

силикатному ($n = 2,8$) и алюминатному ($p = 1,6$) модулям, результаты представлены в табл. 2, 3 (состав 2 с добавлением отходов ВГМК).

Таблица 2

Расчетный химический и минералогический состав клинкера, мас. %

№ клинкера	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
1	21,88	4,81	3,01	65,35	4,81	0,15	63,19	15,05	7,65	9,14
2	21,92	4,82	3,01	65,48	4,47	0,13	63,32	15,08	7,66	9,16

Таблица 3

Фактический химический и расчетный минералогический состав клинкера, мас. %

№ клинкера	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
1	21,72	4,56	3,44	64,12	3,50	0,10	62,38	14,86	6,25	10,46
2	21,30	4,68	3,56	64,00	3,68	0,10	61,51	14,65	6,36	10,82

Предварительно измельченные до остатка на сите № 008, равном 10 – 12 массовых %, исходные сырьевые материалы смешивались в расчетных соотношениях и подвергались дополнительному совместному измельчению. Из полученных сырьевых смесей формовались таблетки диаметром 30 мм и высотой 10 мм (давление прессования – 30 МПа). Обжиг осуществлялся в печи с карбидкремниевыми нагревателями при температуре 1723 К с изотермической выдержкой 40 мин. Охлаждение продуктов обжига – резкое на воздухе. Содержание свободного оксида кальция в полученных клинкерах, которое определялось этил-глицератным методом, составило 0,46 и 0,24 мас.% для клинкера № 1 и № 2, соответственно, что свидетельствует о практически полной завершенности процессов минералообразования.

Синтезированные клинкеры измельчались совместно с гипсовым камнем в количестве 2,0 массовых % в пересчете на SO₃. Дисперсность полученных цементов определялась в соответствии с ГОСТ 310.2. Нормальная плотность и сроки схватывания цементов – в соответствии с ГОСТ 310.3, а прочность при сжатии – на образцах-кубиках с размерами (1,41×1,41×1,41)·10⁻² м.

Из результатов исследований следует, что при использовании отходов обогащения в качестве алюмосиликатного компонента сырьевой смеси для обжига клинкера, снижается расход доменного гранулированного шлака при одновременном повышении расхода известняка, наличие в предложенной сырьевой смеси для кроме TiO₂, Cl₂, таких компонентов как Ta₂O₅, Cr₂O₃, NbO₂ и др. повышает коэффициент насыщения до 99, улучшает спекание, улучшает декарбонизацию при обжиге, повышает термостойкость, снижает температуру обжига (спекания) портландцементного клинкера на 40°C.

По основным строительно-техническим показателям цемент, полученный при использовании отходов Вольногорского горно-металлургического комбината, практически не уступает таковым без

использования данных отходов. На предложенные сырьевые смеси получен патент на полезную модель [5].

Выводы. В результате выполнения научных исследований решаются актуальные научно-технические проблемы и обосновываются рекомендации по эффективному использованию отходов Вольногорского горно-металлургического комбината в качестве сырьевого компонента при производстве портландцементного клинкера. Частичная замена в сырьевой смеси глиняного компонента отходами ВГМК позволяет расширить сырьевую базу для получения портландцементного клинкера, эффективно влиять на технологический процесс обжига.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Пашенко А.А. Вяжущие материалы / Пашенко А.А., Сербин В.П., Старческая Е.А. – К.: Вища школа, 1985. – 440 с.
2. О.П. Мчедлов-Петросян, В.И. Бабушкин / Термодинамика и термохимия цемента (основной доклад) // Шестой международный конгресс по химии цемента. Труды в трех томах. Том II Гидратация и твердение цемента. Книга I. Москва, Стройиздат. 1976, С. 6-16
3. Taylor H. F.W. The Chemistry of Cement. (Editor) Academic Press. London and New-York, 1964.
4. Модификация вяжущих техногенными отходами, содержащими s-,p-,d-элементы / В.И. Большаков, А.П. Приходько, Л.С. Савин, Ю.Д. Баранов, Н.С. Сторчай, Ю.И. Хоменко // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2008. – № 31. – С. 36–44.
5. Пат. № 34907 Украина, МПК С 07С 7/00. Сировинна суміш для отримання портландцементного клінкеру / Большаков В. І., Приходько А.П., Савин Ю. Л., Савин Л. С., Баранов Ю. Д., Лисенко С.В., Шматков Г.Г.; заявитель и патентообладатель Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры. – № и 2008 04169; заявл. 02.04.2008; опубл. 26.08.2008. Бюл. № 16.

