

УДК: 629.1.055.1: 678.019.25: 624.131.414.3

**Федоренко Ю. Г., Розко А. Н., Павлишин Г. П.**

*ДУ «Інститут геохімії оточуючої середовища НАН України».*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДАВЛЕНИЯ, СОЗДАВАЕМОГО ГЛИНОПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИТАМИ ПРИ НАБУХАНИИ В ОГРАНИЧЕННОМ ОБЪЕМЕ**

*Поглощение воды или водных растворов глинополимерными композициями, находящимися в ограниченном объеме приводит к возникновению давления вследствие набухания, величину которого необходимо учитывать при выполнении работ по гидроизоляции швов и трещин, создании экранов и т.п. Экспериментально установлено, что максимальное одноосное давление, возникающее при набухании композитов в первоначально ограниченном, по вертикали и по периметру, объеме, имеет значения от 45 кПа до 56 кПа. Добавка наполнителя (песка) в глинополимерный композит снижает величину давления набухания.*

### **Введение**

Глинополимерные материалы, применяемые для закачки в грунт [1], заполнения трещин между бетонными панелями в метрополитене [2] и т.д. имели пастообразную консистенцию. Спустя некоторое время после заполнения пустот или закачивания в грунт происходила полимеризация, статическое напряжение сдвига увеличивалось в сотни раз и материалы становились водостойкими и резиноподобными.

Рецептуры и способы получения глинополимерных материалов предполагают большое разнообразие в выборе химических веществ, глинистых минералов, вспомогательных реактивов, наполнителей и т.д.

В глинополимерных материалах минеральные частицы могут встраиваться в объемную сетку полимера (композиты) или полимерные цепочки могут входить в межслоевое пространство кристаллитов глинистых минералов со структурой 2:1 (нанокompозиты внедрения). В ряде случаев образцы представляют сочетание композитов и нанокompозитов – (нано)композиты.

Синтез глинополимерных материалов может проводиться так, что глинистые частицы расслаиваются на отдельные слои, которые распределяются в полимерной сетке (нанокompозиты расслоения).

Во многих публикациях указывается, что в качестве основного вещества для синтеза композитов и нанокompозитов авторы использовали акриламид или его смесь с акриловой кислотой [3, 4, 5].

В то же время неоднократно подчеркивалась [6, 7] токсичность этого вещества, что стимулировало поиски других менее токсичных компонентов для синтеза глинополимерных материалов. Одним из таких веществ была выбрана акриловая кислота, ПДК которой на два порядка выше, чем акриламида. На ее основе могут быть получены полиакрилаты щелочных металлов [1], составляющие основу полимерной компоненты композитов.

Свойства глинополимерных композитов на основе полиакрилата натрия изучены недостаточно. Это относится к гидроизолирующим и реологическим характеристикам и прежде всего к определению давления, развиваемого композитами при их набухании. Получение экспериментальных данных является актуальным, поскольку введенные в ограниченное пространство (трещины, швы между бетонными панелями и т.д.) композиты при контакте с водой набухают, происходит гидроизоляция этого пространства, однако при этом одновременно повышается давление, под действием которого могут увеличиваться трещины, раздвигаются швы и т.д.

Определение значений величины давления набухания, создаваемого композитами, в том числе и с наполнителями, составило цель данной работы.

**Объекты и методы исследований.**

При введении в полость пастообразный композит заполняет весь ее объем. В составе пастообразных композитов содержится до 35% воды, которая при контакте композитов со стенками полости может входить в их поровое пространство или частично испаряться с поверхности. Это приводит к уменьшению объема композита и образованию зазоров между ним и стенками полости. Если в полость проникает вода то, прежде всего, она попадает в этот зазор, композит начинает набухать и герметизирует полость. Так как коэффициент фильтрации через композит имеет значение порядка  $10^{-10}$  м/с, то именно поведение поверхностного слоя композита толщиной 3-4 мм должно быть изучено в первую очередь. Этим объясняется толщина образцов, использованных в экспериментах по набуханию композитов под давлением.

