

УДК 620.193:624.92

Колесник Д.Ю., канд.техн.наук, КНУБА,

Файнлейб О.М., доктор хім.наук, Інститут хімії високомолекулярних сполук АН України,

Сахно В.І., доктор ф.-м. наук, Інститут ядерних досліджень АН України, м. КИЇВ

## МОДИФІКАЦІЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ ВІНІЛСИЛІКОНАТОМ НАТРІЮ

Органосилікони лужних металів є яскраво вираженими поверхнево-активними речовинами [1]. Відомо, що вони є багатоцільовими добавками до бетону [2,3]. Так, метилсилікат натрію (МСН) – торгівельна марка ГКЖ-11 адсорбуючись на частках клінкеру знижує величину міжагрегатного тертя і сприяє підвищенню тягучості цементного тіста. Його пластифікуюча дія обумовлена залученням повітря по поверхні контакту із заповнювачем. Підвищення довговічності і, в першу чергу, морозостійкості модифