

УДК 666.972.691.175

## ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОНЕНТОВ СВЯЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРБЕТОНОВ

**К.т.н., проф. Березюк А.Н., к.т.н., доц. Ганник Н.И.,  
к.т.н., доц. Несеоря П.И., к.т.н., доц. Огданский И.Ф.,  
к.т.н., доц. Мартыш А.П., к.т.н., доц. Дмитренко И.С.,  
асс. Ценацевич Т.А, Луценко Д.С.\***

*ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», г.Днепропетровск*

Согласно полиструктурной теории композиционных строительных материалов, разработанной В.И. Соломатовым, в структуре полимербетона различают микроструктуру, состоящую из смолы, отвердителя и наполнителей, и макроструктуру, которая образуется совмещением микроструктуры и наполнителей мелких и крупных фракций.

Прочность микроструктуры зависит от природы и активности наполнителя, его дисперсности и объемной критической концентрации в системе.

Предложенная структурная модель полимербетона позволяет изучать основные физико-механические свойства и закономерности их изменения на более простых системах, т.е. на мастиках (микроструктуре), а затем, выполнив комплекс исследований и определив параметры и характеристики, уточнить их на более сложной системе - полимербетоне (макроструктуре).

Вязкость фурановой смолы (ФА, ФАМ) с течением времени и температуры окружающей среды меняется в широких пределах. Это создает определенные трудности при проектировании технологических свойств полимерных связующих и полимербетонных смесей. При проектировании заводской технологии изготовления полимербетонных конструкций и для создания разумных запасов смол требуется установление количественной зависимости вязкости фурановых смол от времени хранения и температуры.

Определение вязкости фурановых смол производилось на вискозиметре ВЗ-4, путем определения времени истечения смолы из калиброванного сопла при температуре 20°C.

Как показали исследования, вязкость фурановых смол в течение 10 лет изменилась с 15 до 84 секунд (рис.1).

С изменением времени хранения фурановых смол меняется не только вязкость, но и плотность смолы, за счет испарения летучих веществ.

Анализ графика (рис. 2) показывает, что изменение плотности фурановых смол в зависимости от ее вязкости происходит по логарифмическому закону:

$$\gamma_n = \alpha_1 l_{n1} + \alpha_0 \quad (1)$$

Обработка результатов исследований позволила установить неизвестные коэффициенты и выражение (1) приняло вид:

$$\gamma_n = 1,034 + 2,8 \cdot 10^{-2} l_{n1} \quad (2)$$

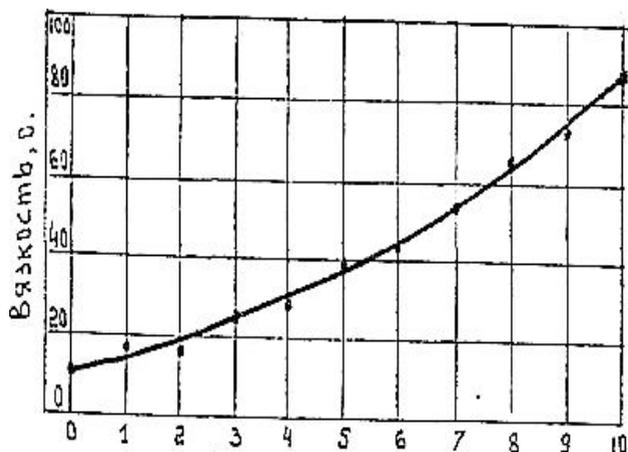


Рис. 1. Изменение вязкости фурановой смолы (мономера ФА) от времени хранения.

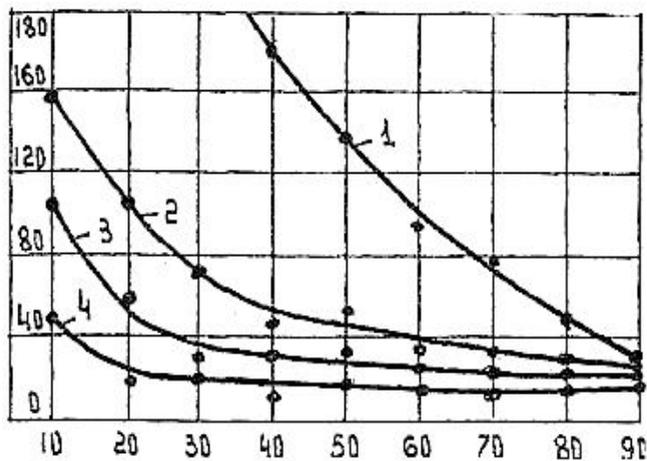


Рис. 2. Изменение плотности фурановой смолы от вязкости.

Как показали исследования, вязкость фурановых смол с повышением температуры уменьшается (рис. 3). Это изменение происходит по гиперболическому закону:

$$\eta = \alpha_0 + \frac{\alpha_1}{t^{\circ}C} \quad (3)$$

где  $\alpha_0 = 8,27$ ;  $\alpha_1 = 345,5$ .

Полученные зависимости позволяют корректировать составы полимерных связующих в зависимости от температуры окружающей среды. Анализ графика (рис. 3) показывает, что оптимальной температурой для фурановых смол, при которой вязкость имеет наименьшее значение, является 50 - 60°C.

Дисперсность минеральных наполнителей оказывает существенное влияние на прочность фурановых связующих. Усиливающее действие минеральных наполнителей обусловлено физико-химическими взаимодействиями в контактной зоне «полимер- наполнитель». По мере увеличения дисперсности наполнителя непрерывно возрастает роль поверхностных явлений, так как все большая часть полимера переходит в метафазный слой.

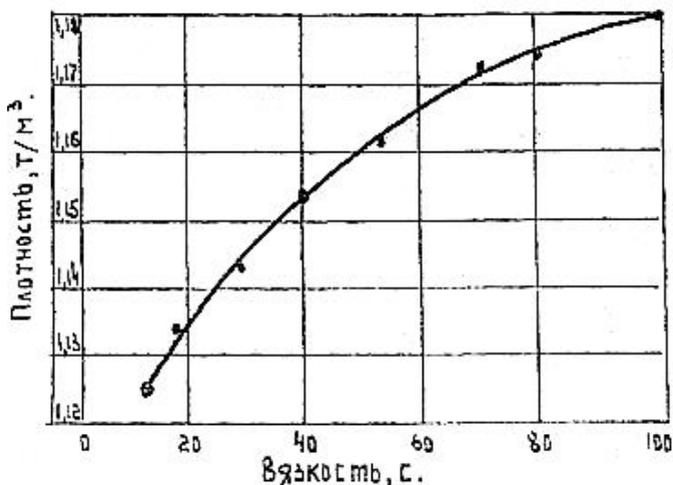


Рис. 3. Влияние температуры на вязкость смол: 1 - ЭД-20; 2 - НПС-609-21М; 3-КФ-МТ; 4-ФА.

В рассматриваемом аспекте весьма важно установление количественной зависимости между прочностью и дисперсностью наполнителя. С этой целью проводились испытания на прочность образцов на основе фурановой смолы, наполненной андезитовой

мукой и мукой из боя кислотоупорного кирпича, а также молотым кварцевым песком с удельной поверхностью от 1000 см<sup>2</sup>/г до 4000 см<sup>2</sup>/г. Отношение п/н изменялось от 0,4 до 0,8.

На кривые изменения прочности (рис.3,4) в зависимости от удельной поверхности наполнителя можно выделить три области:

- первая (удельная поверхность 1000-2000 см<sup>2</sup>/г) характеризуется интенсивным увеличением прочности по мере роста дисперсности наполнителя, что объясняется переходом полимера в тонкопленочное ориентированное состояние;

- вторая (удельная поверхность 2000-3000 см<sup>2</sup>/г) характеризуется незначительным изменением прочности;

- третья (3000-4000 см<sup>2</sup>/г) характеризуется понижением прочностных показателей фурановых композиций.

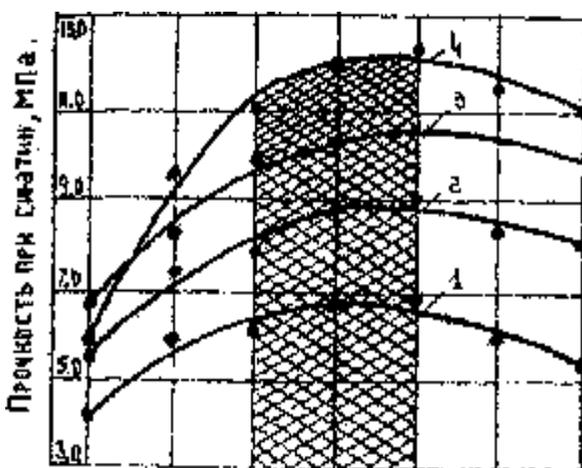


Рис. 4. Удельная прочность фурановых связующих от удельной поверхности наполнителя: 1 - П/Н=0,4; 2 - П/Н=0,5; 3 - ПН=0,6; 4-П/Н=0,7.

Падение прочности определяется главным образом за счет порообразования в результате закапсулирования несмоченных агрегатов из частиц дисперсного наполнителя. Результаты экспериментов (табл.1) свидетельствует о том, что с увеличением дисперсности наполнителя происходит уменьшение объемной массы связующих при условии постоянства отношения п/н, что объясняется увеличением порообразования, возрастающему вследствие нехватки полимера и проявления эффекта воздухововлечения (рис. 4).

При взаимодействии с твердым телом структура и свойства полимера претерпевают качественные изменения; они тем значительнее, чем тоньше пленки полимера на поверхности или между поверхностями твердых тел и интенсивнее силы поляризации.

У массивных тел поверхность единицы объема (удельная поверхность) невелика и явления, происходящие на поверхности раздела фаз, не имеют существенного значения. В дисперсных системах удельная поверхность очень велика и с уменьшением крупности частиц быстро возрастает.

При взаимодействии молекул полимера с твердым телом поверхность его покрывается тонким слоем полимера, который удерживается на нем адсорбционными силами. Источником этих сил является некомпенсированность ионных или молекулярных сил на поверхности раздела двух фаз или в межфазном поверхностном слое.

Основой адсорбционных процессов является господствующий во всех явлениях природы всеобщий закон, выражающийся в тенденции систем самопроизвольно уменьшать запас свободной энергии. Стремясь снизить свою поверхностную энергию и нейтрализовать электрический заряд, дисперсная частица микронаполнителя притягивает к себе молекулы полимера, имеющие дипольную структуру.

Таблица 1

*Плотность связующих в зависимости от дисперсности наполнителя (андезитовой муки)*

Дисперсность наполнителя, см <sup>2</sup> /г	Плотность, г/см <sup>3</sup> при п/н				
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
S=1000	1,935	1,923	1,910	1,900	1,868
S=1500	1,933	1,930	1,907	1,898	1,864
S=2000	1,930	1,926	1,903	1,894	1,860
S=2500	1,927	1,921	1,900	1,891	1,856
S=3000	1,925	1,917	1,896	1,887	1,852
S=3500	1,920	1,912	1,892	1,884	1,847
S=4000	1,918	1,908	1,886	1,880	1,843

Под влиянием силового поля, создаваемого активными центрами, т.е. участками на поверхности частиц, к которым притягиваются диполи полимера, снижается кинетическая энергия его молекул и это затрудняет их отрыв от минеральной частицы. Поскольку активные центры отделены друг от друга энергетическими барьерами, то для перемещения молекул полимера в силовом поле поверхности частиц необходимо внешнее тепловое или механическое воздействие.

Молекулы полимера образуют не только пленки вокруг частиц микронаполнителя, но и проникают внутрь их кристаллических решеток.

Толщина пленки полимера (сольватная оболочка) зависит от минералогического состава, размера и формы частиц микронаполнителя и от внешних условий (атмосферного давления и температуры).

Частицы твердой фазы микронаполнителя, имеющие различный минералогический состав, обладают различной степенью активности по отношению к полимеру, а поэтому они с неодинаковой силой взаимодействуют с диполями полимера. При одинаковом минералогическом составе на частицах большого размера образуются более толстые пленки полимера, чем на частицах меньшего размера. Это явление объясняется тем, что в непосредственной близости от поверхности частиц твердой фазы силовое поле мало зависит от их размера, и поэтому степень притяжения примерно одинакова у частиц различной крупности. По мере удаления от поверхности напряжение силового поля изменяется неодинаково - на одном и том же расстоянии от поверхности напряжение будет меньшим у мелких частиц с большей кривизной поверхности, чем у более крупных. В итоге крупные частицы будут иметь более толстые полимерные пленки, чем мелкие. Диффузный полимер всегда передвигается от более толстых полимерных оболочек к более тонким до тех пор, пока молекулы не будут испытывать одинаковое притяжение к поверхности всех частиц микронаполнителя.

Опытами установлено, что предельная полимерудерживающая способность полимерного теста корреляционно связана с рядом физических и физико-химических свойств микронаполнителя и может изменяться в широких пределах в зависимости от минералогического состава и дисперсности микронаполнителя, а также способа и интенсивности внешнего механического воздействия на полимерное тесто.

Предельную полимерудерживающую способность полимерного теста можно определить по отношению полимера к микронаполнителю, соответствующему некоторой оптимальной величине  $П_{оп}$ , пользуясь следующей зависимостью:

$$П_p = K_n \quad (4)$$

где  $П_{оп}$  - количество адсорбционно связанного полимера, при котором практически достигается относительно полное обполимеривание частиц микронаполнителя;

К = П/Н: Пнг, Пнг - полимерного теста нормальной,  
Как установлено, оптимальное относительное  
полимерсодержание полимерного теста Поп для различных видов  
микронаполнителя равно:

$$P_{\text{оп}} = 0,876P_{\text{н}} \quad (5)$$

В отличие от консистенции нормальной густоты, полимерное тесто при Поп не содержит в ячейках между обполимеренными частицами микронаполнителя капиллярного полимера, оказывающего расклинивающее действие и снижающего структурную прочность системы микронаполнитель + полимер.

Оптимальное полимерсодержание Поп, как и нормальное Пнг для каждого вида микронаполнителя зависит от его минералогического состава и дисперсности.

Способность полимерного теста удерживать определенный объем полимера определяется интенсивностью сил взаимодействия между частицами; чем плотнее они упакованы, тоньше полимерные оболочки, тем меньше структурные ячейки между сольватированными частицами микронаполнителя и прочнее удерживается в них полимер. Если частицы микронаполнителя раздвинуть так, что они уже не способны взаимодействовать одна с другой, то связность структуры нарушается, и полимерное тесто начинает отслаивать полимер. Разобщенные частицы и целые агрегаты из них (флокулы), находясь вначале во взвешенном состоянии, постепенно выпадают в виде осадка, вытесняя полимер, слой которого над осадком тем толще, чем больше полимера (сверх оптимального количества) содержалось в полимерном тесте.

Недельное полимерудерживающее значения Ппр или полимеремкость полимерного теста (в состоянии покоя) для различных видов микронаполнителя может быть выражена следующими корреляционными зависимостями:  $P_{\text{пр}}=1,65P_{\text{нг}}$  или  $P_{\text{пр}}=1,87P_{\text{оп}}$ .

### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Басин В.Е. Исследование роли межфазной поверхности в формировании свойств адгезионных соединений на основе полимеров. - Дис.д-ра техн. наук: 05.23.08. - Москва, 1978. - 198 с.
2. Белканов А.Ф., Гавриш Н.М. и др. Применение полимербетонов в цветной металлургии. - М: Стройиздат, 1985. - 235 с.
3. Radaliff A. T. Turane reisen. „Develor Thermossett, Plast”. - London, 1991. - 144 s.
4. Nutt W.O. Polymer concretes// „Concrete”. - 1995. - №4.