

ПРЕДЕЛЬНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ СДВИГА СЕРНЫХ МАСТИК НА КВАРЦЕВОМ НАПОЛНИТЕЛЕ

Шитова И.Ю.¹, Самошина Е.Н.¹, Базин В.В.¹, Жуков А.В.¹

¹ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» (440028, г. Пенза, ул. Г. Титова, 28), e-mail: Innalife1@rambler.ru

Важным свойством серных композитов, которое характеризует качество формирующейся структуры материала, является подвижность и удобоукладываемость смеси. В настоящей работе реологические свойства серных мастик, наполненных кварцевой мукой и аппретированной кварцевой мукой с удельной поверхностью 180, 300, 420 м²/кг, оценивали величиной предельного напряжения сдвига. Основной метод исследования: метод гравитационного расплыва. Температура определения: 150...160 °С. В результате исследований, установлены закономерности изменения технологических свойств серных композиционных материалов на кварцевой муке и аппретированной кварцевой муке от рецептурно-технологических факторов. Получена математическая модель, описывающая влияние продолжительности изотермической выдержки на подвижность серных мастик. Показано, что введение в расплав серы наполнителя, обработанного аппретом, приводит к увеличению предельного напряжения сдвига серных композитов, что объясняется протеканием двух конкурирующих процессов, связанных с вулканизацией каучука: образование полимерной серы и вулканизата (первый процесс), а также образование газообразных продуктов вулканизации (второй процесс).

Ключевые слова: сера, серная мастика, серный композит, предельное напряжение сдвига, кварцевый наполнитель, апперт, аппретированная кварцевая мука.

THE THRESHOLD VOLTAGE SHIFT OF THE SULFUR MASTICS ON QUARTZ FILLER

Shitova I.Y.¹, Samoshina E.N.¹, Bazin V.V.¹, Zhukov A.V.¹

¹Penza State University of the Architecture and Construction, 440025, Penza, G. Titova, 28, e-mail: Innalife1@rambler.ru

An important property of sulfur composites, which characterizes the quality of the evolving structure of the material, is the fluidity and workability of the mixture. In the present work, the rheological properties of the sulfur mastics, filled with quartz flour and dressed quartz flour with a specific surface area of 180, 300, 420 m²/kg was assessed value of the limiting shear stress. The main method of research: gravitational method of blurring. Temperature definition: 150...160 °C. As a result of research, the regularities of changes in technological properties of sulfur composite materials on quartz flour and dressed quartz flour RX-technological factors. The mathematical model describing the effect of the duration of isothermal exposure on the mobility of sulfur mastics. It is shown that the introduction of the sulfur melt the filler treated with sprays, leads to an increase in the maximum shear stress sulfur composites, due to the flow of two competing processes associated with vulcanized rubber: the formation of polymer and sulfur vulcanizate (first process), and the formation of gaseous products of vulcanization (the second process).

Keywords: sulfur, sulfuric mastic, sulfur composite, the threshold voltage shift, quartz filler, appert, brushed quartz flour.

Одними из наиболее важных технологических свойств композиционных материалов, которые оказывают значительное влияние на качество формирующейся структуры, являются подвижность и удобоукладываемость смеси. Реологические свойства композитов на основе серного вяжущего зависят от ряда рецептурно-технологических факторов, а именно: вида и дисперсности наполнителя, степени наполнения материала, вида и количества модифицирующей добавки, а также от интенсивности физико-химического взаимодействия

на границе раздела фаз «серы – наполнитель», температуры компонентов при совмещении, способа и условий приготовления материала [4].

В большинстве случаев, для описания поведения строительных материалов в период нахождения их в пластичновязком состоянии используют реологические характеристики: коэффициент структурной вязкости и предельное напряжение сдвига [1, 5...7]. В настоящей работе реологические свойства исследуемых серных мастик оценивали величиной предельного напряжения сдвига.

Предельное напряжение сдвига серных мастик определяли с помощью цилиндрического вискозиметра по величине гравитационного расплыва при температуре 150...160°C [3]. Предельное напряжение сдвига рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{hd^2\rho_{\text{см}}g}{kD^2}, \quad (1)$$

где τ – предельное напряжение сдвига, Па; h и d – высота и диаметр вискозиметра, м; $\rho_{\text{см}}$ – плотность серной мастики, кг/м³; g – ускорение свободного падения; D – диаметр расплыва серной мастики, м; k – коэффициент, учитывающий перераспределение напряжений в вязкопластических телах, равный 2.

