



УДК 691.175 : 666.9

В.Г. Хозин, Р.Т. Порфирьева, А.Ю. Фомин, Я.Д. Самуилов, М.В. Рылова

ЭФФЕКТИВНОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИСУЛЬФИДА

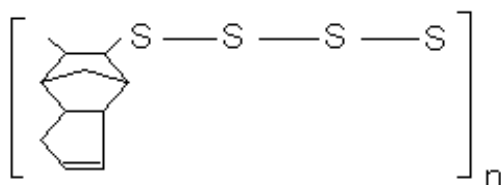
Серные цементы и бетоны обладают рядом положительных свойств, к которым, в первую очередь, относятся: быстрый набор прочности, обусловленный скоростью остывания смеси, относительно высокая прочность при сжатии (до 60 МПа), стойкость к воздействию агрессивных сред, гидрофобность, низкое водопоглощение и, следовательно, высокая морозостойкость [1].

Одним из недостатков серы, как вяжущего, является усадка (при переходе от расплава в твердое состояние). Природная сера – кристаллическое вещество; до температуры 112,8°C устойчива ромбическая сера с плотностью 2,03 – 2,09 г/см³. При медленном нагревании ромбической серы до температуры 96 °С, образуется моноклинная модификация серы с плотностью 1,96г/см³ и температурой плавления 119,3 °С.

При охлаждении расплава серы происходят процессы кристаллизации и перекристаллизации. Изменение плотности в процессах кристаллизации обуславливает усадочные деформации, вызывающие растягивающие напряжения, и, как следствие, деформации в виде микро- и макротрещин. Интересными особенностями обладают материалы, полученные при использовании полимерной серы. Такая сера состоит из спиралеобразных цепей, включающих до 10⁴ – 10⁶ атомов серы. Полимерная сера нерастворима в органических растворителях, обладает высокой адгезией к минеральным наполнителям и эластичностью. При твердении композиций, содержащих полимерную серу, возникающие в материале внутренние напряжения гораздо ниже. Однако полимерное состояние серы неустойчиво и через некоторое время начинается процесс кристаллизации.

Для получения устойчивого полимера серу модифицируют различными химическими добавками-стабилизаторами. Известно, что элементарная сера способна вступать в химическое взаимодействие с непредельными углеводородами с образованием устойчивых сополимеров [3,4]. При этом молекулы модификатора, встраиваясь в полимерные цепочки серы, стабилизируют ее состояние и предотвращают процессы кристаллизации.

Нами была исследована возможность получения вяжущего путем введения в расплав элементарной серы предварительно полученного стабилизатора-сополимера серы и дициклопентадиена (ДЦПД) общей формулы:



Для этого в расплав серы, имеющий температуру 150 – 155 °С, при перемешивании небольшими порциями добавляли сополимер серы с ДЦПД (модификатор). Модификатор брался в количествах 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 70 %, от основной массы серы при каждом опыте. После полного растворения модификатора, температуру смеси медленно поднимали до 180°C и выдерживали при этой температуре 15 мин. Далее смесь охлаждали при нормальных условиях.

Исходя из визуальной оценки твердения полученного материала, выяснилось, что образцы, содержащие от 1 до 5 % модификатора, твердеют с образованием кристаллов серы, при нагревании плавятся, с переходом в пластическое состояние. Образцы, содержащие 10 и 20 % модификатора, в течение суток после синтеза обладали эластическими свойствами, отсутствием твердости и плавкости, однако через сутки становились твердыми и хрупкими. Образцы, содержащие 30 и 40 % модификатора, в первые пять суток после синтеза также обладали эластическими свойствами, затем твердели, не приобретая большой твердости, не плавилась. Образцы с содержанием 50 и 70 % модификатора после синтеза приобретали эластические свойства на очень короткое время, затем твердели, приобретая твердость и хрупкость, не плавилась.

При нагревании отвердевших образцов, содержащих от 10 до 70 % модификатора, выше точки плавления элементарной серы (112,8 °С), последние реверсируют в исходное состояние с приобретением эластических свойств.

Структуру образцов, содержащих 20 % модификатора, исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α-излучением.

На рис.1 представлены рентгенограммы образцов полученной серной композиции через 1 час, 24 часа и семь суток после синтеза. Как видно из рисунка, только что сформированный образец (рис.1, а) рентгеноаморфен, то есть сера находится в полимерном состоянии. Через 24 часа на рентгенограмме (рис.1, б) наблюдается появление рефлексов кристаллических соединений, которые сохраняются и на рентгенограмме (рис.1, в), снятой через семь суток. Указанные пики не относятся ни к одной из устойчивых модификаций кристаллической серы (α-ромбической, β-моноклинной).

По-видимому, данные пики свидетельствуют о возникновении более плотных высокоупорядоченных центров в общей массе аморфного полимера, т.е. происходит не только стабилизация полимерных цепочек серы, но и образование поперечных связей в системе сера - модификатор и формировании плотной сшитой структуры.

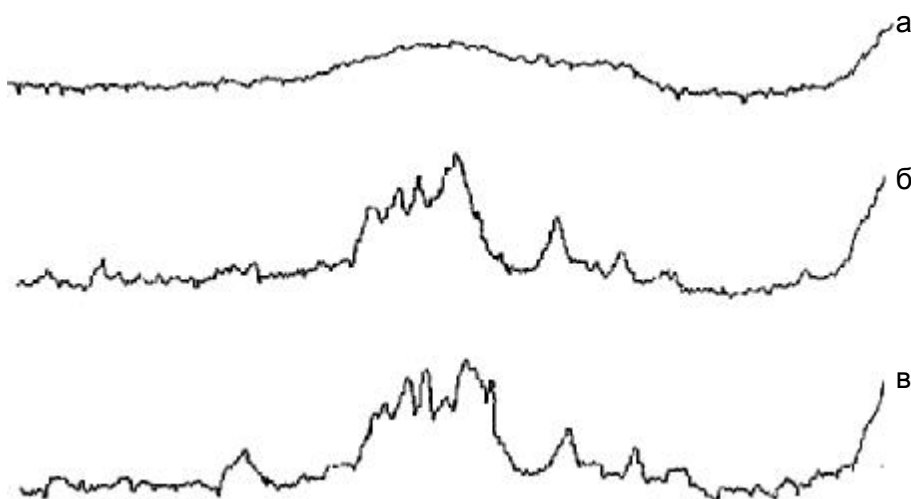


Рис.1. Рентгенограммы серной композиции через 1 час (а), 24 часа (б) и 7 суток (в) после синтеза

Нами был осуществлен подбор состава серного цемента с применением наполнителя, в качестве которого применялась тонкомолотая карбонатная порода.

Серный цемент (СЦ) представляет собой смесь расплава серы, модифицирующей добавки и тонкодисперсного наполнителя, которая способна при охлаждении образовывать прочное камневидное тело. Основным процессом при взаимодействии серы с наполнителем является вандерваальсовская адсорбция, при которой удельная поверхность, поверхностная энергия и геометрия пор наполнителя играют основную роль.

Природа наполнителя имеет очень большое значение. Введение в расплав серы одинакового количества наполнителей с различными свойствами поверхности и степенью дисперсности приводит к образованию структур различной прочности. Известняковый наполнитель взаимодействует с серой более активно, чем кварцевый, что объясняется его пористостью и гидрофобностью. Кварцевый наполнитель характери-

зуется гидрофильностью, плотной, гладкой поверхностью частиц, а следовательно, более слабыми адгезионными связями с серой [2]. Нами для исследований был выбран известняковый доломитизированный порошок Альтермышского месторождения РТ.

Приготовление серного цемента осуществляли следующим образом: предварительно разогретые до температуры 150-155^oC минеральный наполнитель и расплав элементарной серы с модификатором смешивали в заданных соотношениях. Степень наполнения для системы сера-наполнитель поддерживали 1 : 1,5. Полученной смесью заполняли формы-кубы 2x2x2 см и призмы 120x15x10 см, которые далее выдерживали при температуре 175-180^oC в течение 15 минут, после чего образцы охлаждали при нормальных условиях. Далее определяли механические свойства (прочность на сжатие и ударная вязкость) полученных образцов. На рис.2 представлена зависимость прочности на сжатие от количества модификатора – сополимера серы с дициклопентадиеном.

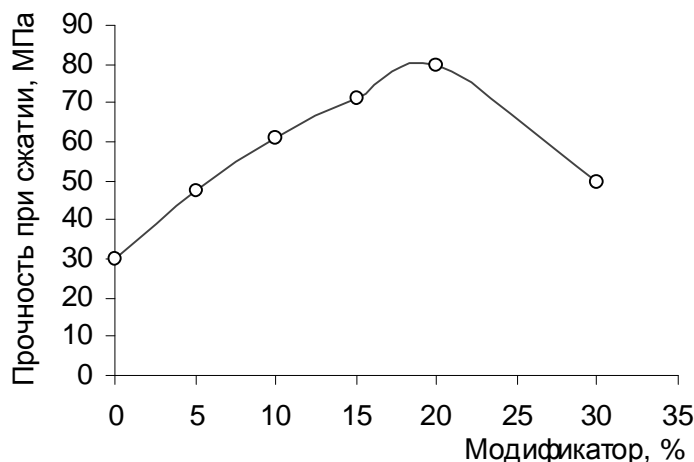


Рис.2. Зависимость прочности на сжатие образцов серного цемента от количества вводимого модификатора

