

Н. І. БІЛОШИЦЬКА (Східноукраїнський національний університет ім. Володимира Даля, Луганськ)

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ НАПОВНЕНОЇ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ ПЛАСТБЕТОНУ

У статті викладено результати досліджень впливу технологічних факторів на властивості та експлуатаційні характеристики розроблюваних пластбетонів для ремонтно-відбудовних робіт.

В статье изложены результаты исследований влияния технологических факторов на свойства и эксплуатационные характеристики разрабатываемых пластбетонов для ремонтно-восстановительных работ.

In the article the research results of influence of technological factors on properties and characteristics of the plastoconcretes under development for repair-reconstruction work are presented.

Проблема забезпечення довговічності матеріалів і конструкцій на сучасному етапі розвитку технології бетону розглядається з техніко-економічних позицій. Ефективність матеріалів і конструкцій, що експлуатуються в агресивних середовищах, визначається приведеними витратами на виготовлення конструкцій, зведення будівель і споруд, витратами на захист від корозії, ремонт, а також втратами в народному господарстві від простоїв виробництва під час ремонту конструкцій. Висока техніко-економічна ефективність бетонних і залізобетонних конструкцій значною мірою визначається їхньою довговічністю при мінімальних витратах на їхнє утримування у процесі експлуатації.

Під назвою «пластбетон» розуміється бетон, у якому в якості сполучних застосовують полімери – малов'язкі термореактивні смоли, здатні при додаванні отверджуючих компонентів переходити у твердий неплавкий стан [1, 2]. Порівняно зі звичайними цементними бетонами, пластбетони і полімербетони відрізняються істотним збільшенням міцності на розтяг при згині (відношення міцності на розтяг при згині до міцності при стиску іноді досягає 1 : 2) і підвищеним зчепленням майже з усіма будівельними матеріалами. При цьому найчастіше міцність при стиску стику зі старим бетоном вище міцності старого бетону. Полімербетони і пластбетони також характеризуються підвищеною стійкістю до стирання і впливу агресивних середовищ. Поверхня таких бетонів не запилюється. Однак недолік полімербетонів полягає у вимиванні емульгатора при тривалому впливі води, у зв'язку з чим обмежується галузь застосування матеріалу. Основною перешкодою широкого застосування пластбетонів є набрякання й усадка полімерів при позмінному зволоженні

і висиханні, викликаючи розвиток внутрішніх напружень, тим самим знижуючи довговічність конструкцій з такого бетону.

Пластбетони за своєю природою є високоміцними і стійкими матеріалами, властивості яких піддаються направленій зміні в широких межах. Високі показники статичної і динамічної міцності, зносостійкості і хімічного опору пластбетонів дозволяють широко використовувати їх при зведенні споруд, які експлуатуються в умовах дії різноманітних агресивних середовищ.

Метою роботи є дослідження початкової стадії формування просторової структури полімерної матриці, що є відповідальною за становлення експлуатаційних властивостей пластбетону та встановити особливості формування структури наповненої полімерної матриці.

На властивості пластбетону на фурановій зв'язуючій речовині впливає цілий ряд технологічних факторів, у тому числі вибір вихідних матеріалів.

В якості полімерної зв'язуючої речовини використаний фурфурольно-ацетоновий мономер ФА, що випускається на Миколаївському гідролізно-дріжджовому заводі, хімічний склад якого наступний: монофурфуриліденацетон – 66...69 %; дифурфуриліденацетон – 23...25 %; полімерні продукти – 3...5 %; вода – 0,7...1,3 %; ацетон – до 1 %; фурфурол – до 1,3 %; зольність 0,1...0,3 %.

Щільність мономера ФА при 20 °С складає 1,11...1,16 кг/дм³, рН знаходиться в межах 4,0; швидкість полімеризації з бензолсульфоокислою при 170 °С – не більш 90 с; вміст вологи – не більш як 2 %; розчинність в ацетоні повна.

Для модифікації полімерної зв'язуючої речовини використана кисла смола – техноген-

ний продукт Дніпропетровського коксохімічного заводу, а також фуриловий спирт – побічний продукт виробництва фурфуролу.