Результаты исследований представлены на рис. 1.

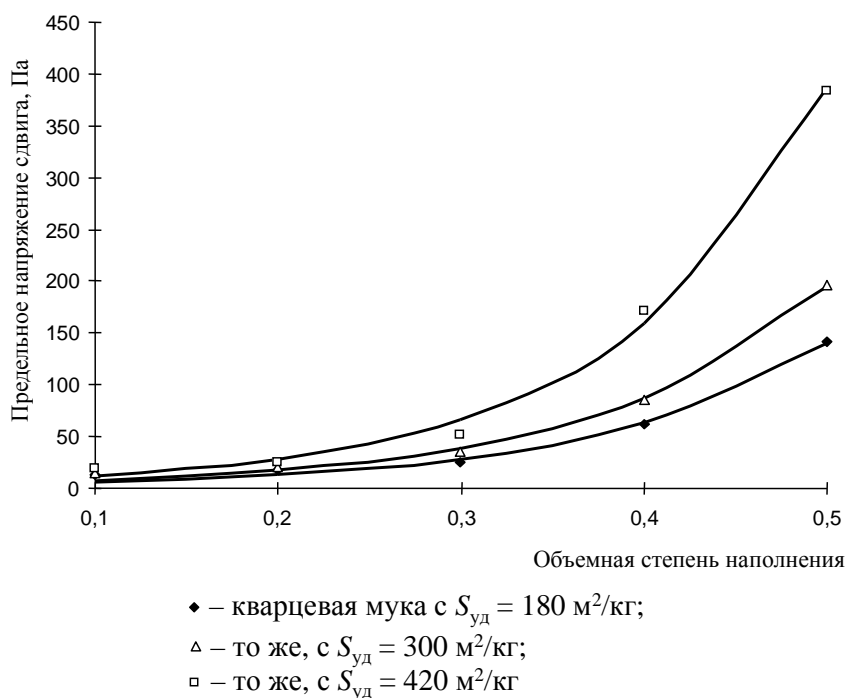


Рис. 1. Зависимость предельного напряжения сдвига серных мастик от степени наполнения и удельной поверхности наполнителя

Математическая обработка экспериментальных данных, представленных на рис. 1, показывает, что зависимость предельного напряжения сдвига серных мастик от степени наполнения описывается функцией вида:

$$\tau = ae^{bv_f}, \quad (2)$$

где τ – предельное напряжение сдвига; v_f – объёмная доля наполнителя; a, b – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 1.

Анализ уравнения (1) показывает, что коэффициент a равен предельному напряжению сдвига ненаполненного серного вяжущего, а коэффициент b характеризует влияние наполнителя на подвижность мастики.

Таблица 1

Значения эмпирических коэффициентов

Удельная поверхность, м ² /кг	Эмпирические коэффициенты	
	a	b
180	2,67	7,92
300	3,43	8,08
420	4,67	8,83

Анализ данных, представленных на рис. 1 показывает, что с увеличением удельной поверхности наполнителя наблюдается закономерное снижение подвижности серных мастик. Из рис. 1 также видно, что на зависимостях «предельное напряжение сдвига – объёмная степень наполнения» можно выделить две параметрические точки. Эти точки соответствуют некоторым предельным концентрациям наполнителя, при которых происходят изменения структуры серной мастики. При малых концентрациях наполнителя серная мастика является механической смесью, в которой влияние поверхностных явлений невелико. Реологические свойства таких смесей описываются уравнением А. Эйнштейна:

$$\tau = \tau_0(1 + \alpha \cdot v_f), \quad (3)$$

где α – коэффициент, учитывающий форму частиц наполнителя; v_f – объёмная степень наполнения; τ_0 – предельное напряжение сдвига серного вяжущего.

