

# ЗБІЛЬШЕННЯ ТРІЩИНОСТІЙКОСТІ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ПОЛІМЕРНИМИ ВІДХОДАМИ

О.С. Малишевська<sup>1</sup>, С. І. Гаркавий<sup>2</sup>, О. Д. Мельник<sup>3</sup>, М. І. Мізюк<sup>1</sup>,  
І.А. Мищенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Івано-Франківський національний медичний університет;

<sup>2</sup> Національний медичний університет імені О. О. Богомольця, м. Київ;

<sup>3</sup> Івано-Франківський національний університет нафти і газу

The best results were found for concrete mixtures containing 8 % of PET wastes with adding of SAS. Obtained mixtures were also characterized by the absence of cracks at visual observation, decreasing of shrinkage upto 34.6 %, increasing of cohesion of PET-wastes with the concrete stone up to 30.4% which was confirmed by microscopic and mechanical researches. The suggested method allows reducing weight concrete upto 21.3 % with out loss of its strength properties.

**Актуальність теми.** Зростання виробництва і споживання полімерів зумовлює безперервне збільшення кількості їх відходів. Згідно аналізу ринку споживання ПЕТ упаковки, проведеного компанією SmithersPira, світове виробництво ПЕТ за рік у 2016 склало 17,3 млн. т., зрічним приростом споживання -4,6 %. Прогнозується, що до 2021 року споживання ПЕТ упаковки складе 21,1 млн. т., із темпом зростання- 3,8% за рік [1].

В Україні, за останні 25 років, частка полімерів у відходах зросла з 1,7 % до 13,76%, у результаті в країні накопичено близько 39 млн.т., полімерів. Щорічно до цієї маси, за даними УкрДержстатистики, додається ще близько одного мільйона тон.

Одним із перспективних шляхів вирішення проблеми утилізації полімерних відходів є включення їх до складу цементних композицій, у якості наповнювачів замість фібро-волокна. Використання полімерних наповнювачів забезпечить можливість: частково замінити вторинне армування бетону металом у несучих конструкціях та повністю виключити застосування металу в інших видах будівництва; розробити цементні композиції з покращеними тепло- та звукоізоляційними властивостями, котрі можуть бути застосовані у будівництві. При цьому буде досягнуто значного економічного ефекту, шовикликаний економією вихідної сировини та збільшенням довговічності будівельних конструкцій за рахунок попередження усадки та тріщиноутворення в бетоні.

**Аналіз літературних даних та постановка проблеми.** Відомо, що наповнювачі у бетонних сумішах займають близько 75 % від маси бетону і до 95 % об'єму, тому їх властивості та якість має вирішальний вплив на фізико-механічні властивості цементного каменю, його довговічність та експлуатаційні властивості. Переважно заповнювач значно дешевший ніж цемент, а наповнення цементних сумішей полімерними відходами робить їх не тільки економічно, а й екологічно вигідними. Полімери мають гарні деформаційні властивості, що сприятиме зниженню об'ємної деформації та напруги у цементному камені під час твердіння та зміни температури і вологості довкілля. У результаті зменшиться розтріскування, передчасне руйнування, усадка та деформація цементного каменю в процесі тужавіння.

Фактором, який має вирішальний вплив на фізико-механічні властивості бетону є зчеплення між заповнювачем і цементним каменем. Зчеплення виникає внаслідок щільного прилягання і з'єднання цементного каменю з наповнювачем, яке забезпечує шорстка поверхня наповнювача та його адгезійні властивості. Підвищення шорсткості поверхні наповнювача, а разом з нею і адсорбції, забезпечує краще зчеплення.

Під час введення будь-якого наповнювача у бетонну матрицю вирішальну роль відводиться «зклеюванню» гідрофобних (органіка) і гідрофільних (клінкерні мінерали) поверхонь. Добре досліджені полімерні волокна, що застосовують в будівництві, володіють низьким ступенем зчеплення з цементним каменем. Це викликано практично відсутньою адгезією та сорбцією поверхні полімеру, крім того полімери є хімічно-інертними по

відношенню до компонентів цементної суміші (рис.1). Введення полімерних волокон жодним чином не може впливати на збільшення міцності цементного каменю, бо вони незчеплені з бетоном. Волокна вводяться в бетонну суміш з метою попередження її усадки, розтріскування та більш рівномірного розподілу елементів суміші в бетонній матриці і завдяки цьому відбувається покращення фізико-механічних характеристик бетону.

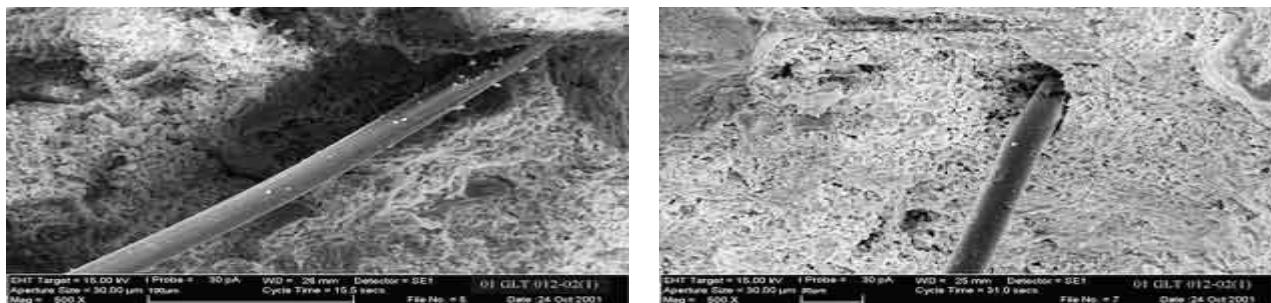


Рисунок 1. Зчеплення цементного каменю з поліамідним волокном. Фото з мікроскопа.[2].

На сучасному етапі пропозиції науковців із вирішення даної проблеми обмежуються зміною вигляду полімерних волокон. Волокна виготовляють у формі джгутів, спіралей, хвильок, із різноманітними гачечками на їх поверхні та ін [3-6]. Все це сприяє підвищенню зчеплення з цементним каменем на фізичному рівні, але не на хімічному. Відомо, що саме хімічне з'єднання є найбільш надійним, міцним і довговічним. Тому, якщо створити умови росту кристалів цементної матриці на поверхні наповнювача, то це вирішить проблему зчеплення полімеру з бетоном.

Для вирішення проблеми зчеплення ми запропонували нанесення ПАР, що активно адсорбуються на поверхні механічно-активованих ПЕТ-відходів. Термодинамічний аналіз процесів взаємодії з водою клінкерних мінералів показав, що вони є екзотермічними, самочинними з досить значним зменшенням енергії Гіббса ( $\Delta\sigma^0 < 0$ ) на рівні 150-200 кДж/моль. Гетерогенність цих реакцій свідчить про вирішальний вплив площі контакту між реагуючими речовинами і енергетики адсорбційного приповерхневого шару на контакті двох фаз (рідина-тверде тіло). Молекули ПАР знижують значення поверхневого натягу ( $\sigma$ ) води практично в 2 рази. При цьому інтенсифікується процес змочування і подальшому зростає швидкість взаємодії рідинної і твердої фази, що є одним з вирішальних показників гетерогенних процесів. ПАР які ми використовували – гідрофобні і на поверхні полімеру утворюють скупчення вертикально розташованих молекул. Завдяки хемосорбції вони міцно фіксуються на поверхні, перетворюючи її на олеофільну і стають відповідним клеєм між поверхнею неорганічних і органічних речовин. Проведені нами експериментальні дослідження підтвердили правильність і ефективність такого вибору.

**Мета.** Дослідити вплив нанесення на поверхню полімерних ПЕТ-відходів поверхнево-активних речовин (ПАР), якими наповнюють цементно-піщані суміші, на зміну їх адгезивних властивостей до компонентів цементної матриці.

#### **Задачі досліджень:**

- визначити зміну фізико-механічних властивостей наповнених ПЕТ - відходами цементно-піщаних сумішей після нанесення ПАР на їх поверхню;
- встановити максимальну кількість ПЕТ – відходів, яку може містити цементно-піщана суміш без погіршення її фізико-механічних характеристик.

