

УДК 630*812.7

АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ

Стородубцева Т.Н., Кузнецов Д.С., Севостьянов А.С.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова»

Email: tamara-tns@yandex.ru

Аннотация: В данной статье приведены результаты экспериментальных исследований по определению предела прочности и модуля упругости при сжатии неармированного полимербетона ФА за длительное время пребывания в воде.

Ключевые слова: водостойкость, полимеризация, бензолсульфокислота, коэффициенты стойкости, жесткости, полимербетон.

ANALYSIS OF THE RESEARCH OF WATER RESISTANCE OF POLYMER
COMPOSITES BASED ON WOOD

Storodubceva T.N., Kuznecov D.S., Sevostyanov A.S.

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education "Voronezh State
University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov"

Summary: This article presents the results of experimental studies to determine the ultimate strength and modulus of elasticity during compression of unreinforced polymer concrete PA for a long residence time in water.

Keywords: water resistance, polymerization, benzenesulfonic acid, resistance coefficients, stiffness, polymer concrete.

Вода и водные растворы различных химических веществ оказывают различное воздействие на композиционные материалы (КМ), вызывая их деструкцию, изменение свойств, растрескивание [1], т.е. сопротивление действию воды является наиболее универсальной характеристикой стойкости.

Вода, сорбируемая наполненными полимерами, играет существенную роль в процессе их деградации. Проникая в их структуру за счет диффузии и молекулярного переноса по дефектам структуры, вода способствует повышению подвижности ее элементов, снижает прочность межмолекулярных связей и облегчает тем самым «проскальзывание» молекулярных цепей и молекулярных обра-

зований относительно друг друга, что проявляется в снижении энергии, необходимой для разрушения КМ [2], т.е. в сокращении времени его наступления.

При появлении микротрещин, которые возникают в КМ в начале развития в нем пластических деформаций, связанных, например, с процессом ползучести, в их вершинах под действием воды увеличиваются напряжения и, следовательно, увеличивается частота тепловых колебаний (флуктуация) частиц системы, что приводит к его разрушению при более низких значениях предела длительного сопротивления.

Вода вызывает, кроме выше изложенного, набухание связующего и заполнителей полимерной матрицы древесного композиционного материала – полимерного раствора на фурфуролацетоновой смоле ФАМ, например, в результате чего могут возникать значительные напряжения, под действием которых появляются трещины, способствующие дальнейшему разрушению элемента конструкции в целом.

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований водостойкости полимеррастворов на смолах ФА и ФАМ – фурфуролацетоновых олигомерах, выполненных ведущими в этой области учеными в хронологическом порядке их опубликования.

Поскольку полимерные растворы и мастики с момента их предназначались для коррозионной защиты различных емкостей для хранения агрессивных жидкостей, то, в первую очередь, была исследована их водонепроницаемость. Было установлено, что образцы из песчаного пластбетона (старое название полимербетона) в возрасте 7 и 90 дней, изготовленные в виде плиток толщиной 10-20 мм, выдерживали давление воды в 20 ат в течение 3 суток, а при толщине диска 30 мм материал не пропускал воду при давлении 14-16 ат. Вместе с тем уже в этой работе И.М. Елшин начинает сомневаться в столь высоких качествах полимербетонов. Он определил его водопоглощение, которое было равно через 2 сут. – 0,25 %, а через 200 сут. – уже 0,56 %, но коэффициент стойкости в воде при сжатии при различных видах наполнителей колебался в пределах 0,34-0,38 на 187 сутки испытаний, т.е. был крайне низок.

Это объясняется тем, что отвержденные полимерные растворы имеют тонкокапиллярную пористость и, кроме этого, оказывает влияние сроки погружения образцов в воду, т.к. инициатор реакции полимеризации – бензолсульфоуксусная кислота (БСК) не успевает полностью прореагировать с олигомером и легко растворяется в ней. Кроме того, не стоек в воде и сам неотвержденный поли-

мер, т.е. чем ранее полимерраствор помещен в воду, тем в большей степени проявляется ее отрицательное действие. Им также отмечено, что наименьшую потерю прочности после 97 сут. выдерживания в воде имеют составы на графитовом порошке – 3 %, а на андезитовом и кварцевом песках – 20 % по массе. В работе [3], отмечается, что длительное пребывание пластбетона на ФА в воде приводят к потере 10-15 % прочности, а водопоглощение его по массе составляет 0,5-0,8 %. Правда автор не уточнил, каково было «длительное пребывание» со столь высоким коэффициентом стойкости – 0,9-0,85. Он утверждает, что наибольшую водостойкость имеют составы, содержащие графит и родственные ему материалы. Потеря прочности углесодержащих пластбетонов при хранении в воде составляет около 10 %.

