УДК 691.328.5

Плугин Ал.А., Плугин А.А. Украинская государственная академия железнодорожного транспорта Кагановский А.С. ООО «АС Капитал менеджмент» Градобоев О.В. ООО «Балаклейский шиферный завод»

### ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН

Введение и постановка проблемы. В асбестоцементной промышленности многих стран по разным, не только экологическим, причинам стоит вопрос замены хризотила на другие волокнистые материалы. Такая замена осложнена тем, что именно уникальные физико-механические и физико-химические свойства хризотила определяют технологию производства асбестоцемента из него – хризотил-цемента и его свойства. С 1970-х гг. были проведены многочисленные исследования по поиску заменителя хризотила для получения аналогичных асбестоцементу листовых материалов. Однако полученные в результате таких исследований фиброцементные изделия не являются полным аналогом хризотил-цемента и, как привило, имеют гораздо более высокую себестоимость. Таким образом, дальнейший поиск заменителя такого уникального сырьевого материала как хризотил, является непростой задачей, а исследование свойств различных волокнистых материалов и их сопоставление со свойствами хризотила с целью его замены является актуальным. Для полноценной замены хризотила в асбестоцементе необходимо подобрать такие виды волокон или смеси волокон, чтобы они по своим свойствам были как можно ближе к хризотилу. Их поиск наиболее продуктивен на основе представлений и закономерностей коллоидной химии и физико-химической механики дисперсных систем. Статья является продолжением исследований, результаты которых опубликованы в [1-3].

Анализ исследований и публикаций. Проведен анализ источников, содержащих

94

результаты исследований свойств хризотила и других волокон, технологии асбестоцемента: отчета о научно-исследовательской работе ВНИИпроектасбестцемента [4], монографий и учебных пособий профессоров П.Н.Соколова, Т.М.Берковича, Н.И.Бернея [5-8], работ В.И.Боровика, А.И.Бирюкова [4; 9] и др. В результате анализа установлено, что наиболее важными свойствами хризотила являются технологические, определяющие возможность производства по технологии хризотил-цемента, физико-механические (прочность, модуль упругости), химические (щелочестойфизико-химические (электропокость), верхностный и электрокинетический потенциал, адсорбция).

Первоначально поиск заменителей проводился эмпирическим путем. Исследовались волокнистые материалы: стеклянное и базальтовое волокно, органические волокна – полиамидные, полиэфирные (лавсановые), полиакрилонитрильные, поливинилспиртовые (винол), полиолефиновые. Так, в результате исследований, проведенных в лаборатории сырья ВНИИпроектасбестоцемента под руководством А.И.Бирюкова [4], было установлено, что синтетические волокна обладают пониженными цементоудерживающей и водоудерживающей способностью в связи с тем, что гладкая поверхность волокон слабо взаимодействует с цементом на стадии приготовления волокнисто-цементной суспензии. Синтетические волокнистые добавки положительно влияют на физико-механические свойства хризотил-цемента, но отрицательно - на технологические свойства хризотил-цементной суспензии, поэтому их использование возможно лишь в качестве добавки к хризотилу, вводимой в ограниченном количестве [4]. На этом эмпирический подход в поиске заменителей хризотила в основном исчерпал свои возможности.

Поиск заменителей хризотила продолжался на основе изучения его структуры, физико-химических свойств волокон, их взаимодействия с цементным камнем. Хризотил является гидросиликатом магния  $3MgO \times 2SiO_2 \times 2H_2O$  с кристаллохимической формулой Mg6[Si4O10](OH)8. Оксидный состав хризотила по массе: MgO -43,46 %,  $SiO_2 - 43,5$  %,  $H_2O - 13,04$  %. Кроме того, присутствуют и другие элементы, замещающие как магний (железо до 3 % в хризотиле нормальной прочности и до 6 % в ломких разновидностях, в небольших количествах оксиды кальция, марганца, никеля, меди, кобальта, стронция), так и кремний (алюминий – до 3 %, титан – до 0,2 %).

В результате электронно-микроскопических исследований структуры хризотила кристаллохимики пришли к выводу, что он имеет трубчатое строение. Еще в 1956 г. Н.В.Белов представил структуру хризотилового пакета (рис. 1) и объяснил, что причиной закручивания слоев пакетов в трубочки является несовпадение размеров октаэдрической «бруситовой» сетки с размерами гексагональной сетки кремнекислородных тетраедров [7]. Толщина одного пакета равна 7,1 Å, а толщина стенки трубки 65 Å, т.е трубка состоит из 9 слоев. В подавляющем большинстве случаев трубочки имеют диаметр 340 Å [6].

