

ПОВЕРХНЕВА ОБРОБКА ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ ВІНІЛСИЛІКАТОМ НАТРІЮ

Органосилікати лужних металів (ГКЖ-10, ГКЖ-11) широко відомі в будівництві у якості гідрофобізуючих розчинів для надання водовідштовхуючих властивостей поверхням пористих силікатних матеріалів [1]. Їх застосування на відповідальних будівельних конструкціях та деталях стримується довготривалим процесом закріплення кремнійорганічних сполук у цементному камені. В перші тижні експлуатації органосилікати вимиваються водою із поверхонь імпрегнованих матеріалів [2]. Одним із шляхів розв'язання цієї проблеми є введення у молекулу органосилікату додаткової хімічноактивної групи та її активація у процесі просочення, для закріплення гідрофобізатора на поверхні пор, мікротріщин та капілярів.

Нами, у якості поверхневого просочення, був досліджений водний розчин вінілсилікату натрію (ВСН), що містить достатньо активну винільну групу.

Метою роботи була оцінка впливу розчину ВСН на властивості цементного каменю в умовах поверхневого просочення, з наступним опроміненням прискореними електронами для ініціювання процесу полімеризації вінілсилікату в поровому просторі цементного каменю.

Лабораторні зразки у вигляді циліндрів висотою та діаметром рівними 22 мм виготовляли з цементного тіста нормальної густини В/Ц 0,27 з портландцементу марки 500 тип I виробництва Криворізького цементного заводу, та витримували не менше 28 дб у камері природного твердіння. В якості модифікуючої добавки використовували 50%-вий водноспиртовий розчин вінілсилікату натрію виробництва ДПО «Кремніполімер» м. Запоріжжя. Для поверхневого просочення виготовляли водні розчини ВСН з концентрацією, % мас.: 0,1; 0,25; 0,5 і 1,0. Перед просоченням цементні зразки висушували до постійної ваги при 105°C та занурювали у відповідний розчин на добу, після чого їх сушили і повторно просочували. Перед опроміненням для видалення капілярної вологи зразки висушували.

Дослідні зразки цементного каменю опромінювали на прискорювачі електронів ІЯД НАНУ [3] при енергії 4...5 Мев, щільність струму 200...300 мА/см², в діапазоні доз 10...50 кГр.

Ваговий контроль імпрегнованих цементних зразків (не менше 18 штук на розчин однієї концентрації) свідчить про лінійне збільшення їх маси в залежності від концентрації просочення (рис. 1). Обробка цементних зразків 0,1% розчином ВСН за описаною вище методикою забезпечує їм приріст у масі в розмірі 0,47% мас., а обробка 1,0%-вим розчином дозволяє ввести у цементний камінь приблизно 1,02% - мас. ВСН. Отримані результати дозволяють порівняти ефективність поверхневого просочення цементу з даними за його об'ємною модифікацією (0,5 і 1,0% - мас.) [4].

В процесі просочення молекули ВСН проникають у капіляри та мікротріщини цементного каменю та закріплюються на їх поверхні в результаті іонного обміну та видалення розчинника. Є думка [1], що в іонному обміні беруть участь іони натрію, що входять до складу органосилікату та Ca²⁺ – з продуктів розчинення цементного каменю.

В результаті опромінення малою дозою (10 кГр) зразків просочених ВСН та зразків порівняння, що оброблені розчином метилсиліконоляту натрію (МСН) рівною концентрацією встановлено, що ефект їх дії практично ідентичний. Так, при збільшенні концентрації імпрегнуючого розчину

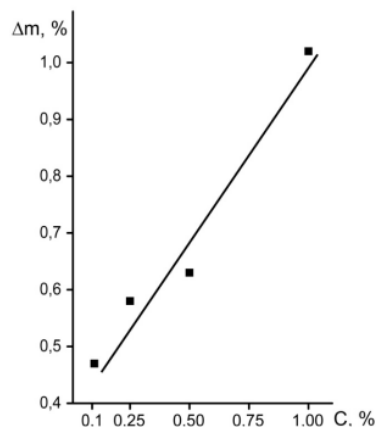


Рис. 1. Збільшення маси зразків (Δm) в залежності від концентрації (C) імпрегнуючого розчину ВСН