Замена песка андезитовым наполнителем, имеющим лучшее сцепление с полимером, обеспечивает сохранение прочностных свойств пластбетона ФА в воде на практически неизменном уровне.

Отметим, что одним из главных условий свойств полимербетонов является их высокая сопротивляемость действию различных химических реагентов, снова акцентирует внимание на то, что наибольшее снижение их прочности наблюдалось в воде, однако в его данных имеются противоречия. Был определен коэффициент стойкости в воде, равный 0,45. Зависимости между снижением прочности и временем испытаний рекомендуется описывать уравнением

$$K_{cm} = m \cdot \tau^b, \quad (1)$$

или

$$\lg K = a + b \cdot \lg \tau, \quad (2)$$

где m и b – постоянные коэффициенты ползучести, τ – время выдержки в воде, мес.

Анализируя обширный теоретический и экспериментальный материал о проблемах водостойкости полимеррастворов ФАМ отметим, что падение прочности щебеночно-песчаного полимербетона ФА превысило 50 % за 8 мес. экспозиции в воде, причем это падение произошло в основном в первые 2 мес. выдерживания, а в дальнейшем прочность изменилась весьма незначительно. Для полимербетона с кварцевым наполнителем обнаружена меньшая потеря прочности – около 45 %. Лучшие результаты в части поглощения и по прочности получены для полимербетона, содержащего андезитовый порошок, но и для

этого состава потеря 32-35 % прочности оказалась неизбежной.

Губительное действие воды на прочность полимербетона ФАМ отмечается при годичном выдерживании в воде – этот материал потерял 36 % призмной прочности, а модуль упругости снизился до одной трети начального значения.

Необходимо выделить следующие процессы, возникающие в полимербетоне ФА и ФАМ при его взаимодействии с водой и протекающие одновременно или с возможным опережением одного или нескольких из них, а именно:

– диффундирование молекул воды происходит в пространство между участками и звеньями сшитых макромолекул полимера, что ослабляет их межмолекулярное взаимодействие, в результате чего возникает пластифицирующий эффект, снижающий прочность и, в особенности жесткость КМ;

– растворение компонентов связующего в воде, которое сопутствует пластификации и превосходит ее по ослабляющему действию на материал. Так водорастворимым компонентом фурфуролацетновых связующих является катализатор БСК (бензолсульфокислота), которая в процессе полимеризации не претерпевает каких-либо химических превращений, не связывается с полимером и, поэтому, вымывается;

– обводнение контактной зоны полимер-наполнитель, уменьшающее силы адгезии, разрыхляющее и пластифицирующее пристенные слои связующего, степень полимеризации и пространственной сшивки которых ниже, чем в глубинных слоях полимера.

В результате анализа экспериментальных данных рекомендуется применять для повышения водостойкости полимербетонных растворов ФАМ наполнители в виде порошков (мука) из андезита, пирита, графита и роговой обманки. Предлагаются следующие формулы для определения коэффициента стойкости в воде:

$$K_{xc} = 1 - 0,15 \cdot P_m, \quad (3)$$

$$K_{xc} = 0,5 + 0,55e^{-1,4D_m}, \quad (4)$$

где P_m – массопоглощение, D_m – коэффициент диффузии.

Отмечаем снова, что вода для полимербетона ФА, несмотря на ее химическую неактивность к полимеру ФА, зачастую является более опасной, чем многие кислые и щелочные среды, так представляет себе действие воды:

– она оказывает ингибирующее действие, препятствуя образованию свя-

зей между полимером и частицами заполнителя;

– способствует образованию дефектов структуры в результате постепенного растворения и уноса БСК, несвязанного фурфурола и загрязняющих примесей;

– пластифицирует и снижает прочность полимера вследствие уменьшения интенсивности межмолекулярного взаимодействия между частями макромолекул, пачками и другими элементами его структуры.

Установлен эффективный способ повышения водостойкости полимербетона – введение графитового наполнителя в количестве 5 % по массе. Коэффициент водостойкости полимербетона на кварцевом песке +5 % графита равен 0,88 на 90 сут. и 0,65 – на 180 сут., т.е. падение прочности не прекращалось.

Анализируя данные [4] по водостойкости фурфуролацетонового полимербетона на 360 сутки эксплуатации: влагонасыщение – 1,55 %, коэффициент стойкости по пределу прочности – 0,65, по модулю упругости – 0,33, необходимо отметить, что проницаемость воды в полимербетон ФАМ увеличивается с введением кварцевых наполнителей, которые отличаются малой величиной связи на границе полимер-наполнитель, а при введении углесодержащих – уменьшается в 3-4 раза.

Коэффициенты изменения предела прочности и модуля упругости при сжатии неармированного полимербетона ФА за год пребывания в воде оказались равными 0,60 и 0,50 соответственно.