УДК [725.95:691.328].004.5:678.6

ВЛИЯНИЕ ТИПА МОДИФИКАТОРА И ЕГО КОЛИЧЕСТВА НА ПРОЧНОСТЬ ПРИ СЖАТИИ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ.

д.т.н., проф. Приходько А.П., к.т.н., доц. Харченко Е.С.

Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры

Актуальность. Эпоксидные смолы издавна находят широкое применение для получения коррозионостойких, износостойких покрытий, обладающих высокой механической прочностью и хорошей устойчивостью к химическим воздействиям. На практике высокая твердость и высокая прочность аминоотвержденных эпоксидных смол не всегда являются необходимыми, в то же время желателен наличие эластичности и уменьшение хрупкости.

Расширение требований, предъявляемых к растворам для восстановления эксплуатационных характеристик сооружений и их архитектурных элементов, в частности, к эпоксидным полимерным адгезивам, приводит к тому, что,

несмотря на многообразие клеящих композиций, затрудняется выбор полимерных материалов, полностью удовлетворяющих всему комплексу защитных свойств. По этой причине возникает необходимость создания новых полимерных композиций, обладающих заданными конструктивными, технологическими и другими свойствами. Такие задачи не могут быть решены в полном объеме за счет синтеза новых видов связующих или модификаторов, так как это связано с большими затратами. В связи с этим возникает необходимость поиска более экономичных путей оптимизации свойств известных видов полимерных композитов.

Постановка задачи и ее решение. Одним из путей решения, является создание полимерных материалов второго поколения, т.е. материалов с улучшенными свойствами, получаемых на основе имеющихся общедоступных связующих, модификаторов, наполнителей за счет оптимизации составов полимерных композиций. Учитывая специфические условия эксплуатации элементов сооружений, к основным требованиям, которым должен удовлетворять материал конструкций, следует отнести водонепроницаемость, морозостойкость, высокую химическую стойкость, стойкость к механическим воздействиям и т.д. Применяемые в настоящее время для ремонта и восстановления элементов сооружений полимерные материалы по тем или иным причинам не отвечают необходимым требованиям.

При выборе полимерных связующих для проведения ремонтных работ следует учитывать щелочной характер основного материала специальных сооружений – бетона. Для расширения возможности использования полимеров для работ такого рода необходим поиск материалов, позволяющих осуществить замену дорогостоящих химических продуктов другими, экономически эффективными и равноценными по эксплуатационным характеристикам.

Для проведения экспериментов была выбрана полимерная композиция содержащая диановую эпоксидную смолу (ЭД-22), аминный отвердитель (ПЭПА), спиртово-ацетоновый растворитель, наполнитель - пыль газоочистки переработки ферросилиция (ПГПФ).

Наполнителем эпоксидных покрытий ПГПФ (пыль газоочистки переработки ферросилиция), использование наполнителя способствует снижению усадки, рассеиванию теплоты, выделяющейся при реакции отверждения.

При создании таких материалов важная роль принадлежит процессам структурообразования полимерного композита, которые во многом определяются как свойствами самого материала, так и долговечностью полимерного раствора.

Структура наполненных композитов формируется при совмещении полимера и наполнителя и зависит от явлений, протекающих в контакте между вяжущим и наполнителем.

Формирование полимерного композиционного материала как сложной системы – кинетический процесс, сопровождаемый переходом из одного состояния в другое, вызываемое многократным изменением (трансформацией) пространственно – временных структур.

В результате межфазного взаимодействия между наполнителем и полимером происходит формирование модифицированного слоя полимера на поверхности наполнителя. Свойства этого слоя существенно отличаются от свойств полимера в объеме и определяют свойства полимерного композита в целом.

