

УДК: 631.442.4:541.64:621.763

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЦЕМЕНТА В БЕНТОНИТ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ.

Розко А. Н., Федоренко Ю. Г., Павлышин Г. П.

Розко А. Н. к. геол. н., ст. н. с., Институт геохимии минералогии и рудообразования НАН Украины им. Н.П. Семеновко, al.rozko@gmail.com

Федоренко Ю. Г. н. с., б/с, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

Павлышин Г. П. гл. математик, ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

*В статье приведены результаты исследований применения цемента в бентонит-полимерных композитах. Установлено, что цемент, который внесен в состав смесей, предназначенных для синтеза бентонит-полимерных композитов, проявляет свойства восстановителя и при одновременном использовании окислителя, персульфата аммония, создается окислительно-восстановительная среда для полимеризации акрилата натрия. Причем цемент в композитах сокращает период от начала реакции до момента ее максимальной скорости. В реакции полимеризации бентонит-полимерных композитов с цементом можно выделить две одновременно начинающиеся и накладывающиеся стадии. На первой стадии температура образца повышается на несколько градусов, статическое напряжение сдвига возрастает в 1,5÷2 раза и образцы становятся упругими уже при низкой температуре. На второй – температура продолжает расти, при этом статическое напряжение сдвига возрастает в сотни раз и образцы становятся водостойкими, а большое количество межцепочных сшивок подтверждается невысокой степенью свободного набухания. Переход композитов из пластичного в упругое состояние происходит при пониженных начальных температурах (10÷14°С). Это открывает новые возможности для полимеризации композитов *in situ* при выполнении ремонтных и гидроизолирующих работ, создании инженерных барьеров.*

Ключевые слова: цемент, акрилат натрия, бентонит-полимерные композиты, полимеризация, степень свободного набухания, статическое напряжение сдвига

Введение

Свойства глинополимерных композитов в значительной степени определяются как характеристиками полимерной компоненты (химическим составом, методами полимеризации, способами создания окислительно-восстановительных условий, температурой и т.д.), так и видом наполнителя, его количеством в композите, свойствами поверхности частиц наполнителя и их дисперсностью. Известно, что в качестве активного наполнителя применяются цеолит или различные глинистые минералы: палыгорскит, каолинит, гидрослюда и другие [1, 2]. Применению в композитах цемента в настоящее время должно уделяться внимание.

Интерес к цементу в составе глинополимерных композитов обусловлен тем, что при практическом применении в условиях теплообмена с грунтом или бетоном полимеризация композитов вынуждена происходить при достаточно низких температурах. С понижением температуры процесс полимеризации замедляется, происходит не полностью или совсем может остановиться, что затрудняет работы *in situ*. Применение цемента в композитах в сочетании с активными центрами на поверхности глинистых частиц [3], выполняющих роль восстановителей [4], может создать условия необходимые для полимеризации при пониженных температурах. Кроме того, применение цемента позволяет заменить часть более дорогостоящей кальцинированной соды в составах композитов.

Изучение синтеза бентонит-полимерных композитов, содержащих цемент, и некоторых их свойств явилось целью данной работы.

Методика получения глино-полимерных композитов с добавкой цемента и изучение их свойств

Влияние цемента на полимеризацию акрилата натрия изучалось на образцах композитов, синтезированных без соды, бентонита и традиционного восстановителя – аскорбиновой кислоты. В качестве пассивного наполнителя использовался кварцевый песок.

Первоначально готовилась смесь песка с цементом. Затем в смесь вливался раствор акрилата натрия (АкNa) и все тщательно перемешивалось. Замечено, что после введения в смесь растворов персульфата аммония (ПСА) и N,N' – метиленбисакриламида (МБА), реакция полимеризации в образцах с цементом и песком начинается сразу, протекает с коротким индукционным периодом. Состав таких композитов и некоторые их характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1. Состав и свойства цементно полимерных композитов

Компоненты композита, %	№ образца			
	1/141	2/138	3/139	4/140
Песок	59,53	56,27	53,38	49,33
Цемент	2,98	8,44	13,30	19,73
АкNa	9,06	8,55	8,10	7,50
МБА	0,12	0,11	0,11	0,1
ПСА	0,18	0,17	0,16	0,15
Вода	28,03	26,45	25,04	23,19
Свойства				
T _{max.} *	51	54	53	46
η**	6,4	5,9	2,7	1,3

* максимальная температура образца при полимеризации, °С;

** степень набухания в воде, г/г.

Из таблицы 1 видно, что с увеличением количества цемента температура полимеризации достигает 53°С - 54°С при количестве цемента в смеси от 8,4 % до 13,3 % и снижается до 46°С при 19,7 %.

