

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ НА ПРОЦЕСИ ПРОСОЧЕННЯ ТА ПОЛІМЕРИЗАЦІЮ БЕТОННИХ ВИРОБІВ (ОГЛЯД)

Лучко Й. Й.

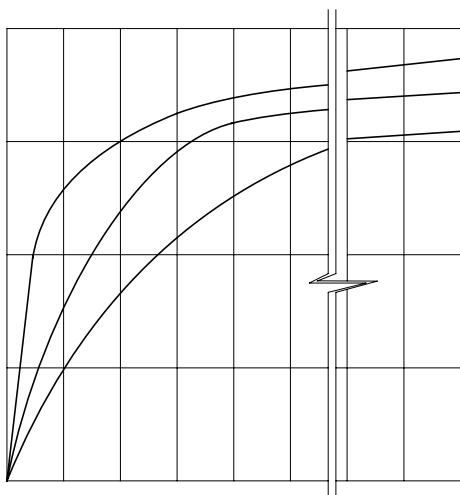
Державний дорожній науково-дослідний інститут ім. М.П. Шульгіна

Гайда О. М.

Національний університет «Львівська політехніка»

Бетонні та залізобетонні конструкції завдяки численним перевагам застосовують у більшості будівель і споруд. Актуальною є проблема збереження та посилення залізобетонних конструкцій промислових споруд, оскільки досить частою є експлуатація їх в різних агресивних середовищах. Просочення мономерами різного призначення використовується для вирішення ряду задач з захисту та посилення конструкцій, збільшенню терміну їх служби. Деякі теоретичні та експериментальні аспекти просочення проаналізовано в [1]. Однак не проведений критичний аналіз впливу технологічних факторів на процеси просочення та полімеризацію бетонних виробів. Зокрема, не висвітлено вплив сушки, вакуумування, термо- та радіаційного способів полімеризації та їх кількісної оцінки у вигляді аналітичних залежностей. Мета цієї роботи є узагальнення впливу технологічних факторів на міцнісні та технологічні характеристики бетонних виробів.

Вплив сушки на полімеризацію та міцність виробів. Багато рекомендацій з техніки сушки матеріалів менш термолабільних (кераміка, деревина, текстиль, шкіра та ін.). [2] для цементних матеріалів, нажаль, не застосовуються. Найбільш ефективною є жорстка високотемпературна сушка, оскільки вологопроникність і коефіцієнт дифузійного опору значно виростають з підвищенням температури, і швидкість видалення вологи різко збільшується. Саме такий ефект був досягнутий при зміні температури сушки бетону від 105 °С до 125 і 150 °С (рис. 1) [3]. У ряді випадків вдається під час технологічних досліджень використовувати температуру сушки від 105 до 150 °С. Тривалість сушки є різною. В залежності від температури середовища, щільності бетону, розмірів виробів і типу сушильного обладнання вона коливається від 3 до 100 год.



а – 150 °С, б – 125 °С, в – 105 °С.

Рис. 1. Кінетика сушки бетону при температурі

Великий вплив на тривалість процесу має температура середовища. Ефект висушування при температурі 105 °С на протязі 100 год. дорівнює ефекту висушування при 150 °С на протязі 8 год. [3].

Недопустима сушка свіжовідформованого бетону. При температурі 40 °С в першу добу твердіння ущільнена вібруванням бетонна суміш втрачає 50 – 60 % води затворення. Така втрата вологи перешкоджає протіканню процесів гідратації, формуванню щільної структури і негативно впливає на зріст міцності. Сушка бетону в форвакуумі при кімнатній температурі неефективна – при остаточному тиску біля 80 мм рт. ст. бетон за 96 год. втратив лише 0,7 % ваги [3].

Кінетика зростання міцності бетону має складний характер і залежить від багатьох факторів, серед яких основні: склад і вид цементу, водоцементне відношення, швидкість підйому температури, ступінь вологості та ін. З наведених досліджень [4] випливає, що бувають випадки спаду міцності в початковий період прогріву.

Перед вакуумуванням і просочуванням можуть бути використані різні способи сушки бетону: конвективна, радіаційна, (в т.ч. інфрачервона), контактна (переважно, електрична) і мікрохвильова (високочастотна) [5].

В період прогріву температура на поверхні бетону є вище, ніж всередині, в результаті чого має місце термодифузійний потік води, направлений всередину виробу [2].

Підчас радіаційної сушки волога випаровується за рахунок випромінювання тепла від нагрітих поверхонь або джерела інфрачервоного випромінювання. Кількість тепла, яке поглинає тіло, в загальному вигляді визначається з формули [2].

$$g = C_n \cdot \varphi_n \left[\left(\frac{T_u}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_m}{100} \right)^4 \right], \text{ Дж} / \text{м}^2 \cdot \text{год}, \quad (1)$$

де C_n – наведений коефіцієнт випромінювання, який залежить від ступеня чорноти тіла і випромінювання, $\text{Дж} / \text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{град К}$;

φ_n – кутовий коефіцієнт випромінювання, який залежить від взаємного розташування тіла і випромінювача; T_u, T_m – відповідно температура випромінювача і тіла, град К.

Швидкість оточувального повітря не впливає на швидкість сушки. За даними лабораторних дослідів Н.Н. Долгополова, А. І. Козловського і В.І. Фрідмана [6], в першому періоді сушки, при її постійній швидкості [2] доцільно використовувати комбінований радіаційно – конвективний спосіб, а в другому періоді при спадній швидкості процесу – комбінований контактано-вакуумний спосіб сушки.

Вплив вакуумування на полімеризацію та міцність виробів. Важливий технологічний процес – відкачка повітря з висушеного бетону за допомогою вакуумних насосів.

Швидкість відкачування газу S при тиску P є об'ємом газу, який видаляється з вакуумної системи за одиницю часу, виміряний при цьому тиску. Виходячи з рівняння стану ідеального газу, можна записати [7]:

$$S = \frac{Q}{P}, \quad (2)$$

де S – швидкість відкачування газу; P – тиск біля вхідного патрубку насосу; Q – потік газу, який створюється насосом.

У відповідності з рівнянням стану однорідного газу, який знаходиться в рівновазі, потік газу Q визначається наступним виразом:

$$Q = KNT, \quad (3)$$

де K – постійна Больцмана;

N – число молекул, які проходять через переріз за одиницю часу;

T – абсолютна температура.

Вакуумний насос нової конструкції має граничний тиск в системі, коли швидкість відкачування падає до нуля. Цей граничний тиск залежить від різних причин: якості масла, яке застосовується, витоків і т. п.

Для визначення тривалості відкачування, якщо допустити, що швидкість процесу постійна, пропускну здатність трубопроводу нескінченно велика, застосовна залежність

$$\tau = 2,3 \frac{V}{S} \lg \frac{P_i}{P}, \quad (4)$$

де τ – тривалість відкачування;

V – об'єм відкачуваної системи;

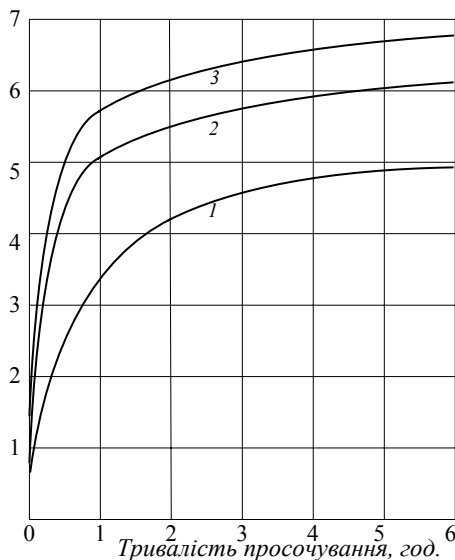
S – швидкість відкачування;

P_i – тиск на початку відкачування (найчастіше дорівнює атмосферному);

P – тиск в вакуумній системі.