Н.Д. Соболев [6] проанализировал результаты химического анализа хризотила различных месторождений СССР и установил, что прочный неломкий хризотил имеет следующий средний химический состав  $H_4Mg_{2,85}Si_2O_9$ , а ломкий малопрочный хризотил –  $H_4Mg_{2,73}Si_2O_9$ . Эти результаты хорошо согласовывались с зарубежными данными. Таким образом, мы можем наблюдать существенное влияние количества магния в хризотиле на его прочность – чем больше магния, тем выше прочность волокна.



• - атомы кремния,

- О атомы кислорода,
- о атомы магния,
- гидроксильные группы,
- (2) гидроксильные группы, расположенные вне плоскости чертежа.
- Рис. 1 Структура хризотилового пакета по Н.В. Белову

В качестве заменителя хризотила в хризотил-цементе может быть использовано щелочестойкое стекловолокно, содержащее оксид циркония  $ZrO_2$ . Такое стекловолокно согласно стандарту ASTM D 578-98 маркируется как AR-стекло. Его химический состав:  $Na_2O - 13,0-14,1$  %;  $SiO_2 - 58,3-60,6$  %;  $ZrO_2 - 18,1-21,2$  % [10]. Представим этот состав в виде формулы со стехиометрическими коэффициентами, пропорциональными массовому соотношению оксидов:  $0,14Na_2O \times 0,6SiO_2 \times 0,2ZrO_2$ .

Химический состав базальтового волокна имеет существенные колебания в зависимости от сырьевых месторождений: MgO - 2,3-9,8 % (в среднем 6,1 %); CaO - 4,4-13,4 % (8,9 %);  $SiO_2 - 46,1-58,9$  % (52,5 %);  $Al_2O_3 - 13,3-19,4$  % (16,4 %);  $Fe_2O_3 - 7,5-16,5$  % (12 %) [10]. Представим этот состав в виде стехиометрической формулы 0,09 $CaO \times 0,06MgO \times 0,53SiO_2 \times 0,16Al_2O_3 \times 0,1$   $2Fe_2O_3$ .

Все составляющие хризотил-цемента, фиброцемента, бетона, от исходных фаз до конечных продуктов гидратации цемента обладают электроповерхностными свойствами. Эти свойства обусловлены наличием двойного электрического слоя ионов и скачка электрического потенциала на границе раздела фаз. Электроповерхностные свойства и явления определяют практически все свойства волокнисто-цементных суспензий, готового фиброцемента или хризотил-цемента и процессы, протекающие в них при изготовлении, твердении, формировании структуры и прочности, разрушении. В качестве характеристики двойного электрического слоя используется экспериментально измеряемый электрокинетический  $\zeta$ потенциал. Знак  $\zeta$ -потенциала определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов (ПОИ): если ПОИ анионы,  $\zeta$ -потенциал отрицательный, если катионы – положительный. Величина  $\zeta$ -потенциала зависит от свойств среды, в т.ч. вида и концентрации в ней противоионов [7].

Т.М. Берковичем [7] в результате анализа работ отечественных и зарубежных ученых установлено, что поверхность волокон хризотила в воде и водных растворах является заряженной, причем знак и величина заряда, выраженные *С*-потенциалом, зависит от степени сохранности структуры хризотила, а также химического состава жидкой фазы, в которой он находится. У хризотила первой группы (прочного из ультраосновных массивов) обнаружен положительный заряд поверхности волокон, что, вероятно, обусловлено преимущественной десорбцией ионов ОН- с их поверхности и возникающим при этом на ней избытком ионов Mg<sup>2+</sup>. Хризотил второй группы (ломкий, непрочный) характеризуется близким к нулю или отрицательным ζпотенциалом. В [7] это объяснено тем, что внешний бруситовый слой фибрилл вследствие выветривания поврежден, и в контакт с жидкой средой вступают более глубокие кремнекислородные тэтраэдрические слои. При этом образуется тончайший слой кремнекислоты  $H_2SiO_3$ , в результате диссоциации которой происходит преимущественная десорбция ионов  $H^+$ , а ионы  $SiO_3^$ остаются на поверхности, в результате чего электроповерхностный потенциал волокна становится близким к нулю или отрицательным.

