

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТА БЕТОН-ПОЛИМЕРНЫЕ ОТХОДЫ-TiO₂

Сокольникова С.Р.*, Пузатова А.В.

Балтийский федеральный университет им. И. Канта

*sokolsofy@mail.ru

Проведены исследования прочности при изгибе и сжатии бетона с замещением 20 % объема песка на отходы из ПВХ панелей, испытания проводились на седьмые сутки твердения образцов в режиме изменения влажности от 90–95 % до 50–55 %. Исследовано влияние добавки ПВА в количестве 10 % от массы цемента на полученный композит. Фотокатализатор TiO₂ был нанесен на поверхность формы для получения бетона с фотокаталитическими свойствами, а также защиты от УФ-излучения.

Ключевые слова: полимербетон, отходы ПВХ, пластиковые отходы, фотокаталитический бетон, фотокатализатор, ПВА.

DEVELOPMENT OF COMPOSITE CONCRETE-POLYMER WASTE-TiO₂

Sokolnikova S.R., Puzatova A.V.

I. Kant Baltic Federal University

Studies of the flexural and compressive strength of concrete with the substitution of 20 % of the volume of sand for waste from PVC panels have been carried out, the tests were carried out on the seventh day of hardening of the samples in the mode of humidity change from 90–95 % to 50–55 %. The effect of the PVAc additive in the amount of 10 % by weight of cement on the resulting composite was investigated. The TiO₂ photocatalyst was applied to the surface of the mold to produce concrete with photocatalytic properties, as well as UV protection.

Keywords: polymer concrete, PVC waste, plastic waste, photocatalytic concrete, photocatalyst, PVAc.

Введение

В последние десятилетия изготавливается колоссальное количество полимерных продуктов. Потребление подобных продуктов каждый год растет, но до сих пор существует большая проблема утилизации пластиковых отходов и связанное с этим загрязнение окружающей среды. Во многих странах методы утилизации не соблюдаются, и пластиковые отходы вывозятся на свалку [1].

Одним из доступных методов повторного использования различных видов полимерных отходов является добавление в бетон. Конструкции из бетона имеют длительный срок службы и в дальнейшем могут быть переработаны и заново использованы как наполнитель [2].

На сегодняшний день проведено множество исследований по использованию отходов ПВХ, ПЭТ, ПЭВП, ПП и ПЭ в бетоне [3–6]. Однако нет подробных работ о совместном использовании склеивающих компонентов, таких как поливинилацетат (ПВА) и пластиковых отходов. ПВА отличается низкой стоимостью, более того в бетоне возможно использование отходов ПВА, которые образуются при производстве лаков и красок на водной основе [3]. Также известно, что добавление ПВА может увеличить прочность бетона, морозостойкость, стойкость к истираемости, сцепление и ударное сопротивление [7]. Одним из главных преимуществ бетонов с добавлением ПВА является увеличение прочности при выдерживании в сухих условиях. Данный композит при подборе оптимальной концентрации полимера достигает максимальных прочностных показателей при твердении в течение 1–2 суток во влажной среде и последующем твердением в сухой среде с относительной влажностью 30–60 % [7], что является важным преимуществом на практике.

В качестве частичной замены натуральных наполнителей в бетоне могут быть использованы отходы ПВХ из-за их физико-химических свойств и доступности в связи с высокой сложностью переработки. Опасность этого полимера для окружающей среды также выше, чем других полимеров из-за наличия хлора в структуре [3]. В связи с этим существует серьезная потребность в повторном использова-

нии отходов ПВХ. В качестве заполнителей могут быть использованы дробленые ПВХ панели, трубы, листы, двери, оконные профили, мебель, упаковки и другие изделия.

В работе [8] 5, 15, 30 и 45 % песка по объему были замещены дроблеными трубами ПВХ. При увеличении содержания ПВХ было установлено снижение прочности при сжатии на 5–50 %, снижение усадки на 18–72 % и снижение проницаемости ионов хлора на 12–36 %. В исследовании [3] были использованы измельченные листы ПВХ, которыми замещали 5, 15, 30, 45, 65 и 85 % мелких и крупных заполнителей. При замещении 5 % крупного заполнителя было зафиксировано увеличение прочности при сжатии на 12 %, в остальных случаях наблюдалось снижение на 4–80 %. Подвижность смеси при замещении до 15 % заполнителей не снижалась. Также авторы отмечают увеличение стойкости к истираемости до двух раз при замещении крупного заполнителя.