Степень набухания в воде постепенно уменьшается с 6,4 г/г при 3 % цемента до 1,3 г/г при 19,7 % соответственно, что, по-видимому, связано с некоторым цементованием образцов.

В состав композитов, обладающих длительным индукционным периодом полимеризации, добавляли бентонит, соду (обр. 8/146-12/150 и 14/152) и песок (обр. 13/123) (табл. 2). Одновременно были синтезированы образцы, содержащие соду и бентонит, но без цемента (обр. 6/144, 7/145). В процессе полимеризации композитов, состав которых приведен в таблице 2., измеряли максимальную температуру полимеризации и степень свободного набухания в воде. Кроме того производились расчеты значений температуры и времени от начала реакции до момента ее наибольшей скорости (табл. 3).

Статическое напряжение сдвига рассчитывалось путем измерения диаметров образцов сжатых навесок по формуле [4, 5]: $\xi = 11920/d^5$, где d – диаметр образцов, см; ξ – статическое напряжение сдвига, г/(см·с²).

Измерения проводились до значения $\xi = 16000$ г/(см·с²), хотя процесс полимеризации еще продолжался и статическое напряжение сдвига увеличивалось. Оценку статического напряжения сдвига проводили, используя стальной шарик диаметром 19,1 мм и массой 28,6 г. Шарик позволяет контролировать переход образца из пластичного состояния (шарик погружается в смесь полностью) в упругое, при котором шарик остается на поверхности. Этот переход, как было установлено в изучаемых образцах, происходил при напряжении

сдвига около $6 \cdot 10^3$ г/(см·с²). В качестве примера приведены результаты измерения образца 14/152 (табл.4).

Таблица 2. Компонентный состав бентонит-полимерных композитов с добавкой цемента, имеющих длительный индукционный период реакции полимеризации.

Компоненты	Образцы								
	6/144	7/145	8/146	9/147	10/148	11/149	12/150	13/123	14/152
Бентонит, %	36,5	35,5	35,4	35,2	37,0	35,0	34,0	17,2	34,2
Сода, %	5,3	7,4	7,4	7,3	4,4	5,8	5,7	-	5,7
Цемент (М-400), %	-	-	0,4	0,7	1,5	2,9	2,1	5,2	1,4
Песок, %	-	-	-	-	-	-	-	42,9	-
АкНа, %	14,9	14,6	14,5	14,5	14,6	14,4	13,9	8,1	14,1
МБА, %	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,14	0,07	0,14
ПСА, %	0,23	0,22	0,22	0,22	0,22	0,2	0,21	0,1	0,21
Вода, %	42,9	42,1	42,0	41,8	42,1	41,5	43,9	26,4	44,2

Таблица 3. Свойства композитов

№ образца.	t, мин *	T°C **	T°C ***	Степень набухания, г/г
6/144	410	33	49	12,4
7/145	240	35	46,5	9,08
8/146	180	35,5	41	12,0
9/147	115	36,4	43	8,8
10/148	250	36	41	11,5
11/149	36	39,5	51,5	12,8
12/150	73	41	49	17,9
13/123	-	-	-	8,3
14/152	139	-	48	12,9

* время достижения максимальной скорости подъема температуры;

** значения температуры, при которых реакция полимеризации имеет максимальную скорость;

*** максимальная температура полимеризации;

- измерения не проводились

Последние показатели получили путем дифференцирования кривых зависимости температуры образцов от времени полимеризации [6].

Таблица 4. Длительность эксперимента, статическое напряжение сдвига и температуры образца 14/152 при полимеризации

Статическое напряжение сдвига, г/(см·с ²)	Температура образца, °С	Длительность эксперимента, мин.
1137	13,5	-
1422	13,5	10
915	14	20
915	14	30
1137	13,5	40
1737	13	50
2761	13	60
1137	13	70
1069	14	80
1737	14,5	90
5926	15,5	100
153290	16	110

Реологические свойства бентонито-полимерных композитов с цементом изучались путем периодического отбора во время полимеризации навесок (4 шт. по 0,1 г), которые помещались между двумя стеклами под нагрузкой.

Во всех случаях температура максимальной скорости реакции полимеризации развивалась незадолго до достижения максимальной температуры реакции и составляла от 0,68 до 0,87 от этой температуры. Оба эти показателя измеряются с небольшой погрешностью и в дальнейшем могут использоваться при оценке качества бентонито-полимерных композитов.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Все опыты проводились при температурах $13^{\circ}\text{C} \div 14^{\circ}\text{C}$, Таковую же температуру имели все компоненты синтезируемых композитов.

Синтез цементно-полимерных композитов (табл. 1) показал, что цемент в композитах выполняет функции восстановителя в окислительно-восстановительных реакциях полимеризации. Свойства композитов при неизменных количествах окислителя – персульфата аммония зависят от количества цемента в образцах. Реакция полимеризации начинается практически через 3 мин \div 5 мин и протекает энергично с подъемом температуры до 54°C . Из-за короткого индукционного периода такие композиты с количеством цемента от 3 % до 20% могут найти применение небольшими партиями для срочной заливки небольших трещин и щелей между бетонными блоками, для экстренного создания гидроизолирующих барьеров.

Образцы с длительным индукционным периодом полимеризации (6/144 \div 14/152) содержали бентонит, соду, цемент (табл. 2). Анализ данных в таблицах 2 и 3 показал, что интервал времени от введения окислителя до момента наиболее высокой скорости подъема температуры (t , мин) подчиняется выражению:

$$t = 765 - 72 C_1 - 122 C_2,$$

где C_1 – концентрация соды, %; C_2 – концентрация цемента, %

Кроме того на всех дифференциальных кривых, наблюдалось увеличение скорости подъема температуры при ее низких значениях, однако из-за колебаний внешней температуры этот подъем был не всегда достаточно выражен. Термоизоляция образца во время полимеризации позволила выделить этот процесс в более явном виде (рис. 1). Установлено, что в бентонит-полимерных композитах с добавкой цемента полимеризация акрилата натрия проходит в две налагающихся стадии: при низких температурах $12^{\circ}\text{C} \div 14^{\circ}\text{C}$ (первая стадия), и до $51,5^{\circ}\text{C}$ (вторая стадия).

Температурные границы стадий указаны приближенно, так как начало второй стадии происходит в рамках первой стадии. Тем не менее важным оказывается тот факт, что уже на первой стадии при температуре $15,5^{\circ}\text{C}$ статическое напряжение сдвига составляет около $6 \cdot 10^3 \text{ г}/(\text{см} \cdot \text{с}^2)$, т.е при полимеризации *in situ* необходимо учитывать то, что образец из пластичного превратится в упругий задолго до того как наберет максимальную температуру. Температура образца на первой стадии повышается всего на несколько градусов, что в сочетании с повышенными значениями статического напряжения сдвига может свидетельствовать о том, что в конце стадии формируется пространственная полимерная сетка с достаточно крупными ячейками. Последующее повышение температуры до 40°C и более на второй стадии связано с продолжающейся полимеризацией, в образцах образуются более короткие полимерные цепочки связанные достаточно часто поперечными связями: молекулами МБА и активными центрами на поверхности минеральных частиц. Возможно, большим количеством поперечных связей можно объяснить низкие значения степени набухания бентонит-полимерных композитов с цементом (табл. 3) При быстрой

полімеризації образців цемент-полімерних композитів стадії полімеризації накладаються одна на другу і розділити їх складно.

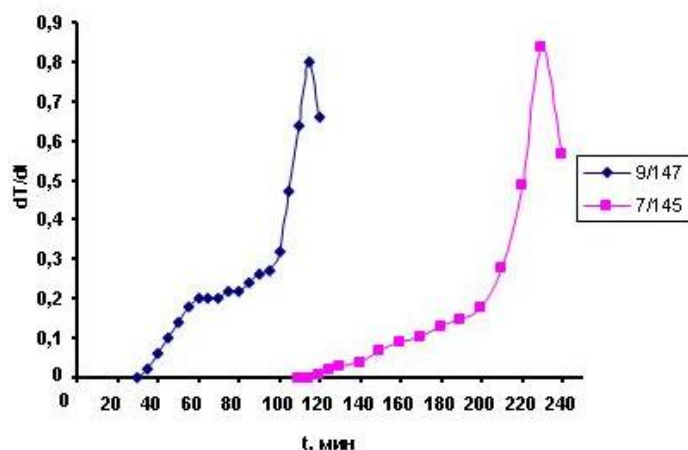


Рис. 1. Дифференціальні криві залежності температури по часу полімеризації образців 7/145 і 9/147.

Індукційний період зразка 7/145 без цементу (рис. 1) тривав приблизно 160 хв, потім в течение 40 хв зразок поступово перетворювався з пластичного в еластично-пластичний і тільки з підвищенням температури до 35°C став еластичним і водостійким. В цьому випадку також складно впевнено розділити полімеризацію на стадії.

Висновки

Цемент в складі бентоніт-полімерних композитів проявляє властивості відновника і разом з окислювачем, персульфатом амонію, створює умови для окислювально-відновительної полімеризації акрилату натрію, при цьому цемент в композитах скорочує період від початку реакції до моменту її максимальної швидкості.

В реакції полімеризації бентоніт-полімерних композитів з додаванням цементу можна виділити дві накладаються стадії: на першій температура зразка піднімається на кілька градусів, в 1,5- 2 рази збільшується статичне напруження сдвига. На другій – температура продовжує рости, при цьому статичне напруження сдвига збільшується в сотні раз.

По-видимому, обидві стадії починаються одночасно. На першій стадії формується об'ємна полімерна сітка з відносно великими ячеями. В подальшому процес полімеризації продовжується з утворенням взаємопроникаючих полімерних сіток, температура зразка зростає на 20°C ÷ 40°C і він стає водостійким з низкою ступенню вільного набухання.

Перехід композитів з цементом з пластичного в еластичне стан відбувається при низьких температурах, що відкриває можливості їх полімеризації *in situ* при практичному виконанні гідроізолюючих робіт, створенні інженерних бар'єрів і т.п.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Junping Zhang* Preparation, swelling behaviors and application of polyacrylamide/ attapulgite superabsorbent composites./ *Junping Zhang, Ruifeng Liu, An Li, Aiqin Wang* // Polymer for advanced technologies. 2006, 17: – pp. 12 – 19.
2. *Junping Zhang* Study on superabsorbent composites IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamides/ clay composites based on various clays./ *Junping Zhang, Aiqin Wang* // Reactive and Functional Polymers. – 2007. – N 67. Is. 8. – P. 737 – 74.

3. Васильев Н.Г. Природные сорбенты: свойства и реакционная способность / Н.Г. Васильев, В.В. Гончарук // – К.: Наукова Думка, 1992. – 176 с.
4. Федоренко Ю.Г. Спосіб формування тривалого індукційного періоду полімерізації / Ю.Г. Федоренко, А.М. Розко, О.Ч. Туронок, Є.О. Мазер // Патент № 90732. акумулятивний офіційний бюлетень «Промислова власність» № 11. 10.06.2014.
5. Carbopol / Bulletin IS – 10E, Revised 4-94
6. Кучерук І.М. Обробка результатів фізичних вимірювань / І.М. Кучерук, В.П. Дущенко, В.М. Андріанов – К. : «Вища школа», 1981. – 216 с.

REFERENCES

1. Junping Zhang Preparation, swelling behaviors and application of polyacrylamide/ attapulgate superabsorbent composites. Polymer for advanced technologies./ Ruifeng Liu, An Li, Aigin Wang - 2006, 17: – pp. 12 – 19.
2. Junping Zhang,. Study on superabsorbent composites IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamides/ clay composites based on various clays. / Aiqin Wang: Reactive and Functional Polymers. – 2007. – N 67. Is. 8. – P. 737 – 74.
3. V. Vasiliev Prirodnye sorbenty: svoystva i reaktivnaya sposobnost [Natural sorbents: properties and reactivity] / Goncharuk V.V. – K.: Naukova Dumka, 1992. – 176 p. [in Russian]
4. Yu. Fedorenko. Sposib formuvannia tryvalogo induktsionogo periodu polimerizatsiyi [Method of forming with long induction period of polymerization] Yu. Fedorenko, A. Rozko, O. Turonok, Ye. Mazer. / Patent № 90732. akumulativnyi ofitsiyiniy “bulletin of Industrial Property” № 11. 10.06.2014 [in Ukrainian].
5. Carbopol / Bulletin IS – 10E, Revised 4-94
6. I. Kucheruk Obrobka rezultativ fizychnykh bymiruvan [Processing results of physical measurements] Dushchenko, V.M. Andrianov / – K.: «Vyscha shkola», 1981. – 216 p. [in Russian].

ОСОБЛИВІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ ЦЕМЕНТУ В БЕНТОНІТ-ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТАХ

Розко А. М., Федоренко Ю. Г.,

Розко А. Н. к. геол. н., ст. н. с. Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України ім. М.П. Семененка, al.rozko@gmail.com
Федоренко Ю. Г. н. с. б/с, ГУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»
Павлышин Г. П. гол. матем., б/с, ГУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

В статті наведено результати експериментальних досліджень застосування цементу в бентоніто-полімерних композитах. Встановлено, що внесення цементу до складу сумішей, призначених для синтезу бентоніто-полімерних композитів, сприяє проявленню властивостей відновлююча, що разом з окисником – персульфатом амонію – створює окислювально-відновлююче середовище для полімерізації акрилату натрію. При цьому присутність цементу в композитах, більше ніж наявність соди, скорочує період від початку реакції до моменту її максимальної швидкості. В реакції полімерізації бентоніто-полімерних композитів з цементом можна виділити дві стадії: на першій – температура зразка піднімається на декілька градусів статична напруга зсуву зростає у 1,5÷2 рази і зразки стають пружними, на другій – температура продовжує зростати, при цьому статична напруга зсуву збільшується в сотні разів і зразки стають більш пружними, а велика кількість міжланцюгових зв'язок підтверджується незначним ступенем вільного набухання. Перехід означених композитів з пластичного у пружний стан відбувається при понижених початкових температурах (10÷14°C), що відкриває нові можливості полімерізації композитів *in situ* при виконанні гідроізолюючих робіт, створенні інженерних бар'єрів тощо.

Ключові слова: цемент, акрилат натрію, бентоніт-полімерні композити, полімерізація, ступінь вільного набухання, статична напруга зсуву.

SPECIFIC USE OF CEMENT IN BENTONITE-POLYMER COMPOSITES

A. Rozko, Yu. Fedorenko, G. Pavlyshyn

A. Rozko Ph.D. (Geology), Senior Researcher in the M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NASU, al.rozko@gmail.com

Yu. Fedorenko Researcher in SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine»

G. Pavlyshyn Chief Specialist (Mathematics) SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine»

The article presents the results of study of use of cement in bentonite-polymer composites. It was found that the cement added to the mixtures for bentonite-polymer composites synthesis exhibits reductive features and together with an oxidizer – ammonium persulphate – creates a redox environment for sodium acrylate polymerization shortening more than soda the period from the start of the reaction to its maximum rate point. The reaction of polymerization of bentonite-polymer composites with cement proceeds in two stages: at the first stage the temperature of samples rises by several degrees, the static shear stress increases by 1,5-2 times and the samples become elastic, at the second stage the temperature continues to rise, the shear stress increases by a factor of hundreds and the samples become more elastic. The large quantity of the chains cross-links is confirmed by low free swelling capacity. The conversion of these composites from the paste-like to rubbery state proceeds at low initial temperatures ($10\div 14^{\circ}\text{C}$), which opens up new possibilities for in situ polymerization of the composites for waterproofing, feeling of cracks and joints, construction of engineered barriers, etc.

Key words: *cement, sodium acrylate, bentonite-polymer composites, polymerization, the static shear stress, free swelling capacity*