Результаты экспериментальных исследований *ζ*-потенциала хризотила в суспензиях водных растворов по данным [7] и с обобщением данных [6] приведены в табл. 1.

На основе анализа данных табл. 1 можно предположить, что именно количество магния определяет величину и знак электроповерхностного заряда хризотила и что слабое взаимодействие различных синтетических волокон с цементной матрицей может быть обусловлено несоответствием их электроповерхностных свойств. Для выбора наиболее подходящих заменителей хризотила следует проанализировать их электроповерхностные свойства.

Вид хризо- тила	Состав жидкой фазы	ζ-по- тен- циал, мВ
1-й	Вода	+14
группы	P-p $Ca(OH)_2$	+42
(невы- ветре- лый, проч- ный)	P-p Ca(OH) <sub>2</sub> +CaSO <sub>4</sub> ×2H <sub>2</sub> O	-
2-й	Вода	-10
группы	P-p $Ca(OH)_2$	0
(вывет- релый, с дефи- цитом магния, ломкий непроч- ный)	P-p Ca(OH) <sub>2</sub> +CaSO <sub>4</sub> ×2H <sub>2</sub> O	0

Таблица 1 - Влияние солевого состава жидкой фазы на *ζ*-потенциал хризотила

Данных об электрокинетическом потенциале стекловолокна и базальтового волокна в контексте замены ими хризотила в проанализированных источниках не обнаружено.

Фактором, во многом обусловливающим электроповерхностные свойства синтетических волокон, является способ их получения. Основным способом получения волокна является осуществляемое различными технологическими приемами вытягивание из расплава с удлинением на 400–2000 %. В результате этого происходит значительное повышение степени ориентации полимерных молекул. Это повышает их прочность, эластичность и другие свойства. Рассмотрим результаты исследований электроповерхностных свойств наиболее распространенных и перспективных в качестве заменителя хризотила синтетических волокон.

Полиамидные волокна гидрофобны, амфотерны с изопотенциальной точкой при pH=5. При pH≤5 волокно обладает положительным поверхностным зарядом, при pH>5 - отрицательным [4; 7]. В.И.Карслиева [11] изучала электрокинетические свойства данных волокон в зависимости от степени ориентированности в них макромолекул, достигнутой различной степенью вытяжки волокон. ζ-потенциал волокна составил -18; -32; -43; 51 мВ при кратности вытяжки, соответственно, 1; 2; 3; 4. Полиакрилонитрильные волокна («нитрон» Саратовского завода), исследованные К.И.Андреевой [4; 12], также амфотерны с изопотенциальной точкой при pH=5. *С*-потенциал изменяется от +60 до -60 мВ, в дистиллированной воде составляет -20 мВ.

Полиэфирные волокна («лавсан») были исследованы в [4].Их *С*-потенциал в 0,0001Н растворе KCl составил: невытянутого волокна -20 мВ, вытянутого -92 мВ. Поливинилспиртовые волокна («винол») были исследованы И.Д.Тугаем [13]. При рН=3; 6; 10 их *С*-потенциал составил, соответственно, -17; -50; -50 мВ. Было также установлено, что при добавлении катионных ПАВ поверхность поливинилспиртовых волокон перезаряжается и становится положительно заряженной. Полиолефиновые волокна, в частности, полипропиленовые, в дистиллированной воде обладают *ζ*-потенциалом –80 мВ. Не отмечена изопотенциальная точка также у хлопковых волокон.

Электрокинетические потенциалы рассмотренных волокон представлены в табл. 2, из которой видно, что полиамидные и полиакрилонитрильные волокна являются амфотерными, в кислых средах обладают положительным поверхностным зарядом, в щелочных – отрицательным. Полиэфирные, поливинилспиртовые, полиолеофиновые (полипропиленовые) волокна в любых средах отрицательно заряжены.

Однако электрокинетический потенциал – это потенциал на поверхности скольжения при взаимном перемещении фаз, достаточно удаленной от реальной поверхности волокон (рис. 2) [14].