Для проведения экспериментов были синтезированы опытные образцы №, № 1, 2, 3, 4 следующего состава (табл. 1):

**Таблица 1.** Состав образцов, используемых для определения одноосного давления при набухании.

Компоненты	Состав образцов, %			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Бентонит	42,7	29,75	17,69	42,3
Песок	-	30,99	55,29	-
Акрилат натрия	17,42	12,14	7,22	18,0
Сода кальцинированная	6,63	4,62	2,75	5,12
Персульфат аммония	0,27	0,19	0,11	0,37
N,N'-метиленабисакриламид	0,18	0,12	0,07	0,28
Вода	32,8	22,18	16,87	33,93

В образцах кристаллиты монтмориллонита, составляющие основу бентонита, являются наполнителями трехмерной полимерной сетки, однако благодаря активным центрам на их поверхности часть кристаллитов выполняет функции сшивателей полимерных цепочек. Это подтверждается при синтезе композитов без традиционного сшивателя – N,N'-метиленабисакриламида. Поэтому в данном случае композит рассматривался как одно вещество (обр. 1, 4), в которое вводился наполнитель песок (обр. 2, 3).

В отличие от глинополимерных композитов, содержащих восстановители – тиосульфат натрия, аскорбиновую кислоту и т.д. в синтезированные образцы восстановитель не вводился. Окислительно-восстановительные условия для полимеризации создавались при щелочной активации бентонита повышенным количеством щелочи. Индукционный период полимеризации составлял около 2 часов.

Следующее отличие от традиционных глинополимерных композитов [3, 4] заключалось в том, что из глинополимерного композита был полностью исключен акриламид, как высокотоксичное вещество, и заменен акрилатом натрия.

Изучаемые образцы имели форму диска, диаметром 3,5 см и толщиной 0,3 см.

Для проведения опытов образцы помещались в устройство, подробно описанное в работе [8]. На площадку помещали грузы разной массы, в кювету с образцом наливалась вода и по показаниям на индикаторе (мессуры) считывались значения, показывающие подъем пятки, лежащей на образце, при одноосном его набухании. При контакте с водой толщина образца увеличивалась в вертикальном направлении. В горизонтальной плоскости образец не имел ограничения, т.е. в горизонтальной плоскости происходило свободное набухание.

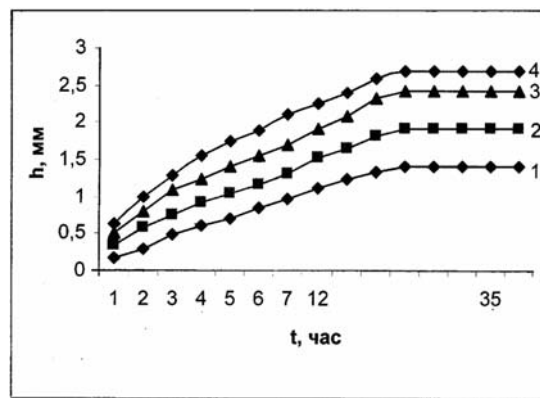
С целью определения одноосного давления, которое создает набухающий глинополимерный композит при ограничении набухания по двум другим осям, образец помещали в металлическую плоскодонную чашку. В дне и стенках чашки прорезывались

отверстия. На дно чашки укладывалась металлическая сетка с размером ячеек 0,75 мм. На сетке размещался образец, диаметр которого соответствовал внутреннему диаметру чашки. Сверху на образец снова укладывалась сетка, на которую устанавливалась пятка подвижного штока с площадкой для установки груза. С пяткой соединялась мессура. Вся сборка помещалась в чашку Петри, которая заполнялась водой так, чтобы образец был погружен в воду полностью. Набухая в воде, образец мог увеличивать свои размеры только в одном (вертикальном) направлении, так как набуханию в других направлениях препятствовали стенки металлической чашки.

Результаты зависимости высоты подъема пятки от времени показаны на рис. 1, 2, 3.

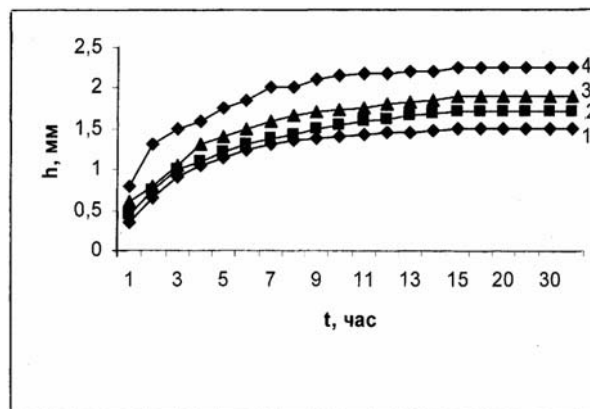
**Обсуждение результатов.**

Съемка кинетических кривых набухания показывает, что спустя некоторое время процесс набухания образцов прекращается т.к. подъем груза уже не происходит и устанавливается равновесие между давлением образца и давлением груза на образец.