**Матеріали та методи дослідження.** Дослідження проводились з використанням: відходів ПЕТ – пляшок; шлако-портландцементу М-400; піску; шредера – смужкорізу; шаблевидного різачка для паперу; пристрою для механічної активації полімерних відходів; міксерного змішувача; вагів лабораторних 4 класу точності ТВЕ; установки ПЦК – 1 призначена для визначення міцності цементного каменю при вигині і стиску зразків згідно EN 12390-4; форм для виготовлення зразків згідно EN 12390-1.

Відходи пляшок - ПЕТ нарізали на електричному шредері – смужкорізі з розмірами фракції: ширина від 1,0 до 2,5 мм, довжина від 10 до 15 мм. По довжині смужки нарізали

різаком для паперу. Після цього їх механічно активували у створеному нами пристрої у відповідності до запатентованої методики [7]. У результаті одержали вихід волокнисто-розшарованого шорохуватого матеріалу в межах 99,6 %.

Підготовку цементно-піщаної суміші та дослідження фізико-механічних властивостей зразків проводили за методиками стандартів EN 12390-5 і EN 206-1 [8, 9].

Згідно з методикою, підготовані полімерні відходи обробляли ПАР і додавали у суху суміш з піску та цементу. Суміш перемішували змішувачем, не припиняючи перемішування, додавали воду. Після введення води суміш перемішували, залишали на 5 хвилин і знову перемішували. Повторне перемішування неохідне з метою виключення передчасного схоплення суміші. Суміш укладали шарами і ущільнювали металічним стержнем, у форми розміром (90×20×20 мм). Після укладання зразки вібрували.

Таким способом було виготовлено по 6 зразків для кожного виду суміші. Зразки витримували у формах протягом 24 год ( $\pm 1$  год). Після розформування, їх вміщували на 2 доби у воду. Через 72 год ( $\pm 2$  год) після виготовлення проводили дослідження на стиск і згин половини зразків за EN 206-1. Аналогічні дослідження проводили через 28 діб з другою половиною зразків, які зберігали 7 днів у воді і 21 на повітрі.

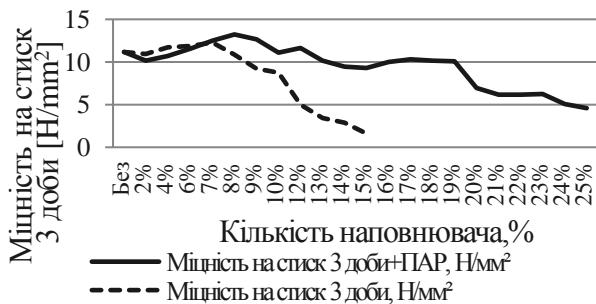
Склад суміші контрольних зразків: цемент - 500 гр., пісок - 1500 гр., вода - 250 гр.

Склад досліджуваної суміші 1: пісок - цемент - вода (3:1:0,4) - полімерний наповнювач від 1 до 15%, від загальної маси піску (з кроком 1-2 %).

Склад досліджуваної суміші 2: пісок - цемент - вода (3:1:0,4) - полімерний наповнювач від 1 до 15%, від загальної маси піску (з кроком 1-2 %) + ПАР.

### Результати досліджень.

Результати визначення механічної міцності зразків цементного каменю на різних стадіях твердіння з механічно-активованими ПЕТ-відходами та з механічно-активованими ПЕТ-відходами з нанесеною Пар на їх поверхню представлено на рис. 2 Фіг. А, 3 Фіг. А.

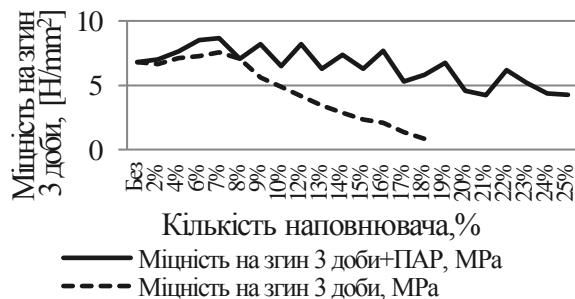


Фіг. А.



Фіг. В.

Рисунок 2. Залежність між міцністю бетону на стиск кількістю полімерного наповнювача і додавання ПАР у віці 3 діб (фіг. А) і 28 діб (фіг. В).



Фіг. А



Фіг. В

Рисунок 3. Залежність між міцністю бетону на згин кількістю полімерного наповнювача і додавання ПАР у віці 28 діб (фіг. А) і 28 діб (фіг. В).