Таблица 2 - Электрокинетические потен-
циалы волокнистых материалов

,					
Химический состав волокон	pН	ζ, мВ			
	менее 5	+			
Полиамидные	5	0			
	более 5	-(18-51)			
	менее 5	60			
Полиакрилонит-	5	0			
рильные («нитрон»)	7	-20			
	более 7	-60			
Полиэфирные («лав- сан»)	более 7*	-(20-92)			
Понирининанирто	3	-17			
поливинилспирто-	6	-50			
	10	-50			
Полиолефиновые – полипропиленовые	7	-80			
* $p$ 1U postpopo $VCl$					

<sup>\*</sup> в 1Н растворе *КСl* 

Значительное влияние на него оказывает солевой состав жидкой фазы. Электроповерхностные свойства волокон и их способность к взаимодействию с продуктами гидратации цемента более корректно могут характеризовать абсолютный  $\psi_{9n}^{0}$  и равновесный  $\psi_{p}^{0}$  электроповерхностный потенциалы волокон, концентрация потенциалопределяющих ионов ПОИ  $n^{0}$  на их поверхности и расстояние *а* между смежными ПОИ на поверхности [15].

Методы исследования. Абсолютный электроповерхностный потенциал  $\psi_{\exists nABC}^{0}$  сложного вещества  $A_aB_bC_c$  определяли по формуле [15]:

$$\psi_{_{3nABC}}{}^{0} = -\frac{a\psi_{_{3nA}}^{0} + b\psi_{_{3nB}}^{0} + c\psi_{_{3nC}}^{0}}{a + b + c}, B, (1)$$

где  $\psi_{\Im\Pi A}^{0}$ ,  $\psi_{\Im\Pi B}^{0}$ ,  $\psi_{\Im\Pi C}^{0}$  – электроповерхностные потенциалы простых веществ *A*, *B*, *C*, B, определяемые по [16] (табл. 3); *a*, *b*, *c* – стехиометрические коэффициенты.



Рис. 2 – Строение двойного электрического слоя ДЭС на поверхности волокна невыветрелого хризотила и распределение потенциала в нем [15]:  $\psi^0$  – электроповерх-

ностный (поверхностный) потенциал  $(\psi_{3n}^{0}); \psi_1$  – потенциал на границе плотной и диффузной частей ДЭС (можно принять соответствующим  $\psi_p^{0}$ );  $\zeta$  – электрокинетический потенциал на поверхности скольжения ; d – толщина плотной части ДЭС;  $\delta$  – толщина диффузной части ДЭС Равновесный электроповерхностный потенциал  $\psi_p^0$  определяли в зависимости от *рН* жидкой фазы:

$$\psi_{\rm p}^{0} = \psi_{\rm SH}^{0} - 0,059pH,$$
 B. (2)

Поверхностную концентрацию ПОИ *n*<sup>0</sup> определяли по формуле [14]:

$$n^{0} = \frac{\varepsilon_{1}\varepsilon_{0} |\psi_{p}^{0}|}{4\pi d_{1}ze}, \quad 1/M^{2}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_1$  – диэлектрическая проницаемость среды, в межионном пространстве соответствующая диэлектрической проницаемости вакуума, 1;  $\varepsilon$  – электрическая постоянная, 8,85×10<sup>-12</sup> Ф/м;  $\psi^0_p$  – равновесный электроповерхностный потенциал, 0,22 В;  $d_1$  – расстояние между центрами ПОИ и специфически адсорбированного на нем противоиона, равное сумме их радиусов (рис. 2); z – заряд ПОИ; e – элементарный заряд, 1,6×10<sup>-19</sup> Кл.

Таблица 3 - Абсолютные электроповерхностные потенциалы простых веществ [16]

Элемент	Ca	Na	Mg	Al	Zr	Fe	Si	Н	0
$\psi_{\mathfrak{I}\mathfrak{I}}^{0}, \mathbf{B}$	-4,2	-4,04	-3,69	-2,99	-2,86	-1,77	-1,23	-1,2	1,44

Расстояние между смежными ПОИ на поверхности составляет [14]:

$$a = \sqrt{1/n^0} \,. \tag{4}$$

Основная часть исследований. Электроповерхностные свойства веществ, как видим из (1), определяют их химический состав. Химический состав невыветрелого хризотила, щелочестойкого стекловолокна и базальтового волокна сопоставлены в табл. 4. Выполним расчет их абсолютных и равновесных электроповерхностного потенциалов, поверхностной концентрации ПОИ и расстояния между ними по (1–4). Исходными данными для расчета являются величины абсолютных электроповерхностных потенциалов простых веществ, входящих в указанные сложные (табл. 4).