Утворення кислій смоли при ректифікації сирого бензолу відбувається під каталітичним впливом концентрованої сірчаної кислоти на реакцію полімеризації, що протікає між неграничними і сірчистими сполуками. Кисла смола робить на фуранові композиції пластифікуючу дію і знижує витрату мономера ФА.

Хімічний склад кислій смоли наступний, мас. ч.: бензолні вуглеводні – 10...17,4; кислотна частина – 20,4; вода після відстою – 1,0...1,5; інше – полімери. Щільність кислій смоли 1,175 кг/дм³.

В якості отверджувача фуранової зв'язуючої речовини використана бензолсульфокислота (БСК) C₆H₅SO₃H, що представляє собою кристалічний продукт із відносною молекулярною масою 158,8. Хімічний склад БСК наступний, мас. ч.: моносульфокислота бензолу – 98,4...98,6; вільна сірчана кислота – 1,2...1,4 %; бензол – не більш як 0,2 %.

В якості тонкодисперсного наповнювача полімерної зв'язуючої речовини використані мелений цегельний бій, шлам гірничозбагачувальних комбінатів Криворізького гірничорудного басейну з питомою поверхнею 250...400 м²/кг, що містить SiO₂ 89...94 %, а також тонкодисперсний кремнезем, що представляє собою білий порошок, одержуваний з фільтрових осадків Стаханівського заводу феросплавів, ТУ 14-5-157-93. Істинна щільність кремнезему складає 2,2 кг/дм³, середня питома поверхня – 250...300 м²/кг. Для з'ясування впливу різних факторів на процеси структуроутворення наповненої полімерної матриці пластбетону використаний портландцемент ПЦ П/Б-Ш-400 Краматорського цементного заводу і ПЦ І-400-Н ВАТ «Балцем».

Процеси взаємодії в наповненій полімерній композиції з моменту готування розчину протікають у такий спосіб. При введенні мономера ФА разом з кислотою смолою і фуриловим спиртом – ФАКФ – смола, що має глобулярну структуру, утворює локальні просторові структури (мікрогель) у присутності отверджувача. Внаслідок низької концентрації і малої відносної молекулярної маси (300...500) структура полімеру неоднорідна: присутні як глобули смоли й отверджувача, так і мікрогелі, причому в'язкість одержуваного розчину незначно відрізняється від в'язкості води. При взаємодії полімерного розчину з поверхнею часток цементу відбувається утворення рівноважного адсорб-

ційного шару смоли. Молекули, що знаходяться в адсорбційному шарі, не беруть участі у реакції отвердження, сприяючи посиленню гальмуючої ролі гідратних оболонок, що екранують. Смола і продукти отвердження смоли внаслідок наявності полярних ОН-груп з високою енергією когезії і вивільнення додаткової їхньої кількості при розкритті фуранового кільця мають високу адгезійну здатність до різного роду поверхонь, у тому числі і до продуктів гідратації клінкерних мінералів [3]. Завдяки цьому отверджені продукти смоли, що осаджуються в капілярно-пористій системі розчину при відсмоктуванні води цементом, а також смола, що адсорбувалася на поверхні продуктів гідратації, надійно кольматують поровий простір і перешкоджають виникненню фільтраційних потоків порової рідини. Утворення додаткових зв'язків у тверднучому полімерцементному розчині типу полімер - цементні частки і гідратні новоутворення, зв'язування розчинника в сітці мікрогелю, а також кольматация порового простору сприяють підвищенню седиментаційної стійкості розчину [4].

При взаємодії молекул полімеру з твердим тілом поверхня його покривається тонким шаром полімеру, що утримується адсорбційними силами. Джерелом цих сил є некомпенсовані зв'язки на поверхні цементу або в міжфазному шарі. Основою адсорбційних процесів є загальний закон, що виражається в мимовільному зменшенні запасу вільної енергії в системі. Прагнучи знизити свою поверхневу енергію і нейтралізувати електричний заряд, дисперсна частка цементу притягує до себе молекули полімеру, що мають дипольну структуру. Під впливом силового поля, що створюється активними центрами на поверхні часток цементу, до яких притягуються диполі полімеру, знижується кінетична енергія його молекул, що ускладнює їх відрив від мінеральних часток. Оскільки активні центри відділені один від одного енергетичними бар'єрами, то для переміщення молекул полімеру в силовому полі поверхні твердих часток необхідний зовнішній тепловий або механічний вплив. Роз'єднані частки і флокули, знаходячись спочатку у зваженому стані, поступово випадають у вигляді осаду, витісняючи полімер, шар якого над осадом тим товще, чим більше полімеру замішування понад оптимальну кількість утримується в наповненому полімерному тісті.