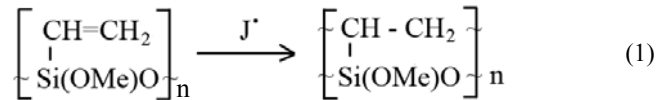
зростає на 4,0% (рис. 2, залежність 1). Аналогічний результат у межах похибки досліду спостерігається при дії розчину МСН. Слід припустити, що у результаті просочення молекули силіконатів (ВСН, МСН) заповнюють дефекти (мікротріщини) цементного каменю і тим самим, у певному ступені, збільшують його щільність та міцність.

З літератури [4] відомо, що при об'ємній модифікації цементного каменю МСН у кількості 0,5 міцність зразків збільшується на 10–12 %. Цей факт свідчить, що при нормальних умовах твердіння об'ємне введення МСН у цементне тісто та його участь у формуванні коагуляційно-кристалічних структур чинить більш суттєвий вплив на міцнісні характеристики зразків, ніж поверхнева обробка.

Подальше збільшення дози опромінення призводить до суттєвого зростання міцності просочених ВСН зразків, на відміну від МСН. Дія іонізуючого опромінення викликає полімеризацію винільних груп, що входять у молекули силіконатів адсорбованих на поверхні мінералів цементного каменю. Відомо [2], що адсорбуючись у капілярах і порах кремнійорганічні молекули орієнтуються до мінералу іонною групою (силіконатною – SiONa), а у навколишній простір – алкільними радикалами (Si-R), власне це явище і викликає гідрофобізацію поверхні.

Адорбція і орієнтування молекул силіконату на поверхні цементного каменю утворює додаткові сприятливі умови для протікання процесу полімеризації у плівці у твердій фазі.

В якості ініціюючих часток, що викликають полімеризацію, можуть виступати радикали іонізованої води ($H\cdot$, $OH\cdot$), або молекул мономеру ($ВСН\cdot$):



де: Me = Na⁺; CaOH⁺; Ca²⁺

Відомо [5], що процеси полімеризації призводять до зміцнення полімерних плівок і, як результат, при цьому зміцнюється модифікований цементний камінь (рис. 2). Причому міцність його тим вище, чим більша концентрація імпрегнуючого розчину. Просочення цементного каменю 1%-вим розчином ВСН та опромінення D = 25...50 кГр підвищує його міцність на 16–20 % порівняно з контрольним зразком.

Загальною закономірністю є контрольна міцності зразків, що містять рівну кількість ВСН із збільшенням дози опромінення. Відхилення залежності 3 (рис. 2) від прямолінійного характеру, вірогідно, може бути пояснено ініціюванням деструктивних процесів. При збільшенні дози опромінення для силіксанів характерне розщеплення силіксанових зв'язків основного ланцюга макромолекул [6], що може призвести до певної втрати міцносних властивостей полімерних плівок на поверхні цементного каменю.

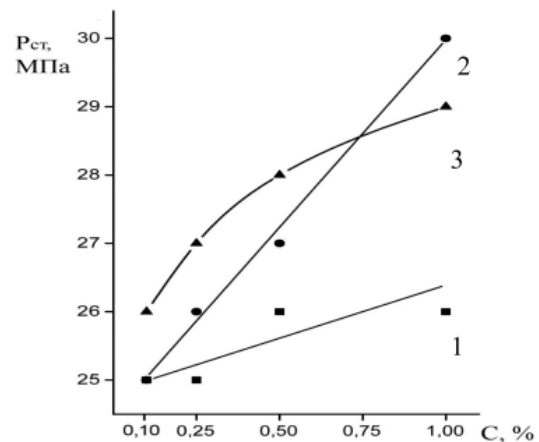


Рис. 2. Залежність $P_{ст}$ цементних зразків від концентрації поверхневого просочення розчином ВСН, після опромінення, кГр: 1 – 10; 2 – 25; 3 – 50

