

Особое направление активации цемента составляют методы его механоактивации, основой которых является тонкое диспергирование.

Устройство для диспергирования смесей, сочетающее в себе принципы дисмембраторов, коллоидных мельниц и центробежных насосов. Применение такого «сембиозного» аппарата для высокодисперсного домола цемента в водной среде (или в водной среде совместно с ПАВ) непосредственно на заводе железобетонных изделий или строительной площадке позволяет снизить энергозатраты и увеличить активность цемента. Продолжительность домола цемента до удельной поверхности $400 - 500 \text{ м}^2/\text{кг}$ составляет всего $0,5 - 1$ мин.

Активация цемента может быть достигнута при струйном измельчении шихты цемента с добавкой пластификатора. При этом гидравлическая активность цемента повышается на 10% .

Мерой механоактивации можно считать количество накопленной поверхностной энергии, запасенных в виде большого числа низкоэнергетических дефектов, существенно снижающих энергию активации химических реакций и повышающих кинетические параметры химического взаимодействия. Чем больше дефектов, тем выше степень разупорядоченности структуры, тем более химически активным является вещество.

Для повышения прочностных характеристик цементного бетона можно также активировать воду затворения. При ультразвуковой активации воды происходит ее деструкция, повышается рН до $9,3$, увеличивается электропроводность на 13% , что ускоряет процесс гидратации цемента на 6% и повышает прочность цементного камня на 20% .

УДК 691.17

Количественный аспект процесса набухания некоторых марок каучуков

Студент гр. 10203115 Сидельникова К.В.

Научный руководитель – Слепнева Л.М.

Белорусский национальный технический университет
г. Минск

Взаимодействие полимеров с растворителем имеет большое значение при переработке полимеров, их применении, в биологических процессах и др. Например, макромолекулы белков и полисахаридов, взаимодействуя с водой, содержащейся в живых организмах и растениях, находятся в набухом состоянии. Из растворов полимеров получают многие синтетические волокна и пленки. Растворами полимеров являются лаки и клеи, в связи с чем, практически важным становится вопрос об устойчивости полимера в растворителе. Изучение свойств макромолекул, в том числе определение их молекулярных масс, производят, как правило, в растворах. Пластификация полимеров, осуществляемая в производстве пластмассовых изделий, сопровождается процессом набухания полимера в растворителе-пластификаторе. Для решения вопросов о возможном набухании или растворении полимера в данном растворителе, об его устойчивости по отношению к этим процессам необходимо знать закономерности взаимодействия полимеров с растворителями.

Процесс растворения полимерных молекул отличается от растворения низкомолекулярных веществ рядом признаков. Во-первых, для растворения больших макромолекул полимеров требуется гораздо больше времени по сравнению со временем растворения низкомолекулярных веществ. Во-вторых, растворению высокомолекулярных соединений обычно предшествует процесс набухания. Набухание выражается в увеличении объема (массы) полимеров в результате поглощения низкомолекулярной жидкости или ее паров.

Полимерная матрица состоит из взаимопроникающих друг в друга статистических клубков. Между сегментами одной и той же цепи также как и между отдельными макромолекулами существуют когезионные силы притяжения (водородные, дисперсионные, индукционные, диполь-дипольные и т.д.). Добавление к полимерной матрице растворителя приводит к проникновению небольших молекул растворителя в полимерную матрицу. Внутри- и межмолекулярные

силы взаимодействия в полимерной матрице постепенно заменяются силами, действующими между молекулами растворителя и сегментами полимерной цепи. При постепенной диффузии молекул растворителя в полимерную матрицу все большее количество сегментов полимерной молекулы сольватируется молекулами растворителя, при этом сегменты разворачиваются, конформация макромолекулярного клубка становится более рыхлой. Процесс набухания довольно длительный, зависит только от сил взаимодействия между молекулами растворителя и сегментами полимера и не зависит от перемешивания или взбалтывания раствора.

Для хорошего набухания и растворения полимера необходима близость полимера и растворителя по полярности. Если полимер и растворитель сильно различаются по полярности, то набухания и растворения не происходит. Кроме того, важна близость полимера по природе к растворителю. Так, полихлоропреновый каучук, содержащий атомы хлора, хорошо взаимодействует с хлорсодержащим растворителем дихлорэтаном. Растворимость и степень набухания также в значительной степени зависят от гибкости цепи полимера. Наибольшей гибкостью обладают углеродородные цепи без полярных групп. Гибкость цепей уменьшается из-за усиления межсегментальных и межмолекулярных взаимодействий при появлении в молекуле боковых полярных групп.

Нами был изучен процесс набухания некоторых видов каучуков и резины в этилацетате. Предполагалось установить связь набухания с такими характеристиками, как плотность полимера, его полярность и гибкость молекулярной цепи.

Этилацетат – нетоксичный, умеренно полярный растворитель с дипольным моментом молекулы 1,78 D. Синтетические каучуки – аморфные или сравнительно слабо кристаллизующиеся полимеры с высокой гибкостью и относительно малым межмолекулярным взаимодействием цепей. Плотность всех типов каучуков 0,90 – 0,92 г/см³ за исключением полярного хлоропренового каучука, плотность которого составляет 1,2 – 1,3 г/см³

Для эксперимента были взяты образцы четырех разновидностей каучуков: синтетический бутадиеновый, бутадиен-стирольный, хлоропреновый, полиизобутиленовый, а также резина. В отличие от каучуков, которые, хотя медленно, но могут растворяться, резина – сетчатый эластомер, лишь ограниченно набухающий в органических растворителях. Сетчатая структура образуется в результате «сшивания» макромолекул за счет разрыва имеющихся в каучуках двойных связей. Вулканизатором служит обычно сера. Из всех используемых нами каучуков, только полиизобутиленовый каучук не может образовывать пространственную сетку, т.к. у него нет двойных связей.

Образцы каучуков массой 0,5 г выдерживали в 3 мл этилацетата на протяжении суток, после чего их извлекали и взвешивали. Степень набухания определяли отношением увеличения массы образца после набухания к исходной массе.

Экспериментальные данные показывают значительно меньшее набухание резины и особенно хлоропренового каучука по сравнению с тремя другими каучуками. Небольшое значение степени набухания резины (36%) объясняется пространственно сшитой структурой, препятствующей увеличению расстояния между сегментами, следствием чего является лишь ограниченное набухание резин. Еще более низкое значение степени набухания хлоропренового каучука (7%) свидетельствует о важной роли сильных межмолекулярных взаимодействий и высокой плотности полимера в процессе набухания. Макромолекулы хлоропренового каучука имеют полярные C-Cl связи, следствием чего является наличие сильного межмолекулярного взаимодействия. Молекулы растворителя с трудом преодолевают это взаимодействие, несмотря на их собственную полярность. Наибольшую степень набухания (233%) показал бутадиеновый каучук, характеризующийся высокой гибкостью и достаточной разветвленностью цепи. Гибкость бутадиен-стирольного каучука затруднена из-за присутствия объемных бензольных колец в цепи, с чем связана более низкая степень набухания (139%) по сравнению с бутадиеновым каучуком. Примерно такую же степень набухания (135%) показывает полиизобутиленовый каучук, отличающийся от других невозможностью его вулканизации по причине отсутствия двойных связей.