

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НАПОЛНЕННЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

У статті наведено результати експериментально-теоретичних досліджень особливостей структуроутворення наповнених композицій на основі алкілрезорцинів. Показано високу ефективність розчинів для улаштування протифільтраційних екранів на спорудах, що експлуатуються в умовах впливу ґрунтових вод.

В статье представлены результаты экспериментально-теоретических исследований особенностей структурообразования наполненных композиций на основе алкилрезорцинов. Показана высокая эффективность растворов для устройства противофильтрационных экранов на сооружениях, эксплуатирующихся в условиях воздействия грунтовых вод.

The article presents the results of experimental and theoretical study of structure-forming peculiarities in alkyl-resorcin-based filled-in composites. A high efficiency of the mortars for construction of anti-filtration screens in facilities, operated in conditions of exposure to ground waters, has been demonstrated.

Применение обычных цементно-песчаных растворов для устройства защитных экранов недостаточно эффективно по следующим причинам: такие растворы не обладают высокой степенью водонепроницаемости и стойкостью к агрессивным воздействиям, получение равнопрочного сцепления поврежденного бетона конструкций с раствором не представляется возможным, деформативные характеристики растворов отличны от характеристик бетона конструкций, растворы характеризуются длительными сроками твердения. К числу недостатков относится также усложнение технологического процесса ремонтно-восстановительных работ при отрицательных температурах воздуха. В связи с этим необходима разработка новых материалов, обеспечивающих проектные свойства защитного слоя. Для этого вязкость ремонтных смесей должна быть близкой к вязкости воды, ее первоначальное значение должно сохраняться либо незначительно изменяться в течение технологического времени, а потеря текучести раствора – в строго регулируемые сроки.

Применение полимерных композиций является одним из перспективных направлений в защите транспортных сооружений от грунтовых вод. Кроме того, полимерные материалы отличаются повышенным сцеплением с основными строительными материалами.

Однако применение традиционных полимерных композиций, используемых при ремонте конструкций сооружений, непосредственно не контактирующих с грунтовыми водами, не всегда возможно в особых условиях восстановления подземных туннелей и других элементов, подлежащих обводнению. Сложность состоит в

изменении свойств ремонтных смесей при их нагнетании в пустоты, щели и трещины вследствие массо- и теплообмена с заобделочным пространством. Таким образом, необходим поиск новых компонентов ремонтных смесей, обеспечивающих сохранение технологических характеристик в процессе проведения работ, а также проектные эксплуатационные свойства. Из этого сложного комплекса основное внимание следует уделить изучению закономерностей распространения гидроизолирующего раствора переменной вязкости в массиве при устройстве противофильтрационного экрана с учетом сроков потери текучести, а также исследованию прочности и долговечности укрепления в зависимости от среды и температуры.

Для расширения возможности использования полимеров для работ такого рода необходим поиск новых материалов, позволяющих осуществить замену дорогостоящих химических продуктов другими, экономически эффективными и равноценными по эксплуатационным характеристикам. С этой целью исследованы полимерные растворы на основе сланцефенольной композиции.

Фенольный компонент, суммарный экстракт сланцевых фенолов из подсмольной воды, входящий в композицию в количестве 60 %, содержит до 90 % высокоактивных алкилрезорцинов. В качестве наполнителя полимерного раствора использована пыль-унос цементных заводов, образуемая в процессе обжига сырьевой смеси во вращающихся печах, которая выносится газами в дымовую трубу и улавливается электрофильтрами. Пыль-унос представляет собой смесь не полностью обожженного дека-

роонизированного сырья и состоит из мельчайших частиц низкоосновных клинкерных минералов и щелочных соединений, возгоняемых из сырьевой смеси. Пыль-унос характеризуется высоким содержанием щелочей до 14 %, которые находятся в свободном состоянии [1], удельная поверхность – около $600 \text{ м}^2/\text{кг}$, что увеличивает проникающую способность наполненных полимерных растворов в трещины и поры бетона конструкций. Кроме того, использование высокощелочной пыли для полимерных растворов дает возможность наиболее эффективно утилизировать отходы производства и значительно расширить ассортимент растворов для устройства противofильтрационной защиты сооружений, эксплуатирующихся в условиях обводнения.

Необходимое количество наполнителя в соотношении полимер – наполнитель от 1:1 до 2:1 вводилось в водный раствор алкилрезорцина с отвердителем и регуляторами сроков потери текучести, в качестве которых использованы хлористый кальций и кальцинированная сода.