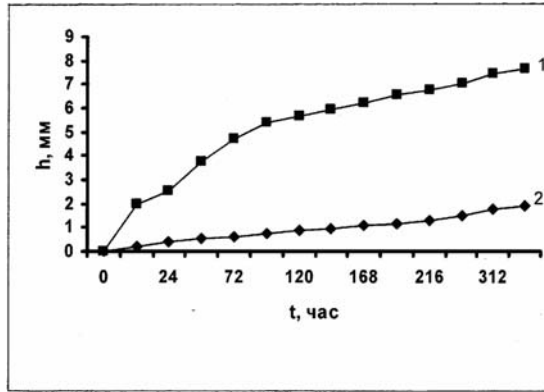


**Рис. 1.** Временная зависимость прироста толщины образца № 1 при давлении:  
(1 – 22,7 кПа; 2 – 12,0; 3 – 7,5; 4 – 2,8 кПа)

Кривые набухания образца № 3 были похожи на кривые набухания образца № 2 рис. 2



**Рис 2.** Временная зависимость прироста толщины образца № 2 при давлении:  
1 – 22,7 кПа; 2 – 12,0; 3 – 7,5; 4 – 2,8 кПа



**Рис. 3.** Временная зависимость прироста толщины образца 4 при давлении:  
1 – 27,4 кПа; 2 – 44,1 кПа

Опыты с несколькими грузами разной массы, позволили получить данные о максимальном приросте толщины в зависимости от давления на образец (табл. 2).

Зависимость прироста толщины от давления может быть представлена прямой линией, экстраполяция ее до нулевых значений прироста позволяет оценить давление грузов, которое уравнивается давлением от набухания образцов. Максимальное давление изучаемых образцов составило 55,9 кПа; введение песка в качестве наполнителя уменьшает количество глинополимерного материала в образце и, как следствие, максимальное давление набухания уменьшается до 44,7 кПа, а с увеличением количества песка до 55,3 % давление снижается до 43,3 кПа;

**Таблица 2.** Относительный максимальный прирост толщины, в зависимости от давления на образец

Давление на образец, кПа	Относительный прирост толщины образцов, %		
	№ 1	№ 2	№ 3
2,8	90	98	93
7,5	81	85	62
12,0	77	61	50
22,7	55	50	48
Максимальное давление набухания, кПа			
	55,9	44,7	43,3

Кривые, описывающие прирост толщины при набухании в закрытом объеме, такие же, как и в предыдущем случае, однако время выхода на постоянные значения увеличивается (рис. 3). В этом случае можно рассчитать максимальную толщину образца.

Зависимость прироста толщины от времени удовлетворительно описывается выражением:  $H = t/(A+Bt)$ , где  $H$  – прирост толщины,  $t$  – время эксперимента,  $A$ ,  $B$  – коэффициенты (табл. 3).

Конечное значение толщины можно получить при условии, что время подъема не ограничено, т.е.  $\rightarrow \infty$ . В этом случае выражение представляет неопределенность вида  $\frac{\infty}{\infty}$ . Раскрыв ее по правилу Лопиталья [9] получим, что при неограниченном времени прирост толщины будет:  $H = \frac{1}{B}$ .

В конкретном примере при давлении 27,4 кПа  $H = 8,3$  мм.

Таблиця 3. Зависимость увеличения толщины от времени эксперимента при набухании образца № 4, мм

Время, часы	$H_{\text{эксп.}}$	$H_{\text{выч.}}$
8	1,75	1,29
16	2,12	2,24
32	2,92	3,52
56	4,20	4,68
72	4,90	5,18
80	5,18	5,38
100	5,50	5,79
168	6,20	6,59
240	7,03	7,02
360	7,65	7,40

Подобные расчеты были проведены с грузами разной массы. В итоге было получено, что в закрытом объеме при давлении грузов на образец в 47 кПа, его толщина не увеличивается, т.е. эта величина определяет его максимальное давление. Близкие результаты были получены при определении массы образцов, набухающих под давлением в ограниченном объеме. Было установлено, что давление набухания составляет 52 кПа, что на 11% выше, чем определено по уменьшению толщины образцов при увеличении нагрузки. Проверка показала, что за время около 420 часов отклонение вычисленных результатов от экспериментальных не превысило 4 %.