Объёмная доля наполнителя, при которой наблюдается отклонение от теоретических значений τ , рассчитанных по уравнению Эйнштейна, является координатой первой параметрической точки v'_f . Дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к сближению частиц и интенсификации их взаимодействия между собой. При достижении определённой степени наполнения (вторая параметрическая точка v''_f) наблюдается резкое повышение структурной прочности серной мастики, что можно объяснить образованием

структуры с более однородным распределением фаз, на разрушение которой требуется подвести большее количество энергии.

Значения параметрических точек серных мастик, изготовленных на кварцевой муке, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения параметрических точек

Удельная поверхность, м ² /кг	Параметрические точки	
	v'_f	v''_f
180	0,12	0,35
300	0,12	0,34
420	0,12	0,33

Как видно из табл. 2, увеличение удельной поверхности наполнителя приводит к закономерному смещению координат параметрических точек в область меньших степеней наполнения.

Зависимости предельного напряжения сдвига серных мастик от соотношения h/d_f приведены на рис. 2.

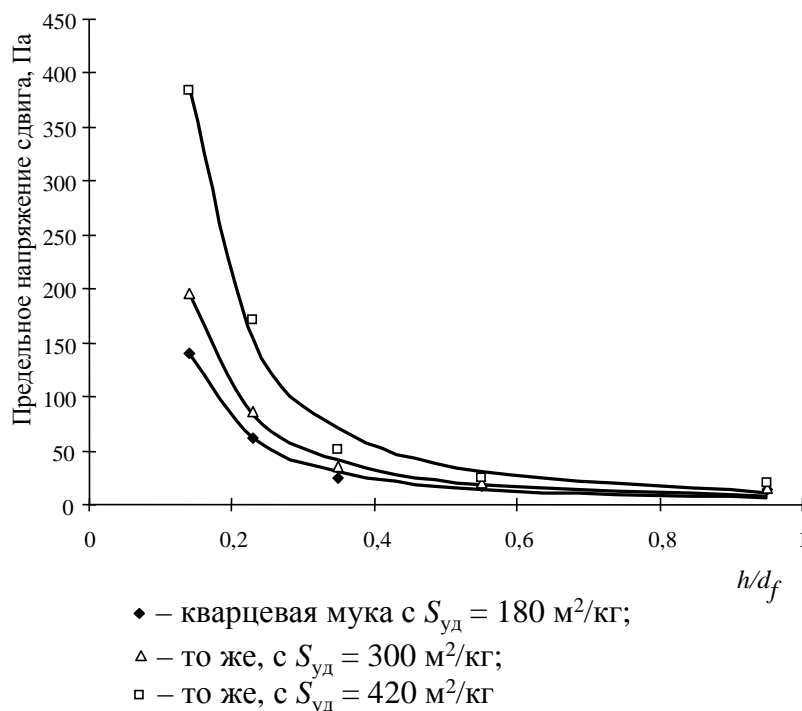


Рис. 2. Зависимость предельного напряжения сдвига серных мастик от соотношения h/d_f

Математическая обработка экспериментальных данных рис. 2 показывает, что аппроксимирующая функция имеет вид:

$$\tau = a \cdot \left(\frac{h}{d_f} \right)^{-b}, \quad (4)$$

где a, b – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 3.

Значения эмпирических коэффициентов

Удельная поверхность, м ² /кг	Эмпирические коэффициенты	
	<i>a</i>	<i>b</i>
180	5,23	1,67
300	6,84	1,71
420	10,02	1,86

Для серных композитов на аппретированном каучуком наполнителе важным фактором также является продолжительность изотермической выдержки t_T , определяющая количество образующейся полимерной серы, степень превращения аппрета и свойства образующегося вулканизата (рис. 3).

Анализ экспериментальных данных (рис. 3) показывает, что с увеличением продолжительности изотермической выдержки серных композитов, наполненных кварцевой мукой без аппрета, наблюдается незначительное снижение подвижности смеси. Это очевидно связано с образованием некоторого количества полимерной серы. Зависимость предельного напряжения сдвига серной мастики на неаппретированной кварцевой муке от продолжительности изотермической выдержки описывается функцией вида:

$$\tau = ae^{bt_T}, \quad (5)$$

где τ – предельное напряжение сдвига, Па; t_T – продолжительность изотермической выдержки; a, b – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 4.

Введение в расплав серы наполнителя, обработанного аппретом, приводит к увеличению предельного напряжения сдвига серных мастик (рис. 3). Это можно объяснить протеканием двух конкурирующих процессов, связанных с вулканизацией каучука.

Очевидно, что образование полимерной серы и вулканизата приводит к снижению подвижности смеси с увеличением времени реакции:

$$\tau_B = a(b + ct_T^d). \quad (6)$$

Одновременно с процессами образования полимерной серы и вулканизата происходит выделение газообразных продуктов вулканизации, которые способствуют снижению величины предельного напряжения сдвига:

$$\tau_{II} = b + t_T^d. \quad (7)$$

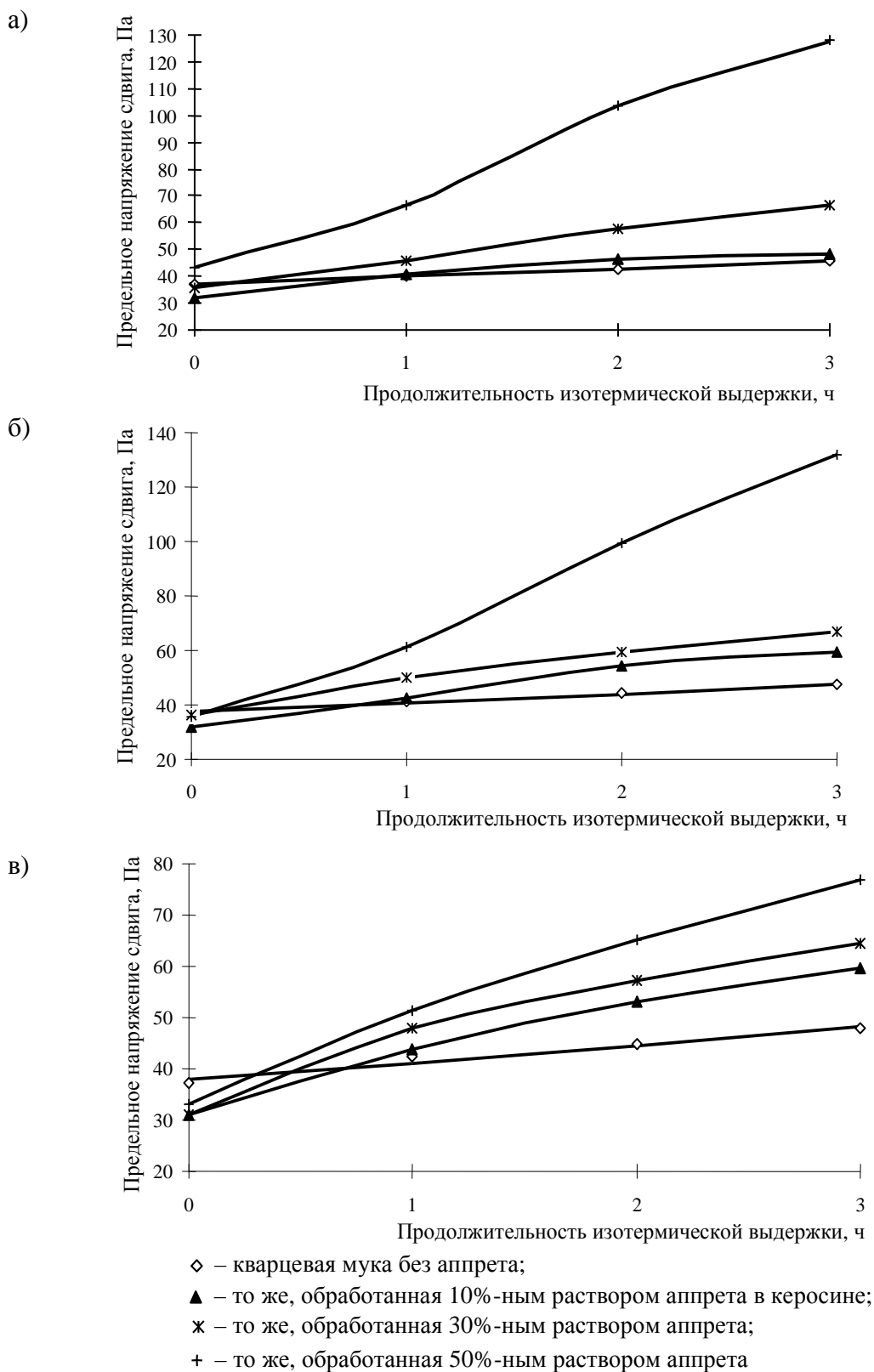


Рис. 3. Зависимость предельного напряжения сдвига серных мастик на кварцевой муке от продолжительности изотермической выдержки и концентрации аппрета: а) кварцевая мука с $S_{y\partial} = 180 \text{ м}^2/\text{кг}$, $\nu_f = 0,4$; б) то же с $S_{y\partial} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$, $\nu_f = 0,35$; в) то же с $S_{y\partial} = 420 \text{ м}^2/\text{кг}$, $\nu_f = 0,3$

С учётом влияния газовой фазы совместное влияние указанных процессов на предельное напряжение сдвига описывается функцией вида (в соответствии с законом Гута-Марка газовая фаза снижает вязкость системы [2]):

$$\tau = \frac{\tau_B}{\tau_{II}} = \frac{a(b + ct_T^d)}{b + t_T^d}, \quad (8)$$

где a, b, c, d – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 4.

Таблица 4

Значения эмпирических коэффициентов уравнений (7) и (8)

Концентрация аппрета, % от массы серы	Эмпирические коэффициенты			
	a	b	c	d
$S_{уд}=180 \text{ м}^2/\text{кг} (v_f=0,4)$				
0	37,23	0,07	–	–
0,2	31,97	1,01	1,53	2,49
0,6	35,84	3,99	2,42	1,62
1,0	43,11	4,28	3,84	2,06
$S_{уд}=300 \text{ м}^2/\text{кг} (v_f=0,35)$				
0	37,53	0,08	–	–
0,2	32,00	2,01	1,97	2,43
0,6	36,23	6,87	4,04	0,89
1,0	35,65	7,08	6,86	1,64
$S_{уд}=420 \text{ м}^2/\text{кг} (v_f=0,3)$				
0	37,99	0,08	–	–
0,2	31,16	4,03	3,04	1,08
0,6	31,00	14,32	9,41	0,68
1,0	32,98	34,58	20,99	0,82

Таким образом, анализ результатов проведенных исследований показывает, что на реологические свойства серных мастик значительное влияние оказывают процессы, протекающие на границе раздела фаз «сера – наполнитель», интенсивность которых можно регулировать количеством и дисперсностью наполнителя, концентрацией аппрета, а также продолжительностью изотермической выдержки.

Список литературы

1. Баженов Ю.М. Технология бетона [Текст] / Ю.М. Баженов – М.: Издательство строительных ВУЗов, 2002 – 500 с.
2. Захарченко В.Н. Коллоидная химия [Текст] / В.Н. Захарченко. – М.: «Высшая школа», 1989. – 237 с.
3. Калашников В.И. Методические указания к лабораторным работам по курсу «Вязущие вещества» [Текст] / В.И. Калашников, М.О. Коровкин, Ю.С. Кузнецов. – Пенза: ПГАСИ, 1995. – 33 с.

4. Королев Е.В. Серные композиционные материалы для защиты от радиации [Текст] / Е.В. Королев, А.П. Прошин, В.И. Соломатов – Пенза: ПГУАС, 2001. – 210 с.
5. Патуроев В.В. Полимербетоны и конструкции на их основе [Текст] / В.В. Патуроев, К.В. Михайлов, Р. Крайс. – М., Стройиздат, 1989. – 304 с.
6. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы [Текст] / Н.Б. Урьев. – М.: «Химия», 1980. – 320 с.
7. Хигерович М.И. Физико-химические и физические методы исследования строительных материалов [Текст] / М.И. Хигерович, А.П. Меркин – М.: «Высшая школа», 1968. – 191 с.

Рецензенты:

Логанина В.И., д.т.н., профессор, заведующая кафедрой управления качеством и технологий строительного производства Пензенского Государственного университета архитектуры и строительства, г. Пенза;

Калашников В.И., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии строительных материалов и деревообработки Пензенского Государственного университета архитектуры и строительства, г. Пенза.