

**Д. А. Дрожжин,
Л. Б. Кандырин,
В. Н. Кулезнев,
*Н. Б. Урьев**

***Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН**

СТРУКТУРА И ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ И ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

УДК 666.974:678.6+691.32:678.6

Исследованы прочностные и деформационные свойства отвержденных композиций на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и портландцемента во всем диапазоне составов. Было определено оптимальное соотношение компонентов, при котором композиционный материал обладает не только высокими прочностными свойствами, но и приобретает высокую деформационную способность.

Введение

Минеральные вяжущие вещества, в частности портландцемент, и полимерные терморезистивные связующие уже очень давно известны и хорошо изучены, композиционные материалы на их основе – бетоны и полимербетоны – нашли широкое применение во многих отраслях промышленности. С целью придания ряда специальных свойств (увеличения морозостойкости, деформативности, уменьшения влагопоглощения и др.) для цементов и бетонов на их основе применяют модификаторы в виде небольших количеств добавок полимеров [1, 2]. Область же составов композиций, в которой минеральные вяжущие вещества и полимерные терморезистивные связующие присутствуют приблизительно в равных количествах и образуют взаимопроникающие фазовые структуры, изучена плохо. Данная работа посвящена изучению прочностных и деформационных свойств отвержденных композиций на основе минерального вяжущего (портландцемент М-500) и полимерного терморезистивного связующего (ненасыщенная полиэфирная смола (НПС) марки Synolite 0562-A-1) во всем диапазоне составов и при разных водоцементных соотношениях (В/Ц=0.2 и В/Ц=0.3).

Сырье и материалы

1. Полимерное связующее: ненасыщенная полиэфирная смола марки Synolite 0562-A-1.
2. Ускоритель отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы: нафтенат кобальта марки НК-2 (ТУ 6-05-1075-76 изменение 1-6).
3. Инициатор отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы: перекись метилэтилкетона (ТУ 6-01-465-80).
4. Минеральное связующее: портландцемент М-500 (ГОСТ 10178-85). Минералогический состав портландцемента: $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – 60%, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – 20%, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ – 4%, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 14%.
5. Пластификатор для портландцемента, одновременно выполняющий роль эмульгатора для ненасыщенной полиэфирной смолы: пластификатор С-3 (ТУ 5870-002-58042865-03).

Исследование механических свойств отвержденных минеральных, полимер- минеральных и полимерной композиций

В работе исследовались механические свойства композиций следующих составов: 1) 100% масс. портландцемент; 2) 97% масс. портландцемент + 3% масс. НПС; 3) 95% масс. портландцемент + 5% масс. НПС; 4) 93% масс. портландцемент + 7% масс. НПС; 5) 90% масс. портландцемент + 10% масс. НПС; 6) 80% масс. портландцемент + 20% масс. НПС; 7) 70% масс. портландцемент + 30% масс. НПС; 8) 60% масс. портландцемент + 40% масс. НПС; 9) 50% масс. портландцемент + 50% масс. НПС; 10) 40% масс. портландцемент + 60% масс. НПС; 11) 20% масс. портландцемент + 80% масс. НПС; 12) 100% НПС. Во всех исследуемых системах для отверждения НПС были использованы концентрации нафтената кобальта НК-2 и перекиси метилэтилкетона равные 0.1% и 0.7% масс., соответственно, для затворе-

ния портландцемента были приняты водоцементные соотношения равные 0.2 и 0.3, причем используемый пластификатор С-3 в количестве 1% масс. от массы портландцемента также входил в это количество воды. Также нужно отметить технологическую особенность приготовления смеси, состоящую в том, что портландцемент предварительно затворялся водой, а лишь затем вводился в НПС уже содержащую нафтенат кобальта и перекись метилэтилкетона.

Из исследуемых минеральных, полимер-минеральных и полимерной композиций формовалось по 5 образцов размером 20×20×120 мм. Все образцы выдерживались в течение 7 суток в форме в условиях воздушного хранения. По истечении этого срока образцы испытывались на прочность при изгибе и сжатии, также определялась относительная деформация сжатия при разрушении образцов.

Испытания по определению разрушающего напряжения при изгибе проводились на машине для проведения испытаний на изгиб следующим образом. Образец размещался на опорах (расстояние между опорами 60 мм), строго к середине образца подводился нагружающий наконечник, который со скоростью 2 мм/мин. изгибал образец. В момент разрушения образца фиксировалось значение разрушающего усилия, которое пересчитывалось в значение разрушающего напряжения при изгибе по ГОСТ 4648-71. После проведения испытаний на изгиб половинки образцов под-

вергались механической обработке и испытывались на сжатие с целью определения разрушающего напряжения при сжатии и относительной деформации сжатия при разрушении. Образец располагался между двумя плоскопараллельными площадками, причем нижняя площадка самоустанавливающаяся. Нагружение образцов осуществлялось со скоростью 1.5 мм/мин. В момент разрушения образца фиксировались разрушающее усилие и расстояние между площадками (высота образца в момент разрушения), которые затем пересчитывались в значения разрушающего напряжения при сжатии и относительной деформации сжатия при разрушении по ГОСТ 4651-82.

Прочность при сжатии и относительная деформация сжатия при разрушении образцов

В данной части работы исследовалось влияние состава композиций на их прочностные и деформационные свойства при испытаниях на сжатие. Были получены зависимости разрушающего напряжения при сжатии и относительной деформации сжатия при разрушении образцов от состава исследуемых систем.

При рассмотрении зависимостей разрушающего напряжения при сжатии от состава образцов можно отметить, что данные зависимости при водоцементных соотношениях 0.2 и 0.3 очень похожи друг на друга (рис.1). Условно данные зависимости можно разбить на три участка.

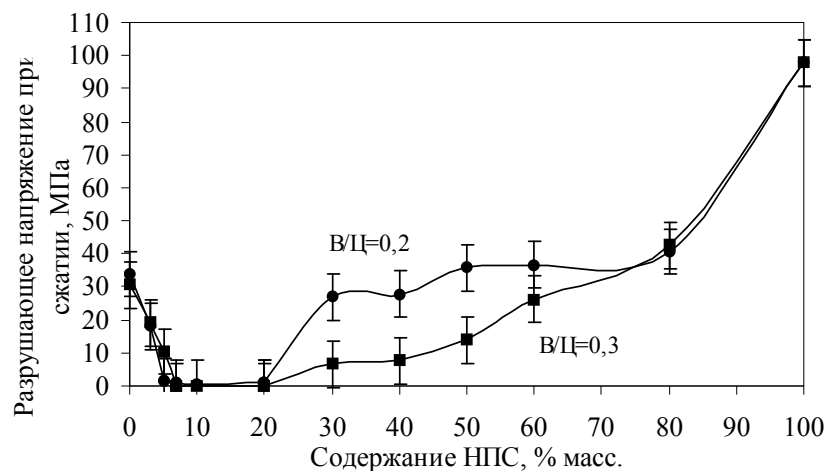


Рис. 1. Прочностные свойства образцов исследуемых композиций в зависимости от содержания в них НПС и водоцементного соотношения при испытаниях на сжатие (возраст 7 суток).

Первый участок соответствует содержанию НПС в образцах от 0 до 20% масс. На данном участке обеих зависимостей наблюдается падение прочности образцов при сжатии по мере увеличения содержания в них НПС и при достижении содержания НПС в образцах равном 7% масс. значения разрушающего напряжения при сжатии не превышают 1 МПа, то есть образцы разрушаются при воздействии на них даже небольшого усилия, что наблюдается вплоть до достижения содержания НПС в образцах равном 20% масс. Такое поведение обеих зависимостей может быть объяснено тем, что при содержании НПС в образцах вплоть до 20% масс. смола, не являясь непрерывной фазой, затрудняет взаимодействие между частицами минерального связующего. Прослойки НПС между частицами портландцемента препятствуют процессу образования кристаллизационной структуры в цементном камне [1, 2]. Чем больше содержание НПС в образцах, тем в большей степени смола препятствует процессу образования кристаллизационной структуры в цементном камне и тем меньше значения разрушающего напряжения при сжатии образцов исследуемых систем.

Второй участок обеих зависимостей соответствует содержанию НПС в образцах от 20% до 80% масс. Этот участок зависимостей можно охарактеризовать тем, что наблюдается рост значений разрушающего напряжения при сжатии до 40.7 МПа ($V/C=0.2$) и 42.5 МПа ($V/C=0.3$) при содержании НПС равном 80% масс. Рост прочности образцов можно объяснить тем, что при содержании НПС выше 20% масс. концентрация смолы становится достаточной, чтобы образовать непрерывную фазу в цементном камне. Таким образом, в образцах обеих исследуемых систем образуется взаимопроникающая фазовая структура [5]. По мере увеличения содержания НПС в системах растут и значения разрушающего напряжения при сжатии. Также очень важно отметить, что значения разрушающего напряжения при сжатии образцов с водоцементным соотношением равным 0.2 на втором участке зависимости выше, чем значения разрушающего напряжения при сжатии образцов с водоцементным соотношением равным 0.3 на том же участке зависимости. Это можно объяснить тем, что в образцах с $V/C=0.2$ содержится меньше воды, следовательно, и микропор, которые снижают прочность образцов при сжатии.

Третий участок обеих зависимостей соответствует содержанию НПС в образцах от 80% масс. вплоть до ненаполненной смолы. На данном участке обе зависимости практически полностью совпадают и наблюдается резкий рост значений разрушающего напряжения при сжатии, достигающем 97.8 МПа (100% масс. НПС). Рост прочности образцов можно объяснить тем, что при содержании НПС в обеих исследуемых системах выше 80% масс. цементный камень перестает быть непрерывной фазой и выполняет роль дисперсного наполнителя. По мере уменьшения содержания дисперсного наполнителя в системе прочность образцов увеличивается и стремится к значению прочности отвержденной ненаполненной НПС [4].

Рассмотрим полученные зависимости относительной деформации сжатия при разрушении образцов исследуемых систем от их состава (рис. 2).

При рассмотрении экспериментальных данных, полученных для исследуемых систем с $V/C=0.2$ и 0.3, можно отметить, что обе зависимости похожи друг на друга. Значения относительной деформации сжатия при разрушении образцов исследуемых композиций в области содержания НПС от 0 до 20% масс. малы, незначительно возрастают по мере увеличения содержания смолы в образцах, так как при увеличении содержания НПС в образцах сказывается воздействие смолы на структуру цементного камня, в результате чего увеличивается деформационная способность образцов. При содержании НПС в образцах исследуемых систем выше 20% масс. наблюдается резкий рост значений относительной деформации сжатия при разрушении образцов, достигая своих максимальных значений при содержании НПС в образцах обеих систем равном 60% масс. (43.0% при $V/C=0.2$ и 38.6% при $V/C=0.3$). При содержании смолы в образцах выше 60% масс. происходит падение в значениях относительной деформации сжатия при разрушении образцов до 18.4% для образцов со 100% содержанием НПС в своем составе.

Увеличение деформативности образцов исследуемых систем на участке зависимости, соответствующему содержанию НПС в образцах выше 20% масс., можно объяснить тем, что содержание смолы становится достаточным для образования непрерывной фазы в цементном камне, таким образом, в исследуемых системах образуется взаимопроникающая фазовая струк-

тура, которая обладает большей деформационной способностью по сравнению с цементным камнем с характерной для него жесткой кристаллизационной структурой. Появление же

на обеих зависимостях максимума, соответствующего содержанию НПС в образцах 60% масс., пока не находит объяснения, но были выдвинуты следующие предположения.

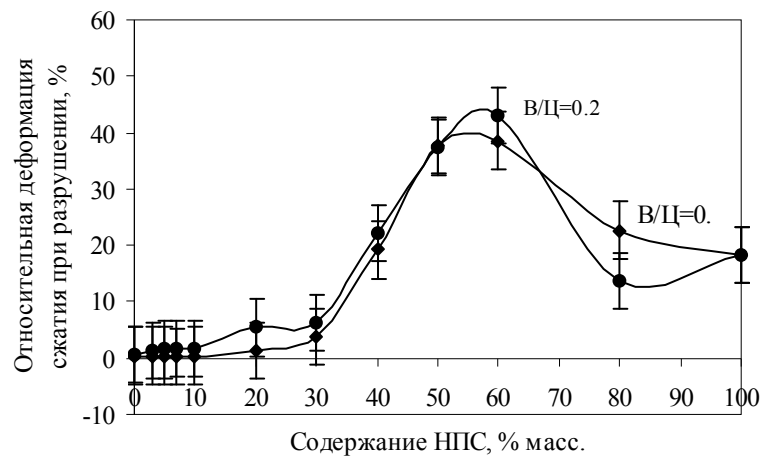


Рис. 2. Зависимости относительной деформации сжатия при разрушении образцов исследуемых композиций от содержания в них НПС и водоцементного соотношения (возраст 7 суток).

Во-первых, по-видимому, соотношение 60% масс. НПС и 40% масс. портландцемента, является оптимальным, при котором образуется взаимопроникающая фазовая структура с максимальной поверхностью раздела, которая и придает максимальную деформативность образцам исследуемых систем, приготовленных и с $V/C=0.2$, и с $V/C=0.3$. Во-вторых, при приготовлении образцов обеих исследуемых систем, в процессе смешения ингредиентов образуются стабильные эмульсии, состоящие из НПС в виде жидкой дисперсионной среды и дисперсной фазы в виде микрокапелек воды затворения портландцемента, что было подтверждено микроскопическими исследованиями. Так как НПС отверждается быстро, такая структура фиксируется в образцах, что также было подтверждено микроскопическими исследованиями. В течение 7 суток, пока образцы выдерживаются в форме, происходит постепенное отверждение портландцемента за счет поглощения воды затворения из микропор [2, 3]. Часть воды не связывается с портландцементом, диффундирует на поверхность образцов и испаряется, часть так и остается непрореагировавшей в микропорах. В результате всех этих процессов получается материал с микропористой структурой, которая и придает высокую деформационную способность образцам обеих исследуемых систем. Уменьшение же значений относительной деформации сжатия при разрушении образцов обеих систем при сдвиге от максимума в сторону увеличе-

ния содержания портландцемента можно объяснить тем, что цементный камень обладает малой деформативностью. Падение значений относительной деформации сжатия при разрушении образцов обеих систем при сдвиге от максимума в сторону увеличения содержания НПС можно объяснить тем, что из-за уменьшения содержания цементного теста в системах: 1) уменьшается количество микропор в структуре материала; 2) уменьшается поверхность раздела во взаимопроникающей фазовой структуре материала. Но нужно отметить, что падение значений относительной деформации сжатия при разрушении образцов приготовленных с $V/C=0.2$ более резкое, а у образцов приготовленных с $V/C=0.3$ менее резкое, что можно объяснить наличием большего количества микропор в структуре материала у образцов с $V/C=0.3$, по сравнению с образцами с $V/C=0.2$.

Также были получены зависимости от состава разрушающего напряжения при сжатии, разрушающего напряжения при изгибе и относительной деформации сжатия при разрушении образцов для всех вышеописанных исследуемых композиций, но при сроке выдержки образцов в условиях воздушного хранения равном 28 суткам. К сожалению, полученные данные обработаны еще не до конца, поэтому не могут быть представлены в данной статье, но общее поведение зависимостей можно охарактеризовать. В возрасте 28 суток прочностные

свойства композиций возрастают, а деформационные падают, что можно объяснить ростом степени отверждения полимерного связующего (НПС) и минерального вяжущего (портландцемента). Но нужно отметить, что характер всех зависимостей сохраняется и на зависимостях относительной деформации сжатия при разрушении образцов от состава исследуемых композиций сохраняется наличие максимума деформативности и для систем с В/Ц=0.2, и для систем с В/Ц=0.3, но значения относительной

деформации сжатия при разрушении образцов становятся меньше.

Прочность при изгибе

В работе кроме исследования прочностных и деформационных свойств образцов при сжатии были также проведены исследования по определению прочности образцов тех же составов при испытаниях на изгиб. В результате проведенной работы были получены зависимости разрушающего напряжения при изгибе образцов от их состава (рис.3).

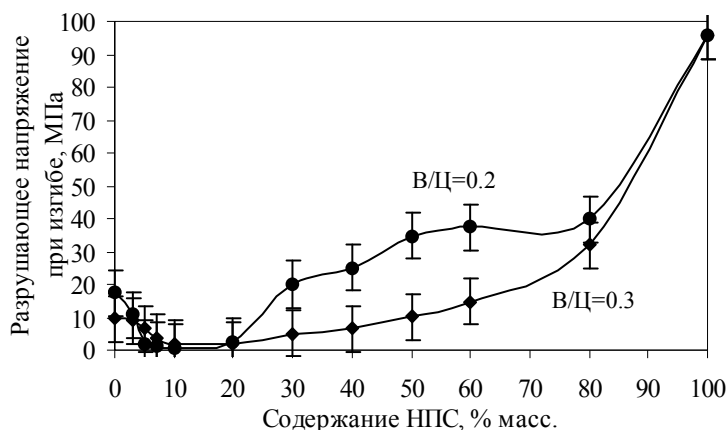


Рис.3. Прочностные свойства образцов исследуемых композиций в зависимости от содержания в них НПС и водоцементного соотношения при испытаниях на изгиб (возраст 7 суток).

Заключение

При рассмотрении полученных зависимостей разрушающего напряжения при изгибе от состава образцов исследуемых композиций можно заметить, что они аналогичны ранее описанным зависимостям разрушающего напряжения при сжатии образцов от их состава, и их поведение может быть объяснено аналогичным образом.

В работе были проведены исследования по определению механических свойств отвержденных минеральных, полимерной и полимер-минеральных композиций в возрасте 7 суток с разным соотношением полимерной и минеральной фаз при В/Ц = 0.2 и 0.3. Было выяснено, что при совместном отверждении в одной системе разных по своей природе материалов – полимерного

связующего (НПС марки Synolite 0562-A-1) и минерального связующего (портландцемент М-500) и при оптимальном их соотношении (60% масс. НПС и 40% масс. портландцемента) можно получить полимер-минеральный материал, который будет, с одной стороны, обладать высокой прочностью (разрушающее напряжение при сжатии – 26.2 МПа (В/Ц=0.3) и 36.6 МПа (В/Ц=0.2), разрушающее напряжение при изгибе – 14.6 МПа (В/Ц=0.3) и 37.5 МПа (В/Ц=0.2)), сопоставимой с прочностью отвержденного портландцемента, а, с другой стороны, высокой деформационной способностью (относительная деформация сжатия при разрушении – 38.6% (В/Ц=0.3) и 43.0% (В/Ц=0.2)).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 060332232.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Урьев Н. Б., Дубинин И. С. Коллоидные цементные растворы. – Л.: Стройиздат, Ленингр. отделение, 1980. – 192 с.
2. Саталкин А. В., Солнцева В. А., Попова О. С. Цементно-полимерные бетоны. – Л.: Стройиздат, 1971. – 169 с.
3. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1966. – 407 с.
4. Власов С.В., Кандырин Л. Б., Кулезнев В. Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс – М.: Химия, 2004. – 600 с.
5. Кандырин Л. Б., Черкезова Р. Ц., Раденков Ф. Д. и др. //Пластические массы. – 2004. – № 10. – С. 27 – 28.