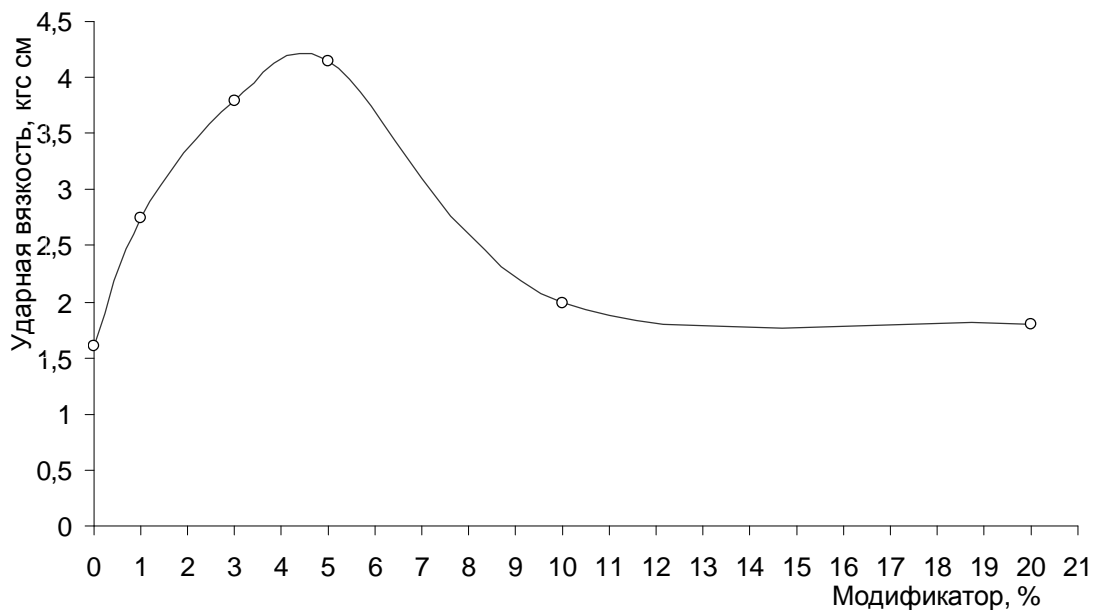


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости образцов серного цемента от количества модификатора

Как видно из рисунка, с увеличением количества модификатора прочность образцов монотонно возрастает. Так, образец, не содержащий модификатора, имеет прочность на сжатие, равную 30 МПа, а образец, содержащий 20% модификатора, – 80 МПа. Дальнейшее увеличение количества модификатора приводит к образованию СЦ меньшей прочности и модуля упругости. При концентрации модификатора в количестве 20 %, общее количество вводимого в элементарную серу дициклопентадиена составляет 12,5 % от общего количества полимерсерного вяжущего.

Испытания образцов СЦ на ударную вязкость проводились на механическом копре.

На рис. 3 представлена кривая зависимости ударной вязкости образцов серного цемента от содержания модификатора.

Как видно из рисунка, зависимость носит экстремальный характер с максимумом, соответствующим содержанию 5 % масс. частей модификатора. Это объясняется тем, что в СЦ при концентрации сополимера до 5 % включительно, часть серы находится в полимерном, а другая часть - в кристаллическом состояниях, причем полимер имеет линейную структуру, что и обуславливает высокую ударную вязкость СЦ. Введение модификатора свыше 5 % способствует переходу всей серы в полимерное состояние, образованию поперечных связей между цепями (сшивке) и формированию сетчатого полимера, что отрицательно сказывается на величине ударной вязкости.

Как известно [5], частота сетки в сетчатом полимере влияет на все механические свойства полиме-

ров. Так, обычно, с увеличением частоты сетки эластические свойства ухудшаются. Температура стеклования при этом повышается и полимеры с предельно частыми сетками при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии.

Синтезированные образцы имеют высокие водостойкие характеристики.

Таким образом, можно предположить использование в качестве модификатора сополимера серы с дициклопентадиеном, что позволит получить серное вяжущее с высокими механическими свойствами, которое может быть эффективным при производстве строительных изделий высокой прочности.

Литература

1. Патуров В.В., Волгушев А.М., Орловский Ю.И. Серные бетоны и бетоны, пропитанные серой. /Обз. инф./ М.: ВНИИС Госстроя СССР, 1985. Сер.7. Вып.1. 59с.
2. Каменнов В.А. Декоративный серный бетон для реставрационных и ремонтно-строительных работ. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Одесса, 1997. 238с.
3. Реакции серы с органическими соединениями /Под ред. А.И.Воронкова.-Новосибирск: Наука, 1979. 368с.
4. Получения и свойства органических соединений серы/ Под ред. А.И.Беленького. М.: Химия, 1998. 506с.
5. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с.