Структурно-механические и физико-химические свойства наполненных полимерных растворов зависят от свойств минерального наполнителя и полимерного связующего, их количественного соотношения, способа приготовления композиции и режима отверждения.

В отличие от цементных растворов, структурообразование в такой системе обуславливается двумя одновременно протекающими процессами: полимеризацией смолы и гидратацией клинкерных минералов, содержащихся в цементной пыли. При совмещении этих столь различных по свойствам веществ образуются материалы со сложной органо-минеральной структурой и специфическими особенностями, заимствованными как у цементов, так и у полимеров [2].

Вязкость наполненных полимерных растворов на основе алкилрезорцинов находится в прямой зависимости от количества вводимых добавок (формалин, кальцинированная сода, хлористый кальций) и концентрации минерального компонента. Например, исследованиями установлено, что при введении в раствор 50 % пыли-уноса от массы смолы вязкость на начальной стадии равна $20 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$, а при содержании пыли-уноса 60 и 80 % соответственно $27 \cdot 10^3$ и $48 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Из результатов экспериментов, следует, что при концентрации в растворе пыли-уноса 60–90 % на определенном промежутке времени кальцинированная сода вызывает коагуляционное разжижение, то есть понижение вяз-

кости. В растворах с добавкой хлористого кальция это явление не наблюдается.

Полимерные растворы с наполнителем пыль-унос характеризуются удовлетворительной прокачиваемостью и отсутствием седиментации. Наполненные полимерные растворы на основе алкилрезорцинов относятся к вязко-дисперсным системам, для которых характерно наличие статического напряжения сдвига (внутренней структуры). Одна из первых попыток объяснить эти процессы была сделана при создании теории Бунгерберга де Йонга [3], который предположил, что структурная сетка образуется вследствие обнажения отдельных участков поверхности частиц из-под сольватной оболочки и последующего их слияния. А. И. Рабинерсон вообще не учитывал роли сольватных оболочек, считая, что цепочечная структура возникает в результате непосредственного контакта твердых частиц дисперсной фазы в зависимости от поверхностных свойств, в которых возникающие структуры можно разделить на рыхлые и компактные. Другие исследователи объясняли возникновение структуры увеличением сольватации частиц, уделяя большое внимание эластичным свойствам сольватных оболочек.

Объединяет противоположные мнения о процессах структурообразования теория, развитая П. А. Ребиндером и его школой, согласно которой структуры дисперсных систем можно разделить на возникающие в суспензиях, а также в коллоидных и малоконцентрированных системах. Первые обусловлены упругостью сольватных оболочек, препятствующих взаимодействию частиц, и определяют стабильность системы. Структуры второго типа могут возникать в тех случаях, когда частицам свойственна анизодиаметричность формы. Частицы, имея на углах и ребрах утонченные сольватные пленки, легко взаимодействуют молекулярными силами в этих активных центрах и образуют сетчатую структуру.

По характеру связей между отдельными элементами все структуры делятся на обратимые коагуляционно-тиксотропные и необратимые конденсационно-кристаллизационные, к которым относятся наполненные полимерные растворы. Контакты между элементами конденсационно-кристаллизационной структуры возникают в результате образования прочных химических связей, а также при срастивании кристаллов в процессе выкристаллизовывания. Для таких структур характерны упругохрупкие свойства: разрушение связей между частицами таких систем происходит необратимо.

Полимерные растворы с наполнителем пылью-уносом характеризуются более высокими значениями статического напряжения сдвига. Например, статическое напряжение сдвига раствора, содержащего 28 % формалина, 1,5 % кальцинированной соды и 50 % пыли-уноса, равно $4,9 \cdot 10^{-1}$ Па, его значения возрастают пропорционально количеству наполнителя (таблица). Статическое напряжение сдвига также зависит от содержания в смеси отвердителя и регуляторов отверждения.