Для отримання розрядки, яка відповідає остаточному тиску у контейнері порядку 0,05-10 мм рт. ст., можна з успіхом застосовувати як об'ємні, так і струменеві вакуумні насоси.

Ефективність застосування вакуумування показано на рис. 2 з праці [3].



1 – без вакуумування, 2 – вакуумування протягом 1 год. при тиску 380 мм. рт. ст., 3 – те саме при тиску 10 мм. рт. ст.

Рис. 2. Вплив ступеня вакуумування на збільшення кількості полімера в бетоні

Просочування мономерами. Процес просочування рідких мономерів у бетон при підвищеному і нормальному атмосферному тиску в загальному вигляді описують рівняннями Дарсі, яке базується на принципі нерозривності потоку

$$V/t = \beta \text{ grad}P, \quad (5)$$

де V – об'єм просочувального матеріалу;

P – тиск;

β – постійна характеристика в'язкості просочувального матеріалу (флюїда) і проникність виробу. Враховуючи витрату рідини Q , яка підкоряється закону Пуазейля, можна визначити витрату флюїда за формулою

$$Q = k \frac{S(P_1 - P_2)}{\mu}. \quad (6)$$

Зокрема, для випадку сталого процесу просочення при ламінарному режимі отримано диференційне рівняння [8]

$$\frac{P_k \pi r}{8\eta x} dt = \pi r^2 dx, \quad (7)$$

де r – радіус пор, см;

η – в'язкість просочувального матеріалу, $H/cm^2 \cdot сек$;

P_k – капілярний тиск, $г/см \cdot сек^2$.

При цьому

$$P_k = \frac{2\sigma \cos \theta}{r}, \quad (8)$$

де σ – поверхневе натягнення рідини, H/cm ;

θ – краєвий кут змочування.

Широко застосовують різноманітні сополімери на основі цих мономерів [3]. Наведені у праці речовини характеризуються різною в'язкістю: від 0,5 – 1,0 *снз* для стиролу і метилметакрилата, до 800 – 1000 *снз* для поліефірстирола.

В результаті інтегрування рівняння для глибини просочування l за час t [8] можна отримати розрахункову формулу

$$l^2 = \frac{\sigma \cos \theta r}{2\eta} t. \quad (9)$$

Висоту капілярного підйому мономеру при атмосферному тиску в бетоні h можна визначити за наступною формулою:

$$h = \left[\frac{4k}{\eta} \left(\frac{\sigma \cos \theta}{r} \right) t \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

де k - проникність бетону.

Дослідження кінетики насичення бетону метилметакрилатом, проведені М.Р. Ніконовим [9], показали, що цей процес носить експоненціальний характер. При цьому з початку просочування проходить найбільш інтенсивно, значно випереджуючи процес водонасичення.

Характер заповнення пор при просочуванні бетону метилметакрилатом ілюструє діаграма [9], отримана за методом Одена-Туркестанова. Процес просочування повністю в метилметакрилат зразків задовільно описується експонентою

$$W_t = W_{\max} \left[1 - (1 + l^{0.5})^{-\gamma} \right], \quad (11)$$

При просочуванні метилметакрилатом повністю занурених зразків з В/Ц – 0,3; 0,4; 0,5 величина γ відповідно дорівнює 1,1; 1,2; 1,42, [9]. Наближені результати отримано і іншими авторами [7,9].

Кінетику проникання мономеру в бетон можна дослідити, вивчаючи візуально або під мікроскопом зрізи або вищерблення зразків, просочених мономером, пофарбованим органічним барвником. Використання такої методики дозволило отримати задовільні результати [3]. Введення в мономер поверхнево-активних речовин для прискорення процесу просочення і збільшення її глибини не дало обнадійливих результатів [10].