Снижение прочности бетона при добавлении отходов ПВХ связывают в первую очередь с низкой прочностью сцепления между гранулами ПВХ и цементом, а также быстрым образованием трещин при нагрузке вокруг частиц ПВХ из-за несоответствия модулей упругости [8]. Влияние данных факторов на прочность бетона может быть уменьшено при добавлении ПВА. При этом важно подобрать подходящую концентрацию связующего компонента и условия твердения полимербетона, так как при твердении только во влажных условиях прочность полимербетона может значительно снизиться [7].

Для придания бетону очищающих свойств используется фотокатализатор диоксид титана (TiO₂). При воздействии солнечного или искусственного света TiO₂ обладает способностью разлагать опасные для человека экотоксиканты до более безопасных веществ [9]. Ранее авторами были проведены исследования по разработке метода нанесения фотокатализатора на поверхность бетона. Был использован метод нанесения TiO₂ на форму для изготовления бетона, порошок фотокатализатора наносился на предварительно обработанную машинным маслом металлическую форму, затем в нее погружалась смесь и подвергалась вибрационному воздействию. Эффективность метода была оценена с помощью измерения концентраций растворов органических загрязнителей пирена и антрацена при УФ-излучении в присутствии бетонов с добавлением TiO₂ в состав смеси и с TiO₂, нанесенным на форму. Установлено, что эффективность фотодеградаций последних увеличивается на 10 % по сравнению с методом использования TiO₂ в составе бетона. Метод нанесения фотокатализатора на форму может быть использован при изготовлении тротуарной плитки, фасадных и дорожных панелей.

Также, TiO₂ способен отражать и поглощать УФ-свет, тем самым защищая материал от фотодеградаций [9]. Данное свойство может значительно продлить срок службы полимербетона при использовании материала при активном воздействии солнечного света.

В настоящей работе были изготовлены образцы бетона с замещением 20 % по объему песка на измельченные отходы ПВХ панелей. В состав смеси был добавлен ПВА в количестве 10 % от массы цемента. Перед изготовлением образцов на металлические формы для бетона был нанесен TiO₂ для придания фотокаталитических и фотозащитных свойств бетону.

Целью настоящей работы является исследование подвижности полученных смесей, прочности при изгибе и сжатии, а также оценка влияния ПВА на композит бетон-полимерные отходы-TiO₂ в начальные сроки твердения.

Методика эксперимента

Материалы. Были использованы портландцемент ЦЕМ I 42,5Н (ООО «Петербургцемент», Россия), строительный песок по ГОСТ 8736-2014 и водопроводная вода.

Характеристика отходов ПВХ. Используемые в настоящей работе ПВХ отходы были получены из измельченных до размера 0,2–1,5 см панелей. На *рис. 1* и *2* представлены панели до и после измельчения.

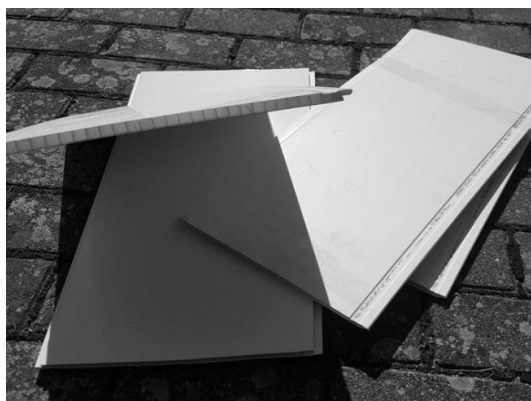


Рис. 1. Отходы из ПВХ панелей до измельчения

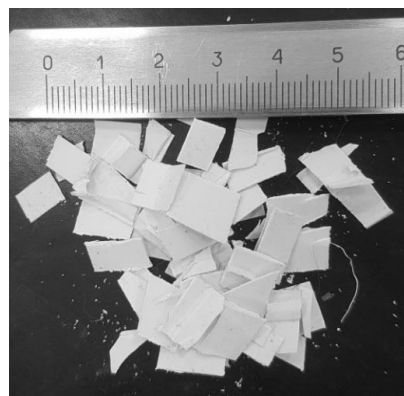


Рис. 2. Измельченные отходы ПВХ панелей

Характеристика ПВА. Был использован поливинилацетатный клей (Боларс, Эй-джи строймаркет, Россия) ТУ 2242-033-56852407-09.

Характеристика TiO₂. В настоящей работе был использован фотокатализатор TiO₂ (Промхим, Россия). Средний диаметр частиц составлял 21±5 мкм. Фотокатализатор был нанесен на поверхность металлической формы для изготовления бетона, предварительно обработанный машинным маслом. Расход TiO₂ составлял 40 г на 1 м².

