерной смеси.

На основании исследования морфологии и структуры эпоксиуретановых пленочных образцов методом оптической микроскопии установлено, что образцы гидроизолирующего герметика неоднородны по структуре, являются гетерогенными системами, содержат дисперсную оптически плотную фазу сферической (глобулярной) или близкой к сферической формы размерами от 30 до 380 мкм. Увеличение доли отвердителя в пределах от 0,5 до 2,5 %масс. существенно не сказывается на размерах дисперсной фазы, но влияет на физико-механические характеристики материала (табл. 3).

При введении в композицию хлорпарафинового наполнителя увеличился объем дисперсной

Таблица 3

Физико-механические характеристики образцов № 1–6

№ образца	Значения характеристик образцов			
	Условное напряжения при 100 %-ном удлинении, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шору, ед. тв. по Шору А
1	0,7	2,8	920	35
2	0,7	1,9	440	37
3	1,1	1,7	140	41
4	1,0	1,1	120	41
5	1,0	0,9	110	45
6	1,2	1,6	380	58

фазы и появились инородные включения, вероятно — воздушные пузырьки. Если сравнивать характеристики композитов (наиболее близким ненаполненным составом является образец № 3), можно заметить, что с введением хлорпарафина в количестве 100 масс. ч. по отношению к эпоксиуретановому эластомеру относительное удлинение материала увеличивается (от 140 до 380 %), повышается прочность при разрыве (от 0,9 до 1,6 МПа), а также увеличивается твердость (от 41 до 58 по Шору А), что не противоречит ожиданиям и является вполне закономерным.

Выводы

В результате проведенных микрофотографических исследований было установлено, что при приготовлении смесового композитного гидроизолирующего материала на основе эпоксиуретановой матрицы образуется неоднородное по своей структуре покрытие, содержащее дисперсную фазу сферической формы, предположительно — воздушные пузырьковые включения. При эксплуатации такого покрытия в дальнейшем существует риск снижения защитных характеристик гидроизолирующего материала. Дальнейшие исследования должны быть направлены на обеспечение условий формирования более однородного по структуре пленочного гидроизоляционного материала.

Библиографический список

1. Зарубина Л. П. Гидроизоляция конструкций, зданий и сооружений. СПб.: БХВ-Петербург, 2011. 272 с.
2. Латышева Л. Ю., Смирнов С. В. Как защититься от воды и сырости? // Строительные материалы. 2003. № 8. С. 24–25.

3. Петрова А. П., Донской А. Н., Чалых А. Е., Щербина А. А. Клеящие материалы. Герметики: справочник / под ред. А. П. Петровой. СПб.: Профессионал, 2008. 589 с.

4. Матвеева Л. Ю., Синайский А. Г., Андреева Е. Е. и др. Демпферные гидроизолирующие покрытия и составы «Гидрофор» на основе полиизоциануретанов // Строительные материалы. 2016. № 7. С. 63–68.

5. Матвеева Л. Ю., Ефремова М. А., Отвалко Ж. А., Коротков С. И., Фомин С. Е., Раилкин А. И. Инновационные покрытия для защиты гидротехнических сооружений // X науч.-техн. конф. «Гидроэнергетика. Гидротехника. Новые разработки и технологии»: тезисы докладов. Санкт-Петербург, 20–22 октября 2016 г. С. 157.

6. Бирюкова О. В., Буслова Ф. Б., Шаповалов Л. Ф., Фиговский О. Л. Гибридные неизоцианатные полиуретановые клеи и герметики // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 7. С. 18–22.

7. Матвеева Л. Ю., Кукса П. Б., Ефремова М. А., Ястребинская А. В. Новые строительные герметики с демпферными свойствами на основе уретанового форполимера // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2016. № 12. С. 206–212.

8. Белан В. И. Использование композиционных материалов в строительстве — новый этап качества // Сб. материалов XI науч.-техн. конф. «Гидротехника. Гидроэнергетика. Новые разработки и технологии». Санкт-Петербург, 2017. С. 27–28.

9. Chike K. T., Murick M. L., Lyon R. E., Angel S. M. Raman and Infrared studies of an Epoxy Resin // Appl. Spectroscopy. 1993. Vol. 47. № 10. Pp. 1630–1635.

10. Строганов В. Ф. Перспективы создания высокопрочных и эффективных модифицированных полимер-полимерных эпоксидных адгезивов // Сб. тр. Междунар. конф. «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии». Дзержинск, 17–19 сентября 2013 г. С. 27–33.

11. Матвеева Л. Ю., Ефремова М. А., Шершнев Н. С. Демпферные гидроизоляционные компози-

ты на основе модифицированных полиуретановых каучуков / Жизненный цикл конструкционных материалов (от получения до утилизации) // под ред. С. А. Зайдеса: материалы VII Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием. Иркутск, 26–28 апреля 2017 г. Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2017. С. 178–185.

12. Li W., Bouzidi L., Narine S. S. Current research and development status and prospect of hot-melt adhesives: a revive // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008. Vol. 47, № 20. Pp. 7524–7532.

13. Захарян Р. А., Лунин Б. С., Крейсберг В. А. Газовыделение в вакууме из некоторых зарубежных эпоксидных и керамических клеев // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2015. № 5. С. 8–11.

14. Кулезнев В. Н. Исследование структуры и свойств смесей полимеров: дис. ... д-ра хим. наук. М., 1974. 280 с.

15. Тхакахов Р. Б. Морфология, процессы релаксации и разрушения смесей полимеров разных классов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Нальчик, 2013. 330 с.