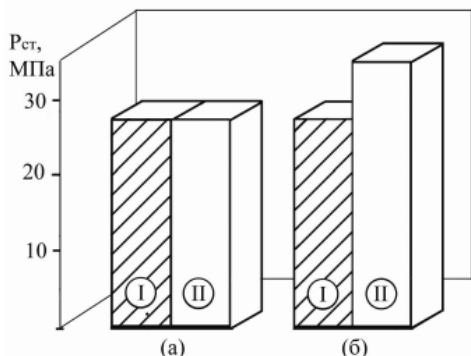


Рис. 3. Міцність цементних зразків ($P_{ст}$) після поверхневого просочення 5%-вими розчинами МСН (I) та ВСН (II) до опромінення (а) і після опромінення (б) дозою в 50 кГр

тного каменю. Характер залежності Δ (рис. 2) свідчить про переважання зміцнюючого ефекту при концентрації просочення 0,1...0,5% - мас. та конкуруванні процесу «зшивки-деструкції» при збільшенні дозування ВСН до 1,0% мас.

Зміцнююча дія поверхневого просочення, що містить МСН у межах концентрації 0,1...1,0% мас., не залежить від дози опромінення, на відміну від ВСН. З гістограми (рис. 3) видно, що зразки імпрегновані 5%-вими розчинами МСН (Ia) та ВСН (IIa) мають рівну міцність 27 МПа при стиску, котра на 8% вище, ніж у контрольних зразків (25 МПа). Опромінення їх прискореними електронами з дозою у 50 кГр практично не впливає на міцність зразків з МСН (Iб) та підвищує міцнісні показники з ВСН (IIб) на 37%. Отримані результати однозначно свідчать про протікання хімічних перетворень у зразку (IIб) при опроміненні.

Водопоглинання цементного каменю для контрольних зразків складало $W = 17,98\%$. Обробка зразків 0,1%-вим водним розчином ВСН призводить до зниження водопоглинання у 2,1 рази до 8,4% (рис. 4). Подальше збільшення концентрації просочення у 10 разів (до 1%) викликає незначне падіння водопоглинання до 6,2%. Таке різке падіння показника W при обробці зразків 0,1%-вим розчином ВСН, вочевидь, пояснюється тим, що у багатьох роботах [1, 2, 4] гідрофобізація розглядається як явище утворення на поверхні капілярів орієнтованого мономолекулярного шару біфільних сполучень. Подальше збільшення концентрації гідрофобізатору може викликати додаткове ущільнення гідрофобної плівки на поверхні, а при перевищенні декотрих критичних концентрацій може відбутися переорієнтація верхнього шару біфільних молекул, що викликає втрату гідрофобних властивостей матеріалу. Це явище назване акад. Пашенко О. як процес «перемаслювання» [1].

Опромінення імпрегнованих зразків (рис. 4), вірогідно, викликає додаткове впорядкування молекул у плівці, наслідком чого є підвищення їх водовідштовхуючих властивостей.

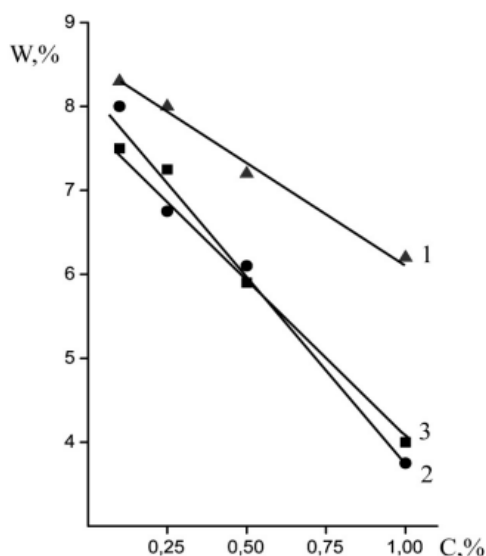


Рис. 4. Залежність водопоглинання (W) цементного каменю від концентрації ВСН (C) у просоченні та дози опромінення, кГр: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 50