Предварительный расчет потенциалов хризотила по его полной стехиометрической формуле не дал результатов, согласующихся

с измеренными величинами электрокинетического потенциала (табл. 1). Анализ рис.1 показывает, что у волокна хризотила наружу обращен «бруситовый» слой, поэтому предположим, что именно он определяет электроповерхностный потенциал наружной поверхности волокон хризотила и выполним расчет для стехиометрической формулы  $Mg_6(OH)_8$ :

$$\psi_{3n}^{0} = -\frac{6 \times (-3,69) + 8 \times 1,44 + 8 \times (-1,2)}{6 + 8 + 8} = 0,92B$$

Равновесный электроповерхностный потенциал хризотила для щелочной среды цементно-водной суспензии с pH = 12,5 составит:  $\psi_p^0 = 0.92 - 0.059 \times 12.5 = 0.22$  B.

Как видим, знак рассчитанного электроповерхностного потенциала хризотила совпадает со знаком  $\zeta$ -потенциала, полученного экспериментальным путем, а его величина 0,22 В = 220 мВ в несколько раз выше величины  $\zeta$ -потенциала 42 мВ, что подтверждает корректность расчета.

# НАУКОВИЙ ВІСНИК БУДІВНИЦТВА

Miniepaiblibix bonokinierbix marephanob					
Химиче- ский состав	Хризотиц	Щелочестойкое	Базальтовое		
	<i>Aphiotim</i>	стекловолокно	волокно		
	$Mq_{\epsilon}[Si_{4}O_{10}](OH)_{\circ}$	$0.14Na_{2}O_{X}$	0,09 <i>CaO</i> ×0,06 <i>MgO</i> ×		
	1180[014010](011)8	$\times 0,6SiO_2 \times 0,2ZrO_2$	×0,53 <i>SiO</i> <sub>2</sub> ×0,16 <i>Al</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub> ×		
	$Mg_6(OH)_8*$		$\times 0,12Fe_2O_3$		
ζ, мВ	14-42				
ψ <sub>эπ</sub> <sup>0</sup> ,B	0,92	0,023	-0,097		
$\psi_p^0, B$	0,22	-0,68	-0,84		
ПОИ; <i>r</i> , Å	$Mg^{2+}; 0,78$	<i>OH</i> <sup>-</sup> ; 1,53	<i>OH</i> <sup>-</sup> ; 1,53		
ПИ; <i>r</i> , Å	<i>OH</i> <sup>-</sup> ; 1,53	<i>Ca</i> <sup>2+</sup> ; 1,051	$Ca^{2+}$ ; 1,051		
$d^1$ , м	2,31×10 <sup>-10</sup>	2,58×10 <sup>-10</sup>	$2,58 \times 10^{-10}$		
$n^0, 1/M^2$	0,95×10 <sup>16</sup>	1,16×10 <sup>16</sup>	1,43×10 <sup>16</sup>		
а, нм	10,2	9,2	8,4		

Таблица 4 - Результаты исследования электроповерхностных свойств минеральных волокнистых материалов

\*Состав «бруситового» слоя, для которого рассчитывались потенциалы

Исследуем распределение ПОИ на поверхности хризотила. Судя по положительному знаку заряда и структурной формуле хризотила ПОИ являются ионы  $Mg^{2+}$ . Их поверхностную концентрацию определим, подставив в (3)  $\psi_p^0 = 0.22$  В,  $d_1 = r_{Mg2+}+r_{OH-}$ = (0,78+1,53)×10<sup>-10</sup> = 2,31×10<sup>-10</sup> м;  $r_{Mg2+}$ ,  $r_{OH-}$  – радиусы ионов магния и гидроксония, соответственно, 0,78 и 1,53×10<sup>-10</sup> м [17]; z = 2 (заряд ПОИ  $Mg^{2+}$ ):

$$n^{0} = \frac{1 \times 8,85 \times 10^{-12} \times 0,22}{4\pi \times 2,31 \times 10^{-10} \times 2 \times 1,6 \times 10^{-19}} = 0,953 \times 10^{16}, \ 1/\text{M}^{2},$$

Расстояние между смежными ПОИ  $Mg^{2+}$  на поверхности волокон составит:

$$a = \sqrt{1/(0.9532 \times 10^{16})} = 1.024 \times 10^{-8} \text{ M} = 10.2 \text{ HM}.$$

Выполним аналогичные расчеты для щелочестойкого стекловолокна:

 $\psi_{_{9n}}^{0} = 0,023B;$   $\psi_{p}^{0} = 0,023 - 0,059 \times 12,5 = -0,68 B;$   $d_{1} = (1,53+1,051) \times 10^{-10} = 2,58 \times 10^{-10} M;$   $n^{0} = \frac{1 \times 8,85 \times 10^{-12} \times 0,68}{4\pi \times 2,58 \times 10^{-10} \times 1 \times 1,6 \times 10^{-19}} = 1,16 \times 10^{16}, 1/M^{2};$  $a = \sqrt{1/(1,16 \times 10^{16})} = 0,92 \times 10^{-8} M = 9,2$ нм, а также базальтового волокна:

 $\psi_{3n}^{0} = 0,097B;$   $\psi_{p}^{0} = 0,097 - 0,059 \times 12,5 = -0,84B;$   $d_{1} = (1,53 + 1,051) \times 10^{-10} = 2,58 \times 10^{-10} \text{ M};$   $n^{0} = \frac{1 \times 8,85 \times 10^{-12} \times 0.84}{4\pi \times 2,58 \times 10^{-10} \times 1 \times 1,6 \times 10^{-19}} = 1,43 \times 10^{16}, 1/\text{M}^{2};$  $a = \sqrt{1/(1,43 \times 10^{16})} = 0,84 \times 10^{-8} \text{ M} = 8,4\text{HM}.$  Результаты расчетов занесем в табл. 4. Электроповерхностный потенциал стекловолокна состава, близкого к  $Na_2O \times CaO \times 6SiO_2$ ,  $\psi^0_p = -0,50B$  при pH=12,5 был получен расчетным путем в [18], что подтверждает достоверность результатов расчета.

Таким образом, свойства поверхности материалов, в т.ч. волокнистых, обусловлены наличием на ней точечных активных центров, расположенных на значительных расстояниях между собой: в невыветрелом хризотиле - потенциалопределяющих ионов Mg<sup>2+</sup> на расстоянии 10,2 нм, в щелочестойком стекловолокне и базальтовом волокне – ПОИ ОН- на расстоянии 9,2 и 8,4 нм, соотвественно. Такие расстояния значительно больше (до двух порядков) ионных размеров, сопоставимы с размерами гелевых частиц гидросиликатов кальция (около 10 нм) и значительно меньше размеров кристаллогидратов гидроксида, гидроалюминатов и гидросульфоалюминатов кальция (до 500 нм или 0,5 мкм). Это позволяет представить взаимодействие продуктов гидратации цемента с различными волокнами в виде схем рис. 3 а, б.

На рис. 3, *а* представлена схема взаимодействия продуктов гидратации портландцемента с волокнами невыветрелого хризотила.

# БУДІВНИЦТВО



Рис. 3 – Схемы (*a*, б) и электронный микрофотоснимок (*в*) [18] зоны контакта продуктов гидратации цемента с волокном: *a* – с положительным поверхностным зарядом – невыветрелого хризотила; б, *в* – с отрицательным поверхностным зарядом – стекловолокна (*в*), базальтового волокна

Как видим, с положительно заряженной поверхностью волокна цементный камень контактирует через частицы гидросиликатного геля, обладающего отрицательным поверхностным зарядом. При этом расстояние между активными центрами на поверхности волокна 10,2 нм сопоставимо с размерами глобул гидросиликатного геля 10 нм, что обеспечивает плотный контакт принимающего любую форму гидросиликатного геля цементного камня с волокном.

На рис.3, б представлена схема взаимодействия продуктов гидратации портландцемента со стеклянными и базальтовыми волокнами. Как видим, с отрицательно заряженной поверхностью волокна цементный камень контактирует через кристаллогидраты гидроксида кальция – портландита, обладающего положительным поверхностным зарядом. Такая схема подтверждается электронно-микроскопическим снимком рис. 3, в [18], на котором отчетливо видны волокна диаметром около 10 мкм, обросшие кристаллогидратами портландита. При этом расстояние между активными центрами на поверхности волокна 8,4-9,2 нм значительно меньше размеров кристаллогидратов (сотен нм), что приводит к образованию не плотных, как в случае гидросиликатного геля, а локальных контактов между крупными кристаллами определенной формы с и волокнами хризотила.

### Выводы и рекомендации

1. Впервые предложено рассчитывать электроповерхностный потенциал неорганических веществ со сложной кристаллической структурой, например слоистых силикатов, исходя не из полной стехиометрической формулы соединения, а из стехиометрии его поверхностного слоя. В результате расчета электроповерхностного потенциала хризотила  $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$  по стехиометрической формуле *Mg*<sub>6</sub>(*OH*)<sub>8</sub> получены значения электроповерхностных потенциалов: абсолютного +0,92 В, равновесного при pH=12,5 - (+0,22) В, хорошо согласующиеся с полученными экспериментально значениями электрокинетического потенциала +(14-42) мВ.

2. В результате анализа химического состава и структуры, а также соотвесттвующих расчетов установлены электропо-

# НАУКОВИЙ ВІСНИК БУДІВНИЦТВА

верхностные свойства невыветрелого хризотила, щелочестойкого стекловолокна, базальтового волокна:

- равновесные электроповерхностные потенциалы при pH = 12,5 составляют: невыветрелого хризотила – (+0,22) В, щелочестойкого стекловолокна – (-0,68) В, базальтового волокна – (-0,84) В;

- потенциалопределяющими ионами ПОИ при pH=12 являются: у невыветрелого хризотила –  $Mg^{2+}$ , у щелочестойкого стекловолокна и базальтового волокна –  $OH^-$ ;

- поверхностная концентрация ПОИ составляет: у невыветрелого хризотила – 0,95×10<sup>16</sup>, у щелочестойкого стекловолокна – 1,16×10<sup>16</sup>, у базальтового волокна – 1,43×10<sup>16</sup> 1/м<sup>2</sup>;

- расстояние между ПОИ на поверхности
составляет: у невыветрелого хризотила –
10,2, у щелочестойкого стекловолокна – 9,2,
у базальтового волокна – 8,4 нм;

3. Установлен характер контактов между продуктами гидратации портландцемента и волокнами невыветрелого хризотила, щелочестойкого стекловолокна и базальтового волокна:

- с положительно заряженной поверхностью волокон невыветрелого хризотила цементный камень контактирует через частицы гидросиликатного геля, обладающего отрицательным поверхностным зарядом, при этом расстояние между активными центрами на поверхности волокна 10,2 нм сопоставимо с размерами глобул гидросиликатного геля 10 нм, что обеспечивает плотный контакт принимающего любую форму гидросиликатного геля цементного камня с волокном;

- с отрицательно заряженной поверхностью стеклянных и базальтовых волокон цементный камень контактирует через кристаллогидраты гидроксида кальция — портландита, обладающего положительным поверхностным зарядом, при этом расстояние между активными центрами на поверхности волокна 8,4–9,2 нм значительно меньше размеров кристаллогидратов (сотен нм), что обусловливает образование неплотных локальных контактов между крупными кристаллами с волокнами хризотила. 4. Установленный характер контактов между ПОИ частиц продуктов гидратации цемента и волокон является основой для расчета теоретической прочности адгезии цементного камня к различным волокнам.

#### ЛИТЕРАТУРА:

- Кагановский А.С. Высокоэффективные композиционные материалы на основе минеральных и синтетических волокон: Проблемы производства хризотил-цемента / А.С. Кагановский, О.В. Градобоев, Ал.А. Плугин // Зб. наук. праць Укр-ДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2013. – Вип.138. – С. 50 – 55.
- Плугін А.А. Колоїдна хімія та фізико-хімічна механіка як основа виробництва ресурсозберігаючих мінеральних в'яжучих речовин та високоефективних композиційних матеріалів на їх основі / А.А. Плугін, А.М. Плугін, О.С.Кагановський [та ін.] // Зб.наук. праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2013. – Вип.138. – С.7 – 19.
- Плугін А.А. Колоїдна хімія та фізико-хімічна механіка як основа виробництва ресурсозберігаючих мінеральних в'яжучих речовин та високоефективних композиційних матеріалів на їх основі. Управління водопроникністю / А.А.Плугін, А.М.Плугін, О.С.Кагановський [та ін.] // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: Зб. наук. праць. – Рівне: НУВГП, 2013. – Вип.26. – С.338 – 349.
- Разработка основ теории прочности асбестоцемента с учетом физико-химических закономерностей его образования: Отчет о НИР № 0.20.9.05.71.15/ ВНИИпроектасбестцемент. – Москва, 1974.
- Соколов П. Н. Технология асбестоцементных изделий / Соколов П. Н. – М.: Стройиздат, 1968. – 288 с.
- 6. Соболев Н.Д. Введение в асбестоведение / Соболев Н.Д. – М.: Недра, 1971. – 280 с.
- Беркович Т. М. Основы технологии асбестоцемента / Беркович Т. М. – М.: Стройиздат, 1979. – 233 с.
- Берней И. И. Технология асбестоцементных изделий / И. И. Берней, В. М. Колбасов. – М.: Стройиздат, 1985. – 399с.
- Боровик В.И. Исследование добавки синтетических волокон на технологию и свойства асбестоцемента: автореф. дисс. на соискание науч. степени канд. техн. наук: спец. 05.17.11 "Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов" / В.И. Боровик. – М., 1982. – 175 с.
- Гутников С.И. Стеклянные волокна: учебное пособие для студ. по спец. «Композиционные наноматериалы» / С.И. Гутников, Б.И. Лазоряк, А.Н. Селезнев. – М.: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 2010. – 53 с.

- Карслиева В.И. Исследование электрокинетических потенциалов ориентированных полиамидных волокон: автореф. дисс. на соискание науч. степени канд. химич. наук: спец. 02.00.11 "Коллоидная химия" / В.И. Карслиева. – Л., 1973. – 20 с.
- Андреева К.И. Исследование электрокинетических свойств полиакрилонитрильных волокон различных модификаций: автореф. дисс. на соискание науч. степени канд. химич. наук: спец. 02.00.11 "Коллоидная химия" / К.И. Андреева. – Л., 1970. – 20 с.
- Тугай И.Д. Электрокинетический потенциал поливинилспиртовых волокон: автореф. дисс. на соискание науч. степени канд. химич. наук: спец. 02.00.11 "Коллоидная химия" / И.Д. Тугай. – Л., 1968. – 18 с.
- Плугин А.А. Долговечность бетона и железобетона в обводненных сооружениях: Коллоиднохимические основы: дисс. ... доктора техн. наук: 05.23.05 / Плугин Андрей Аркадьевич. – Х., 2005. – 442 с.

- 15. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: Монография в 3-х томах Том 1. Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов / [А.Н. Плугин, А.А. Плугин, Л.В. Трикоз и др.]; под ред. А.Н.Плугина. К.: Наук. думка, 2011. 331с.
- Плугин А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: дисс. ... доктора химич. наук: 02.00.11 / Плугин Аркадий Николаевич. – Х., 1989. – 282 с.
- Краткий справочник физико-химических величин [Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой]. СПб: Спец. литература, 1998. 232 с.
- Плугин А.А. Изотропное микроармирование цементного камня продуктами гидратации для повышения физико-механических характеристик гидроизоляционных покрытий / А.А. Плугин, Т.А. Костюк, М.Г. Салия // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків, 2011. – №50. – С. 97 – 103.

#### УДК 691.002

## Парута В.А., Гнып О.П., Лавренюк Л.И., Русев А.Г., Цонда Д.А., Вандинский В.Ю. Одесская государственная академия строительства и архитектуры

## ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВА ШТУКАТУРНОГО РАСТВОРА ДЛЯ СТЕН ИЗ ГАЗОБЕТОННЫХ КАМНЕЙ С УЧЕТОМ МЕХАНИКИ РАЗРУШЕНИЯ СИСТЕМЫ «КЛАДКА-ШТУКАТУРНОЕ ПОКРЫТИЕ»

Разработка составов штукатурных растворов для стен из автоклавного газобетона и технологии их применения, является актуальной задачей, которую решают многие специалисты [1-4]. Недостатком разработанных составов является то, что им всем, в той или иной мере, присуще трещинообразование [5,3] которое приводит к разрушению штукатурного покрытия, снижению долговечности ограждающей конструкции.

По нашему мнению, происходит это изза того, что при проектировании состава и свойств, штукатурного покрытия не в полной мере учитывают совместность его работы с кладкой. Стеновую конструкцию следует рассматривать как многослойную систему. В зависимости от характеристик газобетонной кладки, ее деформаций, напряжений в кладке и штукатурном покрытии, необходимо целенаправленно подбирать состав штукатурной смеси, с определенными качественными и количественными параметрами.

Нормативные документы определяют необходимые параметры для штукатурных растворов, это средняя плотность, прочность при сжатии и изгибе, водопоглощение, морозостойкость, паропроницаемость, адгезия к кладке. При этом в разных нормативных документах требуются различные показатели прочности и нет требований по трещиностойкости для фасадных штукатурок. Не совсем понятно, из каких предпосылок вытекают требования по прочностным параметрам.

Задачей исследований является разработка теоретических и практических основ совместной работы газобетонной кладки и штукатурного покрытия, на основании которых проектировать составы штукатурных растворов с высокой трещиностойко-

# НАУКОВИЙ ВІСНИК БУДІВНИЦТВА