Просочування бетону значно більш в'язкими (до 1000 *снз*) органічними рідинами, наприклад, поліефірами, зв'язано з більшими труднощами. Водночас з більшою в'язкістю просочувального складу спостерігається вибіркова адсорбція поліефірів в поверхневих шарах бетону, взаємодія кислотних груп мономерів з цементним каменем з утворенням гелеутворювальних структур, колюматуючих пори. В зв'язку з цим швидкість просочування значно сповільнюється [8]. У таких випадках добрі результати часто дає введення у в'язкий мономер певної кількості малов'язкого мономеру. Досліди проводили з композиціями поліефірстирола [11]. При цьому позитивний ефект збільшується з підвищенням температури. Аналогічні результати отримані при використанні поліефірстирольних і епоксидно-стирольних композицій [3].

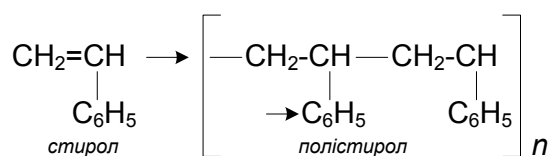
Великий інтерес представляє часткове або поверхнєве просочування бетонних і залізобетонних виробів, яке виконується з ціллю покращення фільтраційних і корозійних характеристик матеріалу [6, 9, 5, 3, 11, 12]. При повному просочуванні найбільш ефективними є малов'язкі мономери типу стиролу або метилметакрилату. Але вони леткі і швидко випаровуються з бетону до полімеризації, якщо не застосувати спеціальні заходи для їх зупинення [3, 6]. У ряді випадків на поверхність виробів наносять шар форполімеру [3]. Перспективним є використання в якості герметизувального середовища газоподібного азоту, яке пропонується А.І. Козловським, А.С. Малошицким, А.А. Старковим і В.І. Фрідманом [6], оскільки при цьому способі відпадає необхідність в очищенні стічних вод.

Вплив температури на полімеризацію та міцність виробів. Мономери, що розглядаються, вінілового і акрилового рядів належать до категорії тих органічних високомолекулярних з'єднань, які під дією тепла, світла та ініціаторів швидко перетворюються в полімери, які в залежності від повноти протікання процесу і властивостей мономера мають консистенцію від дуже в'язкої рідини до твердого і крихкого тіла.

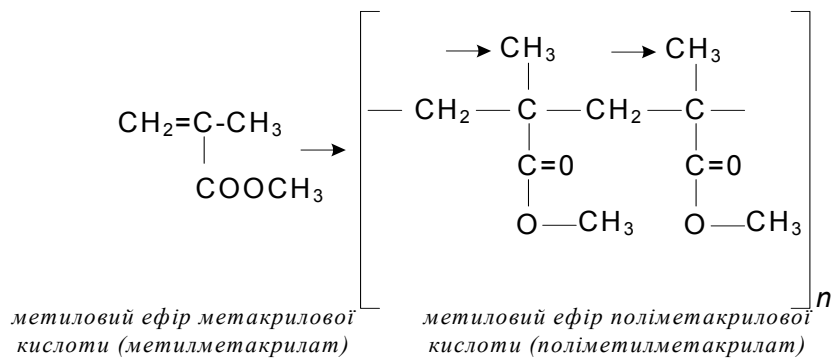
Для виготовлення бетонополімерних матеріалів надаються тільки з'єднання, що тверднуть за принципом полімеризації. Реакції поліконденсації пов'язані з немінучим утворенням побічних продуктів, таких як спирти, хлористий натрій, хлористий водень та інші речовини, як є несумісні з цементним бетоном. Зазвичай, процес полімеризації мономерів в об'ємі бетону проходить за радикальним механізмом [13, 14].

Для просочування найчастіше використовують стирол і метилметакрилат. Рационально розглянути питання полімеризації на їх прикладі.

Стирол, який інакше називається вінілбензолом і фенілетиленом, – найпростіший представник ароматичних вуглеводів з найпростішим ланцюгом. Він легко полімеризується в склоподібний полімер – полістирол:



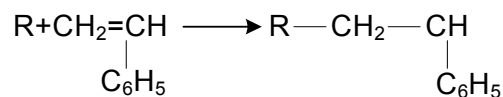
Метилметакрилат – метиловий ефір метакрилової кислоти також полімеризується в місцях розриву подвійних зв'язків вуглецю з вуглецем:



Процеси полімеризації, як правило, протікають в місцях розриву подвійних зв'язків в молекулах мономерів. Здатність поєднання вуглецю до полімеризації визначається тим, що енергія ненасиченого зв'язку вуглецю з вуглецем менше, ніж енергія насиченого зв'язку. Тому заміна подвійного зв'язку одинарного супроводжується виділенням енергії, і створюються термодинамічно вигідні умови для утворення полімерних ланцюгів [15].