До недавнего времени, считалось, что эпоксидными материалами можно одинаково успешно защищать от коррозии как металлические, так и бетонные поверхности. Однако работами лабораторий по коррозии доказано, что эпоксидные покрытия обладают недостаточной трещиностойкостью, т.е. способностью растягиваться над трещиной в бетоне без изменения защитных свойств. Так эпоксидные покрытия обладают трещиностойкостью, равной 0,001 – 0,042 мм., в то время как допустимые раскрытия для бетонных и железобетонных изделий составляет величину 0,2 – 0,3 мм. Эпоксидные композиции после затвердения представляют собой жесткие и хрупкие материалы, для повышения их эластичности в композиции вводятся модифицирующие добавки.

Энергетическая концепция упрочнения наполненных композитов предложена Ленгом, он объясняет это взаимодействием развивающейся трещины с частицами наполнителя, приводящими к ее торможению. В соответствии с теоретическим анализом и расчетам, общая энергия, затрачиваемая на разрушение композита, возрастает за счет необходимых энергетических затрат на образование новых поверхностей трещины, ее ветвления и удлинения общего фронта растущей трещины. С этой позиции рост степени наполнения полимерной матрицы приводит к росту препятствий для свободного развития трещин, изменению условий перенапряжений на краях трещин, релаксации общих напряжений и перераспределению их на большее число центров с образованием микротрещин. Вследствие этого увеличивается уровень среднего напряжения, приводящего к общему разрушению композита, и соответственно повышаются его прочностные параметры. При дальнейшем повышении степени заполнения композита нарастает дефицит полимерного связующего, необходимого для образования полимерного чехла вокруг каждой дисперсной частицы наполнителя. В этих условиях начинается дробление пленочной структуры полимера, агрегатирование несвязанного наполнителя в сухом виде и интенсивного порообразования, что сопровождается общим снижением прочности композита.

Известно, что при быстрых переходах от положительных температур к отрицательным и, наоборот, в покрытиях и заливочных компаундах, применяемых для герметизации и влагозащиты деталей узлов, образуются трещины. Образование трещин происходит вследствие возникновения в полимерном материале концентраций внутренних напряжений, превышающих его прочность. Это связано со значительной разницей коэффициентов линейного расширения полимерного материала и защищаемого материала изделий.

Использован один из методов повышения изделия термударостойкости полимерных материалов, он заключается в повышении эластичности полимерного материала (эффективен при герметизации малогабаритных деталей и при небольшой толщине покрытий).

Однако введение большого количества наполнителя резко повышает вязкость полимерных композиций, что затрудняет равномерное взаимное распределение компонентов композиции.

Важнейшим свойством эпоксидных смол является их совмещаемость с другими полимерными смолами. Модификация эпоксидных смол приводит к созданию новых противокоррозионных материалов, свойства которых включают в

себя характерные особенности смол. Целью модификации является создание противокоррозионного материала с определенными ранее заданными свойствами.

Целью модификации разработанной полимерной композиции является повышение эластичности смеси и снижение проницаемости покрытия, снижению стоимости полимерной композиции. Применение комплексного модификатора эпоксидных смол приводит к снижению стоимости материала, так как совмещаемые смолы, каменноугольная и фенолоформальдегидная, дешевле эпоксидных. Выбор полимерных материалов предназначенных для защиты от коррозии, определяется условиями их эксплуатации и агрессивностью сред. При этом должны учитываться следующие факторы: химическая стойкость материала в агрессивной среде, термостабильность полимера при температурах эксплуатации, адгезия покрытия к защищаемой поверхности. В качестве модификатора для разработанного эпоксидной полимерной композиции использовались каменноугольная и фенолоформальдегидная смола. От функциональности исходного сырья, природы компонента, соотношения составляющих зависят свойства полимерной композиции.

Следует отметить, что практически все полимерные материалы не являются гомогенными, и определенная степень гетерогенности необходима для достижения высоких эксплуатационных показателей полимерных композиций. Олигомеры также не являются однородными веществами и различаются молекулярно-массовым распределением, а также числом функциональных реакционно-способных групп. При этом олигомеры с одинаковой молекулярной массой могут существенно различаться по реакционной способности, вязкости, прочности, адгезии. В некоторых случаях при смешивании различных олигомеров вследствие их несовместимости может происходить разделение на независимые микрофазы с образованием неоднородных сеток.

В связи с этим представляют интерес смеси олигомеров с различными свойствами и молекулярной массой, так как при этом создаются условия для увеличения микрогетерогенности матрицы и появляется возможность получения материалов с улучшенными свойствами не путем синтеза новых видов полимерного связующего, а за счет направленной комбинации олигомеров и оптимизации их количественных соотношений. Такой эффект объясняется формированием пространственной сетки, содержащей короткие и длинные участки цепи, что способствует увеличению сегментальной подвижности сетки и снижению концентрации напряжений в полимерных композитах.

Полимерная матрица, составляющая основу полимерного композита, включает целый ряд рецептурных компонентов, основными из которых являются полимер, отверждающий реагент и модификатор. Состав полимерной матрицы и ее структура во многом определяют свойства наполненного композита. Основными требованиями к полимерной матрице для антикоррозионных растворов являются повышение подвижности (эластичности) смеси и снижение проницаемости покрытия (повышение физико-механических свойств композиции) высокая адгезионная и когезионная прочность в сочетании с достаточной релаксационной способностью. В качестве модификаторов разрабатываемой полимерной композиции использованы каменноугольная смола и фенолоформальдегидная смола.

При использовании расчетного метода наибольшей прочностью обладает образец, со следующим составом компонентов (комплексный модификатор 9-

12 % , что составляет 4,7-6,3 % фенолоформальдегидной и 2,4 – 3,2 % каменноугольная смола). Дальнейшее увеличение количества комплексного модификатора более 40% (19,54% фенолоформальдегидной смолы и 12% каменноугольной смолы) в системе приводит к снижению прочностных характеристик.

В практических условиях расчетное количество модификатора часто не является оптимальным для эпоксидных олигомеров сразу по всем заданным параметрам. В силу этих причин при оптимизации рецептур полимерных композиций требуется производить экспериментальное подтверждение.

Результаты практических исследований по влиянию типа модификатора и его концентрации на прочность при сжатии разрабатываемой полимерной композиции представлены на рис. 1.

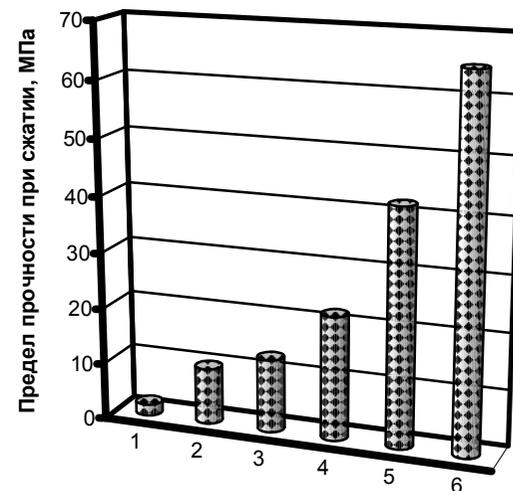


Рис. 1. Влияние типа модификатора и его количества на прочность при сжатии полимерной композиции:

1. каменноугольная смола (40% от массы смолы);
2. фенолоформальдегидная и каменноугольная смолы (50 % от массы смолы);
3. фенолоформальдегидная смола (40 % от массы смолы);
4. фенолоформальдегидная и каменноугольная смолы (40% от массы смолы);
5. фенолоформальдегидная и каменноугольная смолы (30% от массы смолы);
6. фенолоформальдегидная и каменноугольная смолы (30% от массы смолы).

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что при увеличении содержания в полимерной матрице модификаторов более 15% приводит к снижению прочностных характеристик.

Таким образом, исходя из результатов расчетных и экспериментальных исследований можно сделать выводы о том, что оптимальное содержание модификатора в полимерном связующем находится в пределах 5...8% фенолоформальдегидная смола и 3...5% каменноугольная смола. При этом установлено, что введение в систему модификаторов в количестве, превышающем оптимальное, может привести к разрыхлению пространственной сетки полимера, ослаблению сил межмолекулярного взаимодействия, а также снижению эксплуатационных характеристик раствора. Прочность при сжатии характеризует структурно-механические свойства материала и в значительной степени зависит от концентрации смолы в растворе, с повышением которой прочность возрастает, составляя 60-80 МПа. Разработанная композиция обладает хорошими адгезионными свойствами.

Выводы. Результаты исследований позволяют заключить, что оптимальное содержание модификатора в полимерном связующем находится в пределах 9% - 12% от массы смолы, из них содержание фенолоформальдегидной смолы составляет 3,6% - 4,8%, а содержание каменноугольной смолы 2,4% - 3,3%. При этом установлено, что введение в систему модификаторов в количестве, превышающем оптимальное, может привести к разрыхлению пространственной сетки полимера, ослаблению сил межмолекулярного взаимодействия, а также снижению эксплуатационных характеристик раствора.

На основании анализа результатов экспериментов были выбраны оптимальные составы по прочностным показателям полимерного камня, при этом учитывались технологические характеристики полимерной смеси и стоимость составов. Полимерная композиция содержит диановую эпоксидную смолу, аминный отвердитель, фенолоформальдегидную смолу, каменноугольную смолу, спиртово-ацетоновый растворитель при соотношении частиц спирта и ацетона 1:1, а так же наполнитель – ПГПФ (пыль газоочистки производства ферросилиция).

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Пахаренко В.А., Яковлева Р.А., Пахаренко А.В. Переработка полимерных композиционных материалов. – Киев: Воля, 2006. - 552 с.
 2. Рекомендации по применению новых типов защитно-конструкционных полимеррастворов для реставрации и консервации памятников и исторических зданий из камня и бетона / НИЛЭП ОИСИ. – М.: Стройиздат, 1987. – Ч. 2. – 107с.
 3. ДБН Д.2.2-13-99. Захист будівельних конструкцій та устаткування від корозії. – Введ. 01.02.2000. – К.: Держбуд України, 2000. – 88 с.
 4. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. –С.73.
 5. Липатов Ю.М. Структура, свойства наполненных полимерных систем и методы их оценки // Пластические массы. – 1976. – № 11. – С.6–11.
- УДК 658:699.86:666.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ШЛАКА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАРГАНЦА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЯЖУЩЕГО НА ОСНОВЕ КВСС ПРИ НАГРЕВАНИИ

д.т.н., проф. Пшинько А.Н., д.т.н., проф. Савицкий Н.В.*,

Гончаренко А.А., асп.

Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта

**Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры*

Введение. Постановка проблемы. Анализ литературных источников показывает, что одним из наиболее экономичных твердых материалов для теплоизоляции кровель, полов, а также для теплоизоляции стен из кирпича, при кольцевой кладке из мелких блоков, из бетонных панелей, типа «сендвич» являются пенобетон средней плотностью 200..300 кг/м³. Преимуществом твердых теплоизоляционных материалов перед деформируемыми волокнистыми материалами в процессе их эксплуатации является исключение возможности появления пустот в результате их деформации. Следует отметить, что наилучшим (наиболее долговечным и наименее теплопроводным) твердым неорганическим материалом является пеностекло. Пеностекло фирмы «Питер Корнинг» торговой марки «Фоамгласс» производится средней плотностью 100..150 кг/м³, с коэффициентом теплопроводности 0,04..0,05 Вт/мК и пределом прочности при сжатии 1,0..1,5 МПа. Высокая стоимость пеностекла связана с большими энергетическими затратами и ограничивает его применение в строительстве.

Разработка эффективного теплоизоляционного материала для массового строительства с применением дисперсных отходов плотностью 200..300 кг/м³, характеризующегося низкой теплопроводностью и более высокой прочностью, чем пенобетон на основе цемента, является актуальной задачей [1..6].

Состояние вопроса. В последнее время достаточно широко разрабатываются альтернативные цементу вяжущие – концентрированные вяжущие силикатной суспензии (КВСС) [7..9].

Результаты исследований вяжущих на основе пыли газоочистки производства ферросилиция (ПГПФ) и водного раствора жидкого стекла при их нагревании до 300⁰С показывают незначительное повышение прочности. В то же время из проведенных исследований видно, что в вяжущих протекают процессы полимеризации или поликонденсации с образованием связей типа $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$. Вышеизложенное дает основание предположить, что образование связей типа $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ протекает в контактной зоне в результате чего в ней формируется силикатная пленка. Однако с повышением температуры нагрева связь этой пленки с поверхностью частиц ПГПФ увеличивается незначительно, что и приводит к малому повышению прочности. Это явление вызвано вероятно тем, что при дегидроксилировании поверхности пленки и частиц ПГПФ в процессе нагрева не все активные поверхностные атомы кислорода участвуют в образовании связей $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ между поверхностями пленки ПГПФ [10].