Як можна бачити з рис. 2 (Фіг. А), з кількістю наповнювача 8 % з ПАР міцність зразків на стиск через 3 доби знаходиться в межах 13,21–13,26 Н/мм<sup>2</sup>, що у 1,2 рази вища, ніж у

зразків без домішок, та у 1,08 % рази, ніж у зразків наповнених механічно активованими ПЕТ-відходами без ПАР. З рис. 3 (Фіг. А) можна зауважити, що міцність зразків на згин через 3 доби, з кількістю наповнювача 8 % з ПАР знаходиться в межах 8,64–8,68 Н/мм<sup>2</sup>, що у 1,27 рази вища, ніж у зразків без домішок, та у 1,15 % рази, ніж у зразків наповнених механічно активованими ПЕТ-відходами без ПАР. Через 28 діб, як показано на рис. 2 (Фіг. В), з кількістю наповнювача 8 % з ПАР міцність зразків на стиск знаходиться в межах 33,24–33,28 Н/мм<sup>2</sup>, що у 1,15 рази вища, ніж у зразків без домішок, та у 1,11 % рази, ніж у зразків наповнених механічно активованими ПЕТ-відходами без ПАР. З рис. 3 (Фіг. В) можна зауважити, що міцність зразків на згин через 28 діб, з кількістю наповнювача 6 % з ПАР знаходиться в межах 14,47–14,54 Н/мм<sup>2</sup>, що у 1,3 рази вища, ніж у зразків без домішок, та у 1,15 % рази, ніж у зразків наповнених механічно активованими ПЕТ-відходами без ПАР.

**Обговорення результатів.** Отримані дані щодо впливу наповнення полімерними відходами цементних розчинів на фізико-механічні характеристики цементного каменю дозволяють стверджувати наступне:

-активовані ПЕТ-відходи суттєво впливають на зростання міцності цементного каменю на стиск і на згин, як на ранніх так і на пізніх стадіях твердіння, рис. 2,3;

- позитивний вплив нанесення ПАР на поверхню полімеру, на ранніх стадіях твердіння, обумовлений формуванням додаткових центрів кристалізації на поверхні полімерів. ПАР виступають своєрідним «клеєм» між полімером та цементною матрицею. Полімер є аморфною речовиною і при нанесення на його поверхню ПАР, ПАР зв'язується з полімером гідрофобною частиною, а гідрофільна частина залишається на поверхні і стає центрами кристалізації та з'єднання з цементною матрицею. Цей процес енергетично вигідний, бо ПАР знижує поверхневий натяг у системі, тому проходить активно і, таким чином, прискорює процес тужавіння цементного тіста та впорядкованість цементної матриці. Ілюстрацією і підтвердженням ефекту «хімічного зчеплення» є результати досліджень представлені на рис. 2, 3.

Результати визначення міцності на стиск зразків цементного каменю, що наповнений ПЕТ-відходами з ПАР на поверхні, на ранніх стадіях (рис. 3. Фіг. А) вказують на неоднозначний вплив наповнювача на змінення механічної міцності. Ця неоднозначність проявляється, в коливальній зміні міцності зразків на стиск у залежності від кількості наповнювача із затухаючою амплітудою. Однозначного пояснення цьому процесу, на даній стадії досліджень, у нас немає.

Максимальна кількість введення у цементну суміш полімерних ПЕТ-відходів без погіршення фізико-механічних характеристики цементного каменю складає 10 %.

**Висновки і перспективні напрямки досліджень.** Проведеними дослідженнями впливу нанесення на поверхню полімерних ПЕТ-відходів ПАР, якими наповнюють цементно-піщані суміші, на зміну їх адгезивних властивостей до компонентів цементної матриці встановлено, що нанесення ПАР на поверхню полімеру суттєво впливає на зростання міцності цементного каменю. Позитивний вплив нанесення ПАР на поверхню полімеру, на ранніх стадіях твердіння, обумовлений формуванням додаткових центрів кристалізації на поверхні полімерів. ПАР виступають своєрідним «клеєм» між полімером та цементною матрицею. У результаті отримали збільшення міцності на стиск на 20,3 % на ранніх стадіях та на 15,2 % на 28 добу від початку тужавіння; на згин 27,6 % на 3 добу та на 30,4 % на 28 добу від початку тужавіння при додаванні 8 % активованих ПЕТ-відходів. Дослідженнями встановлено, що максимальна кількість ПЕТ – відходів, яку може містити цементно-піщана суміш без погіршення її фізико-механічних властивостей становить 10 %.