Радикальна полімеризація ініціюється вільними радикалами, причому походження їх може бути різним: можуть утворюватись при розпаді молекул, які спеціально додаються в мономер ініціаторів, або з молекул самого мономера, якій підлягає випромінюванню. В першому випадку має місце термokatалітичний спосіб полімеризації, в другому – фотохімічний або радіаційний.

Термокatalітичний спосіб, який має майже вікову історію, широко застосовується при виробництві бетонополімерних матеріалів. В якості ініціаторів використовують з'єднання, які при нагріванні розпадаються, утворюючи вільні радикали. Останні, володіючи великою реакційною здатністю, атакують молекули мономера по подвійному зв'язку. Розглянемо це на прикладі стиролу. Радикалом R може бути метил CH_3 , C та ін.



В результаті утворюється вільний радикал більшого розміру. Він знову атакує молекулу. Утворений радикал ще більшого розміру атакує наступну молекулу мономера, розриваючи подвійний зв'язок, і т.д. В результаті утворюються макромолекули 1 – 100 сек. [13]. Теоретично ланцюговий процес може протікати аж до вичерпання мономера і ініціатора до 100 %-го перетворення (конверсії) мономера. Однак так буває не завжди. Припинення зростання ланцюга викликається взаємодією макрорадикалів з утворенням „мертвих” макромолекул, реакціями з домішками, що також викликає знищення радикалів. В міру підвищення (на декілька порядків) в'язкості системи рухомих радикалів швидкість реакції зменшується.

В процесі полімеризації виділяється велика кількість тепла, що призводить до нормальної полімеризації полі метилметакрилату без відводу тепла температура може піднятися до 400 °C [16].

Активатори оказують вплив на полімеризаційний процес лише в присутності перекис-ініціаторів. При взаємодії обох компонентів, які складають окислювально – відновлюючу систему, при кімнатній температурі утворюються вільні радикали. Наприклад, при 20° період напівруйнування 1%-го розчину перекису бензолу в мономері складає приблизно 60000 г.

Добавка промотору диметиланіліну в такій самій концентрації скорочує період напівруйнування бензолу до 10 хв [3].

Застосування каталізаторів перспективне при поверхневому просочуванні бетону в умовах будівельного майданчику. На заводі бетонних і залізобетонних виробів це викликає технологічні труднощі в зв'язку з тим, що при впровадженні каталізатора в мономер перед просочуванням відразу починається полімеризація.

Спеціальні добавки застосовують для надання бетонополімерним виробам більшої термостійкості. Суттєвий недолік більшості полімеризаційних термопластичних полімерів – їх порівняно низька термостійкість. Для збільшення стійкості полімерів до високих температур, а також до дії розчинників в систему вводять мономери, які утворюють при твердненні тримірний полімер з поперечними зв'язками. Найбільшу ефективність в цьому відношенні виявив триметилпропан-триметилакрилат. При додаванні в метилметакрилат він відіграє роль „зшиваючого” сополімеру. Лінійна структура поліметилметакрилату зшивається поперечними зв'язками. В результаті, уникаючи небажаних реакцій поліконденсації, вдається отримати жорстку тривимірну термостійку структуру, властиву поліконденсаційним термоактивним полімерам. Температура розм'якшення стиролу і метилметакрилату з домішками триметилпропантриметилакрилату відповідно 20 і 10 % підвищилась від 20 до 200 °С [3].