Состав смеси и изготовление образцов. Использовались следующие соотношения: цемент/заполнитель=1/3, В/Ц=0,4 и ПВА/цемент=0,1. При этом отходы ПВХ заменяли 20 % песка по объему. Также при изготовлении образцов была учтена вода в составе ПВА. Компоненты смесей для изготовления трех образцов-балочек размерами 40×40×160 мм представлены в табл. 1.

Таблица 1

Компоненты смесей для изготовления трех образцов-балочек

Состав, г	Маркировка состава			
	Контрольный	ПВА	отх. ПВХ	ПВА-отх. ПВХ
Цемент	500	500	500	500
Песок	1500	1500	1200	1200
Вода	200	180	180	180
ПВА	–	50	–	50
отх.ПВХ	–	–	58	58

Отходы ПВХ до добавления в бетонную смесь были предварительно перемешаны с ПВА. Последовательность изготовления смеси ПВА-отх.ПВХ указана в табл. 2.

Таблица 2

Последовательность изготовления смеси ПВА-отх.ПВХ

№	Действие
1	Смешивание цемента с песком
2	Добавление воды в цементно-песчаную смесь и перемешивание
3	Смешивание отходов ПВХ с ПВА
4	Смешивание смесей, полученных в п. 2 и 3

При изготовлении образцов ПВА (без ПВХ) связующий компонент ПВА был добавлен в воду и тщательно перемешан.

Время виброуплотнения смеси составляло 2 мин с амплитудой вертикальных колебаний (0,35±0,03) мм и частотой 3000 в минуту.

Условия твердения. Первые двое суток твердение образцов происходило при температуре 20±2 °С и относительной влажности воздуха 90–95 %. Затем в течение 5 дней образцы были выдержаны при температуре 20±2 °С и относительной влажности 50–55 %.

Определение подвижности и прочности. Определение подвижности и прочности бетонных образцов проводилось в соответствии с ГОСТ 310.4-81. Измерение прочности при изгибе и сжатии проводилось на 7-ые сутки твердения бетонов с использованием испытательной машины ToniNorm (ToniTechnik, Германия).

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований подвижности смесей представлены на рис. 3. При замещении части песка отходами ПВХ происходит наибольшее снижение подвижности смеси, но при добавлении ПВА в отходы ПВХ происходит увеличение подвижности до минимального требуемого по ГОСТ 310.4-81 значения 106 мм. При этом стоит отметить снижение подвижности смеси при добавлении ПВА без ПВХ. Подобный эффект может быть связан с влиянием модификаторов, входящих в состав используемого в настоящем исследовании ПВА. В работе [7], напротив, авторы отмечают увеличение подвижности смеси при добавлении ПВА в количестве 10 и 20 % от массы цемента.

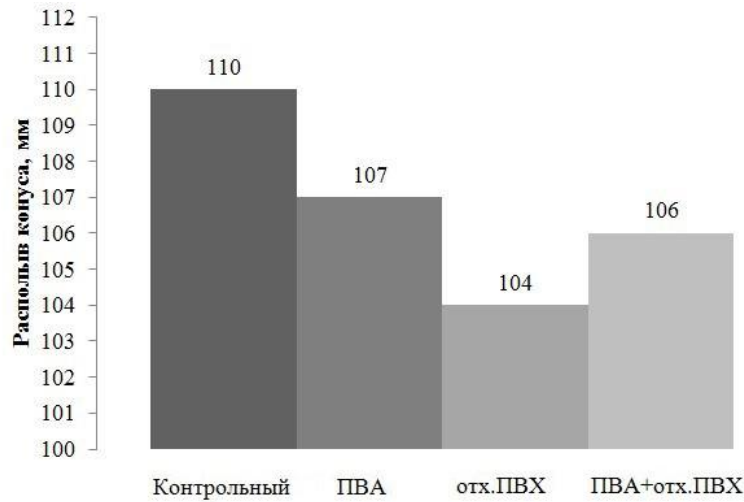


Рис. 3. Распływ конуса, мм

Измерения пределов прочности при изгибе представлены на *рис. 4*. Снижение прочности относительно контрольного образца не зафиксировано. Смеси с добавлением ПВА показали увеличение прочности на 8,3 и 6,3 % для образцов без отходов ПВХ и с отходами ПВХ соответственно.