Исследование действия воды на стекловолоконный композиционный материал, ориентированно армированный нитями, сеткой или жгутом на основе стекла алюмоборосиликатного состава [2]. Были определены абсолютная влажность, равная 1,90-2,05 %, водопоглощение, равное 1,56 % на 240 сутки экспозиции в воде, и коэффициенты стойкости по прочности и жесткости, равные 0,67 и 0,50, соответственно [5]. Процесс водонасыщения объясняется им следующим образом: кроме проникновения влаги в полимерную матрицу по причинам, описанным выше, она может проникать в стекловолоконный композиционный материал по капиллярам как между полимерсвязующим веществом и нитевидной стеклоарматурой, так и по самой арматуре. В этом случае адгезионные связи различного вида должны ослабевать, что и приводит к снижению характеристик прочности и, в особенности, жесткости [6-8].

В результате диффузии молекулы воды проникают в объем полимерного материала между звеньями его молекул и, заполняя свободные промежутки,

раздвигают эти звенья, а затем молекулы и надмолекулярные агрегаты, увеличивая расстояния между ними. Таким образом, увеличивается объем набухающего полимера и его масса. Процесс набухания прекращается после полного заполнения межмолекулярного пространства водой.

Поскольку вода диффундирует с небольшой скоростью и неравномерно распределяется по толщине материала, в нем возникают напряжения даже в том случае, даже если деформация не ограничивается жесткими внешними связями. Наружные набухшие слои материала стремятся расшириться и тянут за собой внутренние «сухие» слои, которые сопротивляются этому растяжению, ограничивая деформацию растяжения. В связи с этим по сечению, перпендикулярному фронту диффундирующей жидкости, в материале возникают влажностные напряжения, неодинаковые по величине и знаку. Набухшие слои окажутся сжатыми, а внутренние – растянутыми [5]. Эпюры распределения влажностных напряжений меняются во времени, т.к., из-за пластифицирующего действия воды, меняются модуль упругости отвержденного полимерного раствора.

Выводы. После 720 ч пребывания в воде сжимающие напряжения равны 2,6-3,1 МПа, а растягивающие в средней части сечения составляют 25-30 % сжимающих, т.е. 0,65-1,0 МПа [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Харчевников, В. И. Зависимость прочностных и упругих характеристик стекловолокнистого полимербетона от времени пребывания в воде [Текст] / В. И. Харчевников // Исслед. строит. конструкций с применением полимер. Материалов : Тр. / ВИСИ. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1973.– Вып. 1. – С.37-42.

2 Харчевников, В. И. Стекловолокнистые полимербетоны – коррозионностойкие материалы для конструкций химических производств [Текст] / В. И. Харчевников : Дис.... д-ра техн. наук. – Воронеж, 1982. – 424 с.

3 Соломатов, В. И. Полимерцементные бетоны и пластбетоны [Текст] / В. И. Соломатов. – М. : Стройиздат, 1967. – 184 с.

4 Эффективные композиционные строительные материалы и конструкции [Текст] / В. И. Соломатов, Ю. Б. Потапов, К. Ч. Чошиев, М. Г. Бабаев ; Под ред. И. Е. Путляева. – Ашхабад: ЫЛЫМ, 1991.– 266 с.

5 Патуроев, В. В. Полимербетоны [Текст] / В. В. Патуроев / НИИ бетона и железобетона. – М. : Стройиздат, 1987. – 286 с.

6 Стородубцева, Т. Н. Строительные древесностекловолокнистые композиционные материалы для изделий специального назначения [Текст] : дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05 / Гос. образоват. Учрежд. высш. проф. образования "Воронеж. гос. архитектур.-строит. ун-т". – Воронеж, 2005. – 400 с.

7 Стородубцева, Т. Н. Уменьшение водопоглощения древесины с помощью пропитки и защитной поверхности полимера [Текст] / А. А. Аксомитный // Актуальные направления научных исследований XXI века : теория и практика: сб. науч. тр. по материал. междунар. заоч. науч.-практич. конф. – Воронеж, 2015. – № 7, ч. 3 (18-3). – С. 22-25.

8 Стородубцева, Т. Н. Влияние водопоглощения на свойства древесины в полимерцементном композиционном материале [Текст] / Т. Н. Стородубцева, А. И. Томилин // Лесотехнический журнал. – 2014. – Т. 4, № 2 (14). – С. 177-182.

9 Стородубцева, Т. Н. Актуальность применения новых материалов в транспортном строительстве – важная задача нашего времени [Текст] / Т. Н. Стородубцева // Современные инновации в науке и технике : сб. науч. трудов 8 Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Курск, 19-20 апреля 2018 г. / отв. ред. А. А. Горохов ; Юго-Западный государственный университет. – Курск, 2018. – С. 231-235.