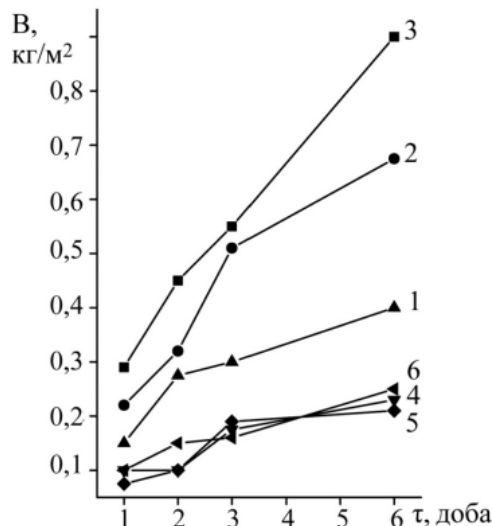


Рис. 5. Циклічне капілярне водопоглинання (V) опроміненних $D = 50$ кГр зразків цементного каменю просочених МСН (1–3) та ВСН (4–6), після першого водонасичення (1 і 4), другого водонасичення (2 і 5) та третього (3 і 6)

Цікава закономірність спостерігається при дослідженні циклічного капілярного водопоглинання імпрегнованих зразків (рис. 5), котре визначали за кількістю води, поглиненої одиницею поверхні зразка протягом певного часу, при зануренні основи цементного циліндра на 1 мм у воду.

Після кожного водонасичення і проміжного висушування зразки, що просочені розчином МСН (1–3) та опромінені $D = 50$ кГр суттєво збільшують свою масу. Даний факт може бути пояснений тим, що молекули МСН слабо закріплені на поверхні цементного каменю і розчиняються у капілярній волозі та піддаються хроматографічному вимиванню. Візуально це прослідковується по утворенню білого сольового нальоту у верхній частині зразків у площині, куди максимально досягає фронт рідини.

Це явище не характерне для зразків просочених розчином ВСН (рис. 5, залежність 4–6), що ще раз свідчить про протікання хімічної взаємодії у цементному камені під дією опромінення та пов'язане з закріпленням силікатів в об'ємі матеріалу.

Висновки

- В результаті проведеної роботи здійснена оцінка впливу розчину вінілсилікату натрію на властивості цементного каменю в умовах поверхневого просочення, з наступним опроміненням прискореними електронами.
- Встановлено, що ефективно зниження водопоглинання цементу забезпечується 0,1%-вим розчином ВСН при мінімальній дозі опромінення $D = 10$ кГр.
- Підвищення міцнісних властивостей цементного каменю забезпечується застосуванням розчинів ВСН концентрацією 1...5 % та опроміненням дозою 25...50 кГр.

ЛІТЕРАТУРА

- Пашенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко Л.А., Круглицкая В.Я., Ласская Е.А. Гидрофобизация. – К.: Полиграфкнига, 1973. – 240 с.
- Батраков В.Г. Повышение долговечности бетона добавками кремнийорганических полимеров. – М.: Госстрой, 1968. – 136 с.
- Радиационная установка с ускорителем электронов ИЯИ НАН Украины / В.И. Сахно, И.В. Вишневский, А.Г. Зелинский и др. // Атомная энергетика. – 2003. – Т.94. – № 2. – С. 163–166.
- Ершова С.Г. Гидрофобная защита плотных цементных и керамических материалов растворимыми кремнийорганическими соединениями // Изв. вузов. Строительство. – 2004. – № 8. – С. 65–70.
- Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь / Под ред. М.Г. Воронкова. – Новосибирск: Наука, 1976. – 386 с.
- Palsule A.S., Clarson S.J., Widenhouse C.W. Gamma irradiation of silicones/Inorg. Organomet. Polym. – 2008. – № 1. – P. 207–221.