Оскільки вміст мінеральної складової впливає на властивості полімерної зв'язуючої речовини, а, отже, і на властивості бетону, для ви-

значення оптимального наповнення в першу чергу проведені дослідження міцності фуранових безцементних композицій. Досліди проводилися на зразках розміром 50x50x50 мм. Аналіз отриманих результатів показав, що криві міцності фуранових композицій складаються з висхідної, екстремальної і спадної частин. Обґрунтування ходу кривих можна представити у такий спосіб. Оскільки наповнена система складається з трьох структурних елементів – наповнювача, міжфазного шару і полімеру, у залежності від вмісту кожного з них визначаються властивості полімерної зв'язуючої речовини.

Міжфазний шар є неоднорідним і не має чітких границь. До його складу входять поверхневий шар наповнювача, що змінився під дією полімеру, адсорбційний шар полімеру і полімер, який знаходиться в структурованому стані. Як встановлено дослідженнями [5], міцність міжфазного шару вище міцності полімерної матриці. Це дозволяє зробити висновок, що при оптимальному наповненні полімерної композиції відбувається підвищення значень міцнісних характеристик полімерної зв'язуючої речовини.

Таким чином, у висхідній зоні полімеру недостатньо для повного змочування зерен наповнювача. Друга структурна зона – ділянка екстремуму – відноситься до оптимального. Для цієї зони характерний стан, за якого найбільша кількість полімеру переведена в міжфазний шар. Суміші такого складу характеризуються високою легкоукладальністю і при отвердженні утворюють щільну структуру. Для третьої зони (спадна область) характерно зниження міцнісних показників за рахунок росту частки об'ємного полімеру. Суміші таких складів також мають задовільну легкоукладальність і після отвердження утворюють міцну полімерну структуру, але відрізняються підвищеною деформативністю. Кінцеві значення міцності цієї структурної зони близькі до міцності зв'язуючих речовин на основі ненаповнених фуранових смол, оскільки наповнювача в системі так мало, що він не чинить впливу на властивості полімерної зв'язуючої речовини.

Дослідженнями встановлено, що найбільш ефективно застосування кремнійвміщуючих відходів – шламів гірничо-збагачувальних комбінатів у порівнянні з меленим цегельним боєм. Визначена оптимальна величина відношення «полімер – наповнювач», за якої міцність фуранових зв'язуючих речовин має максимальне значення, знаходиться в межах 0,6...0,7 залежно від питомої поверхні наповнювача. Ця законо-

мірність зберігається при використанні в якості полімерної зв'язуючої речовини фуранових композицій ФА (з невеликим відхиленням), ФАКС і ФАКФ.

У зв'язку з тим, що монофурфуріліденацетон, який міститься у фурфуролацетонівій зв'язуючій речовині, впливає на механізм полімерутворення, протягом якого відбувається реакція поліконденсації з виділенням води, що призводить до зниження показників фізико-механічних властивостей полімербетону, встановлена висока ефективність введення портландцементу до складу полімерної зв'язуючої речовини. При цьому експериментально встановлено, що при полімеризації кількість вільної води складає близько 6 % від маси мономера. Виходячи з цього, визначено оптимальний вміст портландцементу в полімерній зв'язуючій речовині, що складає 10...12 % від маси мономера.