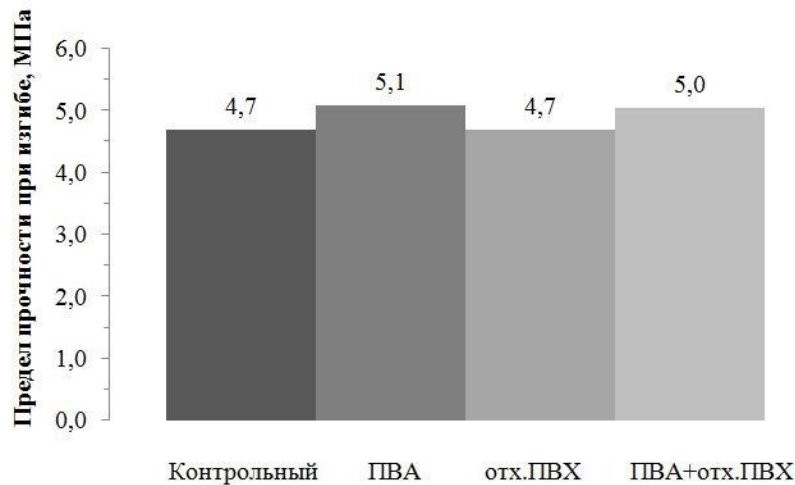


Рис. 4. Предел прочности при изгибе, МПа

Стоит отметить, что после испытания на изгиб образцы-балочки с добавлением ПВХ не распались на две части, так как пластинки отходов ПВХ сыграли роль армирующих компонентов (*рис. 5*). Для их разделения пришлось приложить дополнительное усилие около 100 Н.



Рис. 5. Неполное разрушение образцов с добавлением ПВХ

Поверхности разрушения образцов представлены на *рис. 6*. Отходы ПВХ, имеющие пластинчатую форму, были расположены параллельно продольной оси образца-балочки и большая часть пластинок

также параллельна горизонтальной плоскости образца. Подобная ориентация пластинок ПВХ может быть связана с вибрационным воздействием на образцы при их изготовлении. При этом отходы ПВХ имели достаточно равномерное распределение по сечению образца, несмотря на разность в плотности песка, цемента и ПВХ, расслоение смеси не произошло.



Рис. 6. Образцы после разрушения: слева две половинки – с отходами ПВХ, справа две половинки – с отходами ПВХ и добавлением ПВА

По исследованию поверхностей разрушенных образцов можно сделать вывод о недостаточной прочности сцепления отходов ПВХ и цемента, так как разрушения пластинок ПВХ не произошло, во всех образцах пластинки ПВХ были вырваны из бетона. Использование ПВА при данных условиях не привело к значительному увеличению сцепления между цементом и пластинками ПВХ, что может быть связано с недостаточным временем твердения полимера в сухих условиях и его недостаточной прочностью.

Результаты испытаний образцов при сжатии представлены на рис. 7. Зафиксировано снижение прочности для бетонов с добавлением отходов ПВХ на 21,7 %, а при добавлении в данную смесь ПВА прочность при сжатии снизилась на 34,6 % относительно прочности контрольного образца. Согласно методике ГОСТ 310.4-81 при испытании на сжатие, образцы-половинки балочек устанавливаются в пресс так, чтобы их горизонтальная плоскость (которая была горизонтальной при их изготовлении) была расположена вертикально при испытании на сжатие.

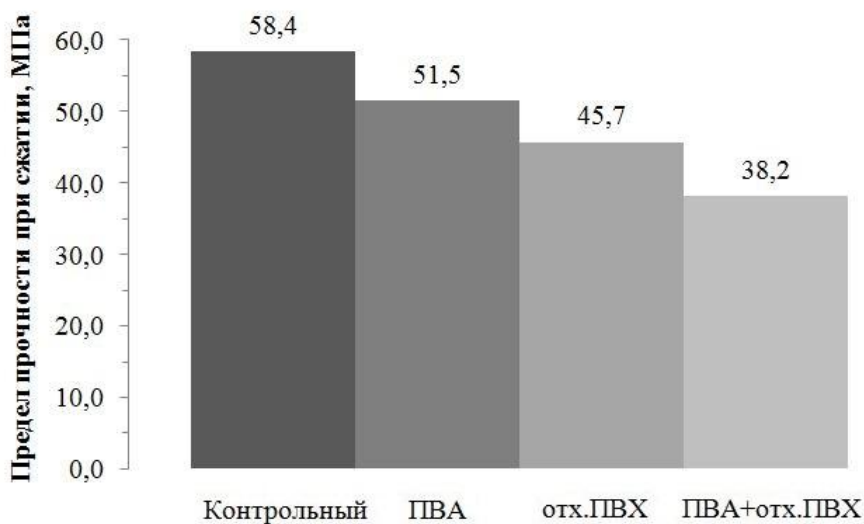


Рис. 7. Пределы прочности при сжатии

Как видно из рис. 8, большая часть пластинок ПВХ в составе бетона была также расположена вертикально, что создало большие концентрации напряжений в местах соединения краев ПВХ пластинок и цемента. Также стоит принять во внимание низкое сцепление пластинок ПВХ и цемента.