#### Выводы.

Изучение набухания глинополимерных композитов проводилось в условиях их практического применения. Для опытов брались образцы сразу же после полимеризации, имеющие в своем составе от 17 % до 34 % воды, что дает возможность прогнозировать последствия выполненных, с использованием композитов, работ по гидроизоляции трещин, полостей, швов и т. д.

В результате экспериментальных работ установлено, что максимальное одноосное давление, развиваемое образцами глинополимерных композитов при набухании в воде как в открытом, так и в закрытом объемах, для приведенных составов образцов, составляет 45 - 56 кПа. Добавка наполнителя (песка) в глинополимерный композит снижает давление набухания.

1. *Ржаницын Б.А.* Химическое закрепление грунтов в строительстве. М.: Стройиздат, 1986. – 264 с.
2. *Шамановская Н.В.* «Грушевка» - «Михайлово»: решение найдено!, Минск: «РОБТ», №7, 2012 – С. 3-6.
3. Jun Ping Zhang, Aiqin Wang. Study on superabsorbent composites IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamides/clay composites based on various clays. *Reactive and Functional Polymers.* – 2007. – 67, Is. 8. – P. 737 – 745.
4. *Григорян С.С., Гулакян К.А., Шахназаров А.А.* Способ получения полимерминерального композита. А.С. СССР №1707052 А1. Бюл. №3. 23. 01.92.
5. *Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р.* Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // *Высокомолекулярные соединения.* Сер. А. – Т. 44. - №5. – 2002. - С. 802-808.
6. *Савицкая М.Н., Холодова Ю.Д.* Полиакриламид, 1969, Техника, 188с.
7. *Л.И. Абрамова, Т.А. Байбурдов, Э.П. Григорян и др.* Под ред. В.Ф. Куренкова Полиакриламид. – М.:Химия, 1992, -192с.
8. *Федоренко Ю.Г., Задвернюк Г.П., Павлышин Г.П.* Набухание глинополимерных нанокомпозитов под давлением// *Техногенно – екологічна безпека та цивільний захист.* Київ – Кременчук. – 2012, Випуск 4. – С. 142-147.
9. *Выгодский М.Я.* Справочник по высшей математике / Физматиздат, 1958, 783 с.

**Федоренко Ю.Г., Розко А.Н., Павлішин Г. П. ВИЗНАЧЕННЯ ВЕЛИЧИНИ ТИСКУ, СТВОРЮВАНОВОГО ГЛИНОПОЛІМЕРНИМИ КОМПОЗИТАМИ ПРИ НАБУХАННІ В ОБМЕЖЕНОМУ ОБ'ЄМІ**

*Поглинання води або водних розчинів глинополімерними композитами, що знаходяться в обмеженому просторі створює тиск набухання, величину якого необхідно врахувати при виконанні робіт по гідроізоляції швів та тріщин, створенні екранів тощо.*

*Експериментально встановлено, що максимальний одноосний тиск, що виникає при набуханні композитів в попередньо обмеженому по вертикалі і по периметру об'ємі, має величину від 45 кПа до 56 кПа. Додавання наповнювача (піску) в глинополімерний композит знижує величину тиску.*

**Fedorenko Yu.G., Rozko A.M., Pavlyshyn G.P. DETERMINATION OF PRESSURE, CREATED BY SWELLING POLYACRYLAMIDE-CLAY COMPOSITES IN LIMIT VOLUME**

*Absorption of water or water solutions by polyacrylamide-clay composites localized in the restricted volume results in developing of swelling pressure, which should be taken into consideration for flashing of joints and cracks, making screens, etc.*

*It has been found experimentally that the maximum uniaxial pressure arising at swelling of composites in the restricted volume is from 45 kPa to 56 kPa. Adding filler (sand) into the polyacrylamide-clay composites decreases the pressure.*