References

1. Zarubina L. P. *Gidroizolyatsiya konstruksiy, zdaniy i sooruzheniy* [Waterproofing of structures, buildings and constructions]. St. Petersburg, BHV-Petersburg, 2011, 272 p.

2. Latysheva L. Yu., Smirnov S. V. *Kak zashchititsya ot vody i syrosti?* [How to protect oneself from water and dampness?]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2003, no. 8, pp. 24–25.

3. Petrova A. P., Donskoy A. N., Chalykh A. E., Shcherbina A. A. *Kleyashchie materialy. Germetiki. Spravochnik* [Gluing materials. Encapsulating materials. Reference book]. Ed. by Petrova A. P. St. Petersburg, Professional Publ., 2008, 589 p.

4. Matveeva L. Yu., et al. *Dempfernye gidroizoliruyushchie pokrytiya i sostavy «Gidrofor» na osnove poliizotsianuretanov* [Damping waterproofing coatings and “Hydrophore” compositions based on polyisocyanurates]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2016, no. 7, pp. 63–68.

5. Matveeva L. Yu., et al. *Innovatsionnye pokrytiya dlya zashchity gidrotekhnicheskikh sooruzheniy* [Innovative coatings for the protection of hydraulic engineering structures]. *Trudy X nauch.-tekhn. konf. «Gidroeenergetika. Gidrotekhnika. Novye razrabotki i tekhnologii»*. Tezisy докладов [Proc. of the X sci.-tech. conf. “Hydropower. Hydraulic engineering. New developments and technologies”. Reports' theses]. Saint-Petersburg, October 20–22, 2016, 157 p.

6. Biryukova O. V., Buslova F. B., Shapovalov L. F., Figovskiy O. L. *Gibridnye neizotsianatnye poliuretanovye klei i germetiki* [Hybrid non-isocyanate polyurethane adhesives and sealants]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii – Adhesives. Sealants. Technologies*, 2005, no. 7, pp. 18–22.

7. Matveeva L. Yu., Kuksa P. B., Efremova M. A., Yastrebinskaya A. V. *Novye stroitel'nye germetiki s dempfernymi*

svoystvami na osnove uretanovogo forpolimera [New construction sealants with damping properties on the basis of urethane prepolymer]. *Vestnik BGTU im. V. G. Shukhova – Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov*, 2016, no. 12, pp. 206–212.

8. Belan V. I. *Ispol'zovanie kompozitsionnykh materialov v stroitel'stve — novyy ehtap kachestva* [Usage of composite materials in the construction as a new quality stage]. *Trudy XI nauch.-tekhn. konf. «Gidrotekhnika. Gidroeenergetika. Novye razrabotki i tekhnologii»* [Proc. of the XI sci.-tech. conf. “Hydraulic engineering. Hydropower. New developments and technologies”]. Saint-Petersburg, 2017, pp. 27–28.

9. Chike K. T., Murick M. L., Lyon R. E., Angel S. M. Raman and Infrared studies of an Epoxy Resin. *Appl. Spectroscopy*, 1993, vol. 47, no. 10, pp. 1630–1635.

10. Stroganov V. F. *Perspektivy sozdaniya vysokoprechnykh i ehffektivnykh modifitsirovannykh polimer-polimernykh ehpkosidnykh adgezivov* [Prospects of creating high-strength and effective modified polymer-polymer epoxy adhesives]. *Trudy Mezhdunar. konf. «Sovremennye dostizheniya v oblasti kleev i germetikov. Materialy, syr'e, tekhnologii»* [Proc. of the Int. conf. “Modern achievements in the field of adhesives and sealants. Materials, raw materials, technologies”]. Dzerzhinsk, September 17–19, 2013, pp. 27–33.

11. Matveeva L. Yu., Efremova M. A., Shershneva N. S. *Dempfernye gidroizolyatsionnye kompozity na osnove modifitsirovannykh poliuretanovykh kauchukov* [Damping waterproofing composites based on modified polyurethane rubbers]. *Mat-ly VII Vseros. nauch.-tekhn. konf. s mezhdunar. uchastiem «Zhiznennyy tsikl konstruksionnykh materialov (ot polucheniya do utilizatsii)»* [Proc. of the sci.-tech. conf. with int. participation “Life cycle of structural materials (from production to disposal)”]. Ed. by Zaydes S. A. Irkutsk, April 26–28, 2017. Irkutsk, IRNITU Publ., 2017, pp. 178–185.

12. Li W., Bouzidi L., Narine S. S. Current research and development status and prospect of hot-melt adhesives. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, vol. 47, no. 20, pp. 7524–7532.

13. Zakharyan R. A., Lunin B. S., Kreysberg V. A. *Gazovydelenie v vakuume iz nekotorykh zarubezhnykh ehpkosidnykh i keramicheskikh kleev* [Gas emission in vacuum from some foreign epoxy and ceramic adhesives]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii – Adhesives. Sealants. Technologies*, 2015, no. 5, pp. 8–11.

14. Kuleznev V. N. *Issledovanie struktury i svoystv smesey polimerov*. Diss. dokt. khim. nauk [Investigation of the structure and properties of polymer mixtures. Dr. Sci. Chem. Diss.]. Moscow, 1974, 280 p.

15. Thakakhov R. B. *Morfologia, protsessy relaksatsii i pazrusheniya smesey polimerov raznykh klassov*. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Morphology, processes of relaxation and destruction of mixtures of polymers of different classes. Dr. Sci. Phys.- Math. Diss.]. Nalchik, 2013, 330 p.