Рис. 8. Фотография сечения образца. Схема расположения отходов ПВХ в образце при испытании на сжатие

Добавление связующего компонента ПВА привело к снижению прочности при сжатии на 11,8 % на седьмые сутки твердения образцов. Известно [7], что ПВА заполняет пустоты между частицами цемента и образует непрерывную фазу вокруг некоторых отдельных или групп частиц цемента. В настоящей работе нельзя не учитывать тот факт, что в течение 5 дней твердения при относительной влажности 50–55 % ПВА в составе бетона мог не полностью затвердеть. Также авторы [7] отмечают, что полимер не заполняет поры, образующиеся в результате воздухововлечения из-за добавления ПВА в состав смеси. Избыточная пористость также оказывает влияние на прочность бетона.

Выводы

В настоящей работе были проведены исследования фотокаталитического бетона с замещением 20 % объема песка отходами ПВХ и влияния связующего компонента ПВА на изготовленный композит.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Смесь с добавлением отходов ПВХ обладала меньшей подвижностью, расплыв конуса составлял 104 мм. При этом добавление ПВА позволило сделать смесь с отходами ПВХ более подвижной, расплыв конуса увеличился до 106 мм.

2. Установлено, что на 7-ые сутки твердения, из которых 2 дня при влажности воздуха 90–95 % и 5 дней при влажности 50–55 %, прочность при изгибе бетонов с отходами ПВХ не снижается. При этом добавление ПВА позволяет увеличить прочность композита при изгибе на 6,3 %.

3. Прочность при сжатии при аналогичных условиях твердения образцов с отходами ПВХ снижается на 21,7 %. Прочность при сжатии композита с отходами ПВХ снижается при добавлении ПВА на 34,6 %.

4. Частицы ПВХ были достаточно равномерно распределены по сечениям образцов-балочек. Примечательно, что большая часть пластинок ПВХ была параллельна горизонтальной плоскости образца, что может быть результатом вибрационного воздействия при его изготовлении.

Данная работа будет продолжена в области исследования прочности композитов при расположении образцов таким образом, чтобы плоскости пластинок ПВХ были перпендикулярны воздействию нагрузки. Также будет рассмотрен вопрос увеличения процента замещения отходов ПВХ.

При этом необходимо определить оптимальные условия твердения образцов с добавлением связующего компонента ПВА, с учетом того, что на практике представляется актуальным достижение достаточной прочности бетона в начальные сроки твердения при влажности воздуха 40–70 %.

Библиография

1. Sadat-Shojai M., Bakhshandeh G. Recycling of PVC wastes // Polymer Degradation and Stability. 2011. V. 96, N 4. P. 404–415.
2. Craciun V. Effect of Mixing Method and Polyvinyl Acetate Addition on the Mechanical Properties of Concretes with Recycled Concrete Aggregates // Revista de Chimie. 2017. V. 68, N 7. P. 1528–1531.

3. Mohammed A.A., Mohammed I.I., Mohammed S.A. Some properties of concrete with plastic aggregate derived from shredded PVC sheets // *Construction and Building Materials*. 2019. V. 201. P. 232–245.
4. Gu L., Ozbakkaloglu T. Use of recycled plastics in concrete: A critical review // *Waste Management*. 2016. V. 51. P. 19–42.
5. Sharma R., Bansal P.P. Use of different forms of waste plastic in concrete – a review // *Journal of Cleaner Production*. 2016. V. 112. P. 473–482.
6. Alfahdawi I., Osman S., Hamid R., Al-Hadithi A. Utilizing waste plastic polypropylene and polyethylene terephthalate as alternative aggregates to produce lightweight concrete: A review // *Journal of Engineering Science and Technology*. 2016. V. 11. P. 116–1173.
7. Geist J.M., Amagna S.V., Mellor B.B. Improved Portland Cement Mortars with Polyvinyl Acetate Emulsions // *Industrial & Engineering Chemistry*. 1953. V. 45, N 4. P. 759–767.
8. Kou S.C., Lee C.S., Poon W.L. Properties of lightweight aggregate concrete prepared with PVC granules derived from scraped PVC pipes // *Waste Management*. 2009. V. 29, N 2. P. 621–628.
9. Lee B.Y., Jayapalan A.R., Kurtis K.E. Effects of nano-TiO₂ on properties of cement-based materials // *Magazine of Concrete Research*. 2013. V. 65, N 21. P. 1293–1302.