Таблица

Реологические характеристики наполненных растворов на основе алкилрезорцина

Свойства	Содержание минерального наполнителя от массы смолы, %				
	50	60	70	80	90
Статическое напряжение сдвига, Па	0,51	0,95	1,51	2,35	3,37
Вязкость, 10^3 Па·с	20	27	33	49	79

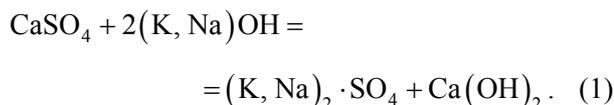
Примечание. Состав раствора: алкилрезорцин, вода, формалин – 1:0,72:0,28

Таким образом, концентрация твердой фазы, конфигурация частиц и их поверхностные свойства оказывают существенное влияние на внутреннюю структуру полимерных растворов. При этом, чем выше дисперсность наполнителя и его концентрация, тем полнее развиваются процессы структурообразования.

Весьма важным условием, успешного применения наполненных полимерных растворов для устройства противодиффузионной защиты является отверждение фильтрата. В этом случае фильтрат способен отверждаться при разбавлении смолы водой в соотношении не более 1:1 и содержании формалина не менее 26 %. При понижении концентрации отвердителя поликонденсация протекает медленнее процесса взаимодействия клинкерных гидратов со смолой, в результате чего смесь твердеет на фоне гидратации клинкерных минералов [4].

Применяемые в качестве регуляторов отверждения хлористый кальций и кальцинированная сода оказывают различное влияние на сроки потери текучести. С увеличением количества хлористого кальция время отверждения наполненного раствора сокращается. Кальцинированная сода в сочетании с пылью-уносом уменьшает сроки потери текучести.

Жидкая фаза цементного теста представляет собой в основном раствор сульфатов, гидроксида кальция, калия, натрия и соответствует условию равновесия реакции



Кальцинированная сода связывает ионы кальция в нерастворимый углекислый кальций CaCO_3 , что уменьшает их общее количество и нарушает процесс структурообразования наполненного раствора. В результате этого процесс идет по пути образования менее прочной структуры.

В связи с тем, что при введении в качестве наполнителя пыли-уноса роль связующего существенно принадлежит алкилрезорцину, введение кальцинированной соды, являющейся ускорителем процесса поликонденсации, приводит к сокращению сроков отверждения. Например, наполненный полимерный раствор, содержащий 26 % формалина, 2 и 3 % кальцинированной соды и 50 % пыли-уноса, теряет текучесть через 6 ч 20 мин и 4 ч 20 мин при одинаковом содержании полимерной составляющей.

Твердение наполненных полимерных растворов сопровождается некоторой усадкой, величина которой зависит от содержания воды. Объемные изменения в такой системе после схватывания происходят по более сложным законам, чем у цементов, и затухают с завершением процесса отверждения смолы.

Механизм структурообразования и физико-химические явления, протекающие при отверждении наполненных полимерных композиций до настоящего времени не имеют достаточно точного объяснения. Существуют лишь общие представления о процессах, происходящих при структурообразовании, основанные на наблюдении чисто внешних проявлений. Вероятно, при взаимодействии полимерного и неорганического компонентов образуется кристаллизационная структура.

Результаты комплексных физико-химических исследований наполненных полимерных растворов на основе алкилрезорцинов показали, что водорастворимые смолы активно взаимодействуют с клинкерными минералами наполнителя и их новообразованиями, вследствие чего создается мелкокристаллическая структура с большим количеством низкоосновных гидросиликатов кальция. В то же время гидратация клинкерных минералов в растворах синтетических смол имеет ограниченный ха-

рактар и не является определяющим условием получения прочного камня.

Очевидно, большую роль в упрочнении структуры играет сам полимер, который благодаря высоким адгезионным и аутогезионным свойствам связывает минеральные частицы и гидратные новообразования в единый конгломерат.

Таким образом, в результате проведенных исследований реологических свойств наполненных композиций на основе алкилрезорцина установлена высокая эффективность их применения для устройства противотрационных экранов на сооружениях, эксплуатирующихся в условиях воздействия грунтовых вод.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Применение цементной пыли для цементирования нефтяных и газовых скважин с температурой 20...100 °С / М. О. Ашрафян, А. И. Булатов, Д. Ф. Новохацкий, Н. А. Иванова // Нефтяная и газовая промышленность. 1998. – № 6. – С. 6–7.
2. Соломатов В. И. Полимерцементные бетоны и пластбетоны. – М.: Стройиздат, 1988. – 346 с.
3. Булатов А. И. Основы физико-химии промысловых жидкостей и тампонажных растворов. – М.: Недра, 1988. – 268 с.
4. Черкинский Ю. С. Полимерцементный бетон. – М: Госстройиздат, 1960. – 432 с.

Поступила в редколлегию 22.09.03.