В процесі зберігання вінілові та акрилові мономери мають здатність до повільної мимовільної полімеризації, в результаті чого можлива втрата їх товарних якостей. Для уникнення мимовільної полімеризації в мономери впроваджують інгібітори (гідрохінон, монометилловий ефір гідрохінона, фентіазин та ін.). Частіше за все використовують гідрохінон, який легко видаляється з мономеру однократною промивкою 2–5 %-вим розчином соди. При виробництві бетонополімерних матеріалів в цій операції немає особливої необхідності, оскільки в присутності ініціатора процес полімеризації сповільнюється.

Загалом можна зробити висновок, що полімери підвищують фізико-механічні властивості цементного каменю, здійснюють ущільнювальний та зміцнювальний вплив під час формування кристалізаційної структури цементного каменю, що сприяє утворенню нових нерозчинних фаз. Введення полімеру в цемент з питомою поверхнею понад 6000 см²/г дозволяє значно підвищити міцність цементного каменю [17].

Радіаційна полімеризація. Прогрес радіаційної хімії і технології [18, 19, 20] зумовив успіх застосування радіаційного способу полімеризації при виробництві бетонополімерних матеріалів. Властивості мономерів залежать від незначних змін в їх хімічній будові та надмолекулярній організації. Енергія активації радикальної полімеризації мономерів вінілового та акрилового рядів невелика (2–10 ккал/моль) [13]. Тому процеси полімеризації цих мономерів легко ініціюються енергією радіаційного випромінювання; відбувається перехід подвійних вуглець – вуглецевих зв'язків в одинарні, тобто утворення радикалів, і в подальшому ланцюги ростуть по радикальному механізму доки не вичерпається ресурс мономеру або не буде видалено джерело випромінювання. Наведені дані про дії γ -радіації на процес полімеризації мономерів, які використовуються найбільш часто [3].

Швидкість полімеризації мономерів при радіаційному впливі можна значно збільшити, підвищивши температуру в реакторі (рис. 3) або увівши ініціатори. Інгібітор, не видалений з мономеру, дещо сповільнює процес полімеризації [3].

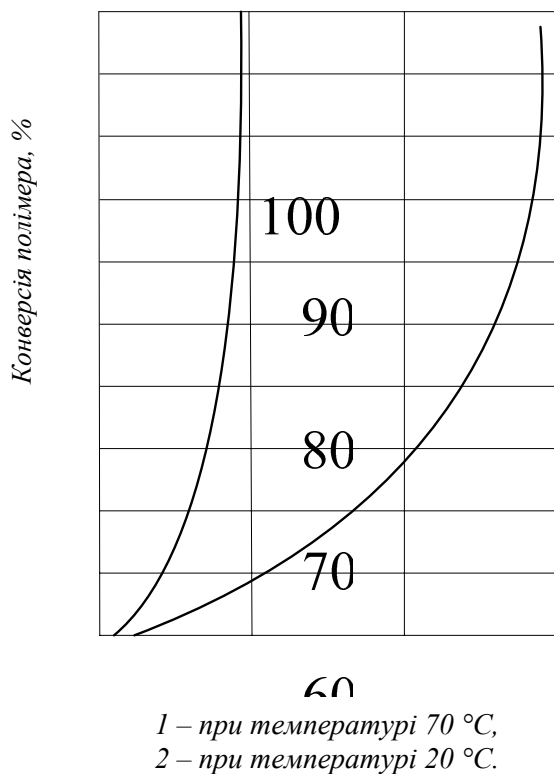


Рис. 3. Кінетика радіаційної полімеризації

Радіаційну полімеризацію в більшості випадків проводять при нормальній температурі без ініціаторів, що зменшує втрати мономеру і забезпечує виключення пожежної і вибухової небезпеки. В цьому відношенні радіаційний спосіб переважає термokatалітичний.

Дослідження бетонополімерних зразків в процесі радіаційної обробки, проведене фотограмметричним способом, показало, що деформації їх малі та при виготовленні не можуть викликати значних дефектів конструкцій [9].

