

УДК 691.342:678.066

ПОРИСТОСТЬ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ СЕРНЫХ МАСТИК

Т.А.Турмамбеков, Е.Аманкулов, З.А.Естемесов
ЮКГУ им. М. Ауезова, г.Шымкент
ТОО «Центральная лаборатория сертификационных
испытаний строительных материалов», г. Алматы

Полимерсерные мастики и бетоны как сравнительно новый вид композиционных материалов в строительной индустрии недостаточно изучены и их потенциальные возможности раскрыты не полностью.

Серный цемент как полимерная матрица довольно сложного состава, обладающий уникальными свойствами по сравнению с портландцементом, используется в следующих направлениях [1]: в химической промышленности, в дорожном строительстве, в производстве строительных материалов, при переработке трудноизвлекаемых драгоценных и цветных металлов, при хранении вредных и высокотоксичных веществ, в очистке окружающей среды от тяжелых металлов и вредных веществ, при производстве сероасфальтных бетонов для дорожного строительства и серных бетонов различного назначения.

Представляется, что этот материал обладает рядом уникальных свойств, позволяющих использовать его для решения важных проблем химической и атомной индустрии. Он может использоваться в новых направлениях, таких как инкапсулирование и иммобилизация токсичных и радиоактивных отходов. В связи с повышенной сопротивляемостью воздействию большинства минеральных кислот и солей, практически нулевой водопроницаемостью, повышенной коррозионной устойчивостью, наличием высоких механических и прочностных качеств, полимерсерные мастики и бетоны, как возможная альтернатива традиционным материалам, могут быть применены в качестве материала стенок емкости для хранения/захоронения опасных и радиоактивных отходов низкого и среднего уровней, а также как инженерный барьер для высокоактивных радиационных отходов.

К тому же, учитывая низкую стоимость серы, представляется актуальным поиск и разработка веществ и композиций на основе серы с заданным комплексом физико-механических и химических свойств.

Одним из этих свойств является пористость. В общем случае порообразование значительно изменяет физико-механические свойства материала. Пористость значительно влияет на

среднюю плотность, которая является одним из важнейших показателей эффективности радиационно-защитных материалов.

Оценка пористости серных материалов в силу специфических свойств вяжущего (гидрофобность, взаимодействие с ртутью, растворимость в органических растворителях) представляет довольно трудную задачу. Многие методы, используемые для определения пористости строительных материалов, нельзя применять для серных материалов.

Например, для определения общей пористости строительных материалов наиболее часто используют расчетно-экспериментальный метод, заключающийся в определении истинной плотности материалов γ_u , их средней плотности γ_c и последующего расчета пористости Π по формуле [2]:

$$\Pi = \left(1 - \frac{\gamma_c}{\gamma_u} \right) \cdot 100\% . \quad (1)$$

По этому методу среднюю плотность находят по любой методике, описанной в нормативной литературе. В применении к серным материалам не все методы применимы: сера относится к гидрофобным веществам, не смачивается водой и порошок серы всплывает на поверхность жидкости, что приводит к большим погрешностям при определении объема образца с помощью пикнометра или прибора Ле-Шателье. Кроме того, сера частично растворима во многих органических растворителях, что также ограничивает их применение для определения истинной плотности серных композитов.

Известен метод определения пористости композитов, изготовленных на серных вяжущих, с использованием плотных минеральных наполнителей, устойчивых до температуры 450-500°C. Сущность метода состоит в следующем. Определяют массу m и объем v образца серного материала по любой методике, описанной в нормативной литературе. Затем образец помещают в тигель или термостойкую чашку и сжигают в муфельной печи при температуре 360-400°C. Сера сгорает с образованием газообразного диоксида серы. Остаток после сгорания серы представляет собой наполнитель. Нагревание остатка продолжают до достижения им постоянной массы. Находят массу остатка m_1 и по разнице масс $m - m_1$ определяют массу сгоревшей серы m_2 . Зная истинные плотности наполнителя γ_f и серы γ_s , производят расчет общей пористости образца серобетона.

Если в качестве наполнителя используют смесь разных материалов, то для определения объема остатка после сгорания серы (v_1) можно использовать пикнометр или прибор Ле-Шателье. Определение пористости по этому методу легко выполнимо, дает хорошую сходимость с результатами, полученными другими методами, не требует дефицитных материалов, специальной аппаратуры и использования токсичных веществ, например, ртути.

Было исследовано влияние объемной степени наполнения и удельной поверхности наполнителя на пористость серных мастик (СМ), наполненных баритом. Исследования проводили на образцах с геометрическими размерами 20×20×20 мм. Количество наполнителя варьировалось от $\mathcal{G}_f = 0,1$ до $\mathcal{G}_f = 0,6$. Удельная поверхность наполнителя составляла 150 и 250 м²/кг.

Результаты исследования приведены на рисунке 1. Как видно из рисунка 1, зависимость пористости серных композитов от степени наполнения имеет экстремальный характер. Причем, при увеличении удельной поверхности наполнителя минимум пористости смещается в сторону меньшего наполнения. Так, при удельной поверхности наполнителя 250 м²/кг минимум пористости мастики наблюдается при объемной доле наполнителя, равной $\mathcal{G}_f \approx 0,3-0,35$, а при $S_{уд} = 150$ м²/кг — уже при $\mathcal{G}_f \approx 0,4-0,45$.

Экстремальный характер изменения пористости СМ можно объяснить следующим образом. При определенном содержании наполнителя пористость серного композита $\Pi_{см}$ можно представить в виде разности двух величин:

$$\Pi_{см} = A_p - B_y ,$$

где A_p – пористость СМ при протекании процессов, приводящих к увеличению пористости (переход серы из жидкого состояния в твердое; образование агрегатов, состоящих из не смоченных связующим частиц наполнителя; образование в процессе химической реакции газообразного диоксида серы); B_y – пористость СМ при протекании процессов, приводящих к снижению пористости (уменьшение концентрации серы).



х – баритовый наполнитель с $S_{уд} = 150 \text{ м}^2/\text{кг}$; о – то же, с $S_{уд} = 250 \text{ м}^2/\text{кг}$

Рисунок 1 - Зависимость пористости СМ от объемной степени наполнения

Необходимо отметить, что абсолютные значения A_p и B_y возрастают с увеличением объемной степени наполнения, но имеют противоположные знаки. Очевидно, что при одновременном протекании процессов уплотнения и разуплотнения материала существует такое оптимальное содержание наполнителя ϑ'_f , при котором пористость СМ будет минимальна.

Величина ϑ'_f находится из условия равенства скоростей процессов уплотнения и разуплотнения материала:

$$\frac{\partial A_p(\vartheta_f)}{\partial \vartheta_f} = \frac{\partial B_y(\vartheta_f)}{\partial \vartheta_f}, \quad (2)$$

что, по существу, отвечает условию:

$$\frac{\partial \Pi(\vartheta_f)}{\partial \vartheta_f} = 0. \quad (3)$$

При изменении объемной доли наполнителя в ту или иную сторону от оптимального значения ϑ'_f пористость серной мастики возрастает. Разложим величины $A_p(\vartheta_f)$ и $B_y(\vartheta_f)$ в области оптимального наполнения в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} A_p &= A_p(\vartheta'_f) + \left[\frac{\partial A_p(\vartheta'_f)}{\partial \vartheta_f} \Delta \vartheta_f \right] + \left[\frac{\partial^2 A_p(\vartheta'_f)}{2 \partial^2 \vartheta_f} \Delta \vartheta_f^2 \right] + \dots, \\ B_y &= B_y(\vartheta'_f) + \left[\frac{\partial B_y(\vartheta'_f)}{\partial \vartheta_f} \Delta \vartheta_f \right] + \left[\frac{\partial^2 B_y(\vartheta'_f)}{2 \partial^2 \vartheta_f} \Delta \vartheta_f^2 \right] + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

Суммируя полученные выражения с учетом их знаков, получим:

$$P_{cm} = P_{cm}(\mathcal{G}'_f) + a \cdot \Delta \mathcal{G}_f^2, \quad (5)$$

где $P_{cm}(\mathcal{G}'_f) = A_p(\mathcal{G}'_f) - B_y(\mathcal{G}'_f); a = \frac{\partial^2 A_p(\mathcal{G}'_f)}{2\partial^2 \mathcal{G}_f} - \frac{\partial^2 B_y(\mathcal{G}'_f)}{2\partial^2 \mathcal{G}_f}$.

Согласно условию (3), линейный член $\left(\frac{\partial A_p(\mathcal{G}'_f)}{\partial \mathcal{G}_f} - \frac{\partial B_y(\mathcal{G}'_f)}{\partial \mathcal{G}_f} \right) \cdot \Delta \mathcal{G}_f$ в выражении (5)

отсутствует. Из (5) следует, что при любом отклонении $\Delta \mathcal{G}_f$ от оптимальной объемной степени наполнения $\mathcal{G}'_f$ пористость серной мастики возрастает параболически.

При малых степенях наполнения $\mathcal{G}_f < \mathcal{G}'_f$ основным порообразующим процессом является процесс кристаллизации серы. Постепенное увеличение концентрации наполнителя приводит к снижению пористости (нисходящая ветвь $P_{cm} = f(\mathcal{G}_f)$ на рисунке 1). Минимум пористости наблюдается при объемной доле наполнителя, равной $\mathcal{G}'_f$. При дальнейшем увеличении степени наполнения $\mathcal{G}_f > \mathcal{G}'_f$ преобладающими порообразующими процессами являются процессы агрегирования частиц наполнителя и поризация материала газообразным диоксидом серы. Протекание этих процессов приводит к увеличению пористости СМ (восходящая ветвь $P_{cm} = f(\mathcal{G}_f)$ на рисунке 1).

Таким образом, в ходе проведенных экспериментальных и теоретических исследований пористости серных мастик установлено, что объемная степень наполнения и удельная поверхность частиц наполнителя заметно влияют на процесс порообразования, изменяя сложным образом физико-механические характеристики серных композитов.

Литература

- 1 Мукашев Т.А. Промышленные отходы в системе рынка производственных ресурсов// Социально-экономические проблемы региона в условиях перехода к рыночным отношениям.- Алматы: Ғылым, 1996.
- 2 Михайлов К.В., Патуров В.В., Крайс Р. Полимербетоны и конструкции на их основе. – М.: Стройиздат, 1989.

Қорытынды

Баритпен толтырылған күкірт мастиктерінің пористігіне толықтырғыштың көлемдік толтыру дәрежесі мен меншікті беттік ауданының әсері зерттелінген. Күкірт мастиктерінің кеуектілігінің толтыру дәрежесіне тәуелділігі экстремалдық сипатқа ие екендігі көрсетілген. Осы жағдайда толықтырғыштың меншікті беттік ауданын арттырған сайын кеуектіліктің минимумы аз толтыру жағына ығысады. Порообразование материалдың сығымдалу және босансу үрдістерінің қатар жүруімен орындалады және күкірт мастиктерінің кеуектілігі ең аз болатын толықтырғыштың оптималды $\mathcal{G}'_f$ мәні болады.

Summary

Three methods of production of dispersed-filled sulphuric composite have been considered mastics strength properties on the method of introductions of the modified additives has been concluded that the most effective method of the additives while producing polymer composites must be stated experimentally.