Виконано дослідження міцнісних характеристик наповненого полімерцементного каменя; у дослідах використаний Краматорський портландцемент М400. Хід кривих зміни міцності наповненого полімерцементного каменя принципово не змінився порівняно з наповненою полімерною зв'язуючою речовиною, що підтверджує збереження закономірностей формування структури полімерцементної зв'язуючої речовини при введенні до її складу наповнювача з різною питомою поверхнею. Разом з тим, при введенні портландцементу до складу полімерної зв'язуючої речовини спостерігається збільшення міцності наповненої полімерної матриці в межах 16...18 %, що підтверджує доцільність використання цементу при приготуванні пластбетонної суміші. Крім того, при проведенні мікроскопічних досліджень встановлено утворення упорядкованої просторової структури полімерцементного каменя, що характеризується зменшенням пористості. У процесі триваючої гідратації зерен цементу збільшується об'єм новоутворень, у зв'язку з чим поступово зменшується об'єм капілярно-пористого простору. Цей показник визначається пористістю полімерної матриці. Результати визначення пористості зразків модифікованої фуранової зв'язуючої речовини з різними наповнювачами методом ртутної порометрії представлені у табл. 1. Значення інтегральної пористості свідчать про зменшення об'єму пор при введенні в модифіковану полімерну зв'язуючу речовину ФАКФ цементу і мікронаповнювача, причому ефект наповнення вище при введенні в якості наповнювача шламу ГЗК.

Структура пор наповненої полімерної матриці бетону

Вид полімерної матриці бетону	Питома пористість, см ³ /м ³	Розподіл пор по радіусах, %				Об'єм відкритих пор, %
		>10 ⁻⁶ м	10 ⁻⁷ м	10 ⁻⁸ м	<10 ⁻⁸ м	
ФАКФ	0,032	5,8	8,1	69,4	19,7	7,71
ФАКФ + ПГВФ + Ц	0,026	5,3	10,4	20,4	63,9	5,34
ФАКФ + Ц + шлам ГЗК	0,025	5,1	9,8	17,7	67,4	5,23

Розподіл пор за розмірами показує, що наповнення фуранової зв'язуючої речовини приводить не тільки до зменшення загального об'єму пор, але також до зміни об'ємів пор визначених розмірів. У зразках на чистій фурановій зв'язуючій речовині ФАКФ є значний об'єм макропор радіусами 10⁻⁶...10⁻⁵ м і перехідних пор радіусами 10⁻⁸...10⁻⁷ м, що теоретично проникні для води, тобто служать шляхами фільтрації. При наповненні полімерної зв'язуючої речовини ФАКФ цементом і ПГВФ максимум пористості приходить на пори радіусу 7·10⁻⁸ м, а при наповненні зв'язуючої речовини цементом і шламом ГЗК – 2·10⁻⁸ м. У віці 28 діб макропори заростають продуктами отвердження смоли і гідратних новоутворень клінкерних мінералів.

1. Доведено доцільність застосування в якості зв'язуючої речовини сополімерів – фурфурацетонного мономера ФА, фурилового спирту і кислоти смолки, що забезпечує керування властивостями полімерних композицій з підвищеними експлуатаційними характеристиками, призначених для ремонтних робіт.

2. Встановлено механізм структуроутворення наповненої полімерної матриці пластбетону, який полягає у формуванні міжфазного шару, що характеризується підвищеною міцністю порівняно з ненаповненою полімерною матрицею, а також у зв'язуванні конденсаційної вологи введеним поглиначем. При цьому оптимальним поглиначем конденсаційної вологи в процесі полімеризації композиції на основі мономера ФА є портландцемент, кількість якого визначається вмістом полімерної зв'язуючої речовини з урахуванням виділення 0,5 моль води на 1 моль фурфуриліденацетону.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Елшин, И. М. Пластбетон [Текст] / И. М. Елшин. – К.: Будівельник, 1967. – 128 с.
2. Армополимербетон в транспортном строительстве [Текст] / под ред. В. И. Соломатова. – М.: Транспорт, 1979. – 232 с.
3. Аскарлов, М. А. Синтез ионогенных полимеров [Текст] / М. А. Аскарлов, Т. А. Джалилов. – Ташкент: ФАН, 1978. – 81 с.
4. Дорофеев, В. С. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций [Текст] / В. С. Дорофеев, В. Н. Выровой. – Одесса, 1998. – 168 с.
5. Формирование структуры композиционных материалов и их свойства [Текст] / Б. В. Гусев и др. – М.: Научный мир, 2006. – 560 с.

Надійшла до редколегії 25.03.2009.