Швидкість та повнота процесів полімеризації мономерів при виготовленні бетонополімерних виробів в значній мірі залежить від маси, модуля поверхні бетону та характеру порової структури. Зроблено спробу побудувати математичну модель процесу полімеризації мономеру в порах бетону [6, 9]. При цьому прийнято, що процес полімеризації в капілярно-пористому середовищі є процесом блочної полімеризації.

Висновки

Розглянуто переваги та недоліки технологічних процесів та факторів. Виконаний аналіз режимів просушування, просочення та полімеризації бетонних виробів показує, що ряд проблем висвітлено недостатньо. Зокрема, при сушці не чіткі межі температур просушування та вважається, що чим вища температура, тим краще проходить просочення. Хоча сучасні дослідження показують можливість зменшення або повного уникнення процесів просушування при досягненні ефективного просочення полімерами. Те саме стосується і технології вакуумування.

Щодо просочення, суттєвий недолік більшості полімеризаційних матеріалів є їх порівняно низька термостійкість. Крім того, при впровадженні каталізатора в мономер перед просочуванням відразу починається полімеризація. Тому на заводі бетонних і залізобетонних виробів це викликає технологічні труднощі, а в умовах будівельного майданчику при поверхневому просочуванні бетону перспективне застосування каталізаторів. Недостатньо вивчено питання про те, при яких тисках оптимально проводити поверхнєве просочення бетонних виробів.

З огляду літературних даних також впливає, що недостатньо розроблено та досліджено аналітичні методи розрахунку процесу полімеризації та напружено деформованого стану просоченого бетону та залізобетону.

Рис. 3. Кінетика радіаційної полімеризації

1 – при температурі 70 °C, 2- при температурі 20 °C

Література

1. О.М. Гайда, А.Я. Пенцак. Теоретичні та експериментальні дослідження просочення бетонних і залізобетонних конструкцій (огляд). / Зб. наук. пр. Діагностика. – Львів: Каменярь, 2008, Вип. 10. – С. 7-12.
2. Ликов А.В. Теория сушки. – М.: «Энергия», 1968.
3. Concrete-Polymer Materials. Brookhaven National Lab. Topical Reports I-V, N.Y., 1968-1973.
4. Марчюкайтис Г.В., Дулинскас Е.Ю. Напряженно-деформированное состояние преднапряженных железобетонных конструкций при теплообработке. Вильнюс, 1975.
5. Шестой международный конгресс по химии цемента, тт. 2-3. М., «Стройиздат», 1976.
6. Перспективы применения бетонополимеров и полимербетонов в строительстве. Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума. М., Стройиздат, 1976.
7. Шумский К.П. Вакуумные аппараты и приборы химического машиностроения. М., «Машиностроение», 1974.
8. Попченко С.Н., Кудояров Л.И. Закономерности капиллярной пропитки пористых камней органическими материалами. Известия ВНИИГ. Л., т.100, 1972.
9. Труды ВНИИводгео. Гидротехника, М., 1975, Вып.55.
10. Heins C.F. Ambient pressure impregnation of concrete by low viscosity monomers. «Amer.Chem.Soc.Polym.Prepr.», 1973, v. 14, N2.
11. First International Congress of Polymer Concrete, London, 1975.
12. Polymers in Concrete. ACI Spec.Publ., Detroit, 1973, SP-40.
13. Берлин А.А., Вольфсон С.А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М., «Химия», 1973.
14. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М., «Химия», 1968.
15. Ратинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве. М. «Стройиздат», 1969.
16. Марек О., Томка М. Акриловые полимеры. М. – Л., «Химия», 1966.
17. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. – М.: Стройиздат, 1981-464с.
18. Иванов В.С. Радиационная полимеризация. Л., «Химия», 1967.
19. Радиационная химия полимеров. Под ред. В.А.Каргина. М., «Наука», 1973.
20. Ширяева Г.В., Райчук Ф.З., Татаренко О.Ф. Применение ионизирующего излучения для получения наполненных систем. ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1973, т. 28, № 3.
21. Баженов Ю.М., Угинчус Д.А., Улитина Г.А. Бетонополимерные материалы и изделия. К., «Будівельник», 1978.