Отримані результати є базовими і будуть використані для подальших досліджень з встановлення граничних меж введення у бетонні суміші інших класів полімерних відходів з одночасним нанесенням на їх поверхню ПАР.

#### Література

1. <http://www.smitherspira.com/industry-market-reports/packaging/the-future-of-pouch-packaging-to-2021>

2. Армированные волокнами вяжущие композиционные материалы: Вклад полиамидных

ВОЛОКОН.// [www.trotuar.ru/forms/dobavki/fibra2.shtml](http://www.trotuar.ru/forms/dobavki/fibra2.shtml)

3. Nawy Edward G. (2008). Reinforced The composition: A Fundamental Approach. Sixth edition, Upper Saddle River (US): Prentice Hall.

4. Czarnecki L. (2003) Domieszki do betony. Mozliwosci i ograniczenia. Budownictwo, technologia, architektura, 3, 4-6.

5. Merkley J. D., Caidian Luo. Fiber cement composite materials using bleached cellulose fibers (2012). Patent number 8333836. Publication number 20110248421. Application number US 13/066,163.

6. Tanaka Yoshihiro, Hashimoto Osamu, Nishi Kazuhiko. Fiber reinforced cement based mixed material(2015). Patent number PCT/JP2012/079468. Publication number US9145337 B2. Application number US 14/359,071.

7. Патент № 110282МПК В29В 17/00, В03В 9/06. Спосіб переробки відходів пляшок поліетилентетрафталату (ПЕТФ)/О. С. Малишевська, О. Д. Мельник (UA). Бюл. №23, 10.12.2015.

8. EN 206-1 Concrete – Part 1: Specification, performance, production and conformity. June 2013.

9. BS EN 12390-5:2009. Testing hardened concrete Part 5: Flexural strength of test specimens. April 2009.

## **ОБҐРУНТУВАННЯ УМОВ ТЕПЛООБМІНУ ПРИ МОДЕЛЮВАННІ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМУ ҐРУНТУ У РАЙОНАХ РОЗРОБКИ ГАЗОВИХ РОДОВИЩ**

**Л. Я. Побережний, Д. В. Кухтар**

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,

**Abstract.** At the stage of transportation of gas containing condensate impurities, to places of complex preparation, there is a danger of formation of gas hydrates. High operating pressure in the pipeline and low temperature cause the formation of methane gas hydrates. The simulation of soil temperature in areas of gas deposits makes it possible to rationally use inhibitors of hydrate formation. The article substantiates the choice of a mathematical model for studying the temperature regime of soils. The results of the calculation of the temperature field of the upper layers of soil for the annual cycle are given.

Оновлена стратегія України у галузі паливно-енергетичного комплексу передбачає збільшення видобутку власного газу на території країни. Особлива увага зосереджена на пошуках резервів на родовищах, які тривалий час перебувають у розробці.

На етапі транспортування газу, що містить домішки конденсату, до місць комплексної підготовки є небезпека утворення газових гідратів. Утворення гідратних корків у трубопроводах перешкоджає ефективній експлуатації викидних ліній свердловин та може спричинити аварійну ситуацію.

Утворення газових гідратів метану відбувається за умов високого експлуатаційного тиску в трубопроводі та низької температури. Домішки азоту, сірководню та вуглекислого газу в природному газі дещо змінюють термобаричні параметри гідратоутворення. При цьому залишається необхідність визначення температурного режиму ґрунту на глибині залягання викидних ліній свердловин для оцінки потенційних ризиків утворення гідратів [1]. Моделювання температурного режиму ґрунту в районах газових родовищ дасть змогу раціонально використовувати інгібітори гідратоутворення. Це в свою чергу зменшить їхній токсичний вплив на навколишнє середовище.

На сьогоднішній день у літературі достатньо широко представлені роботи, які розглядають різні підходи до моделювання температури ґрунтового масиву. Їхньою метою є вирішення різноманітних прикладних задач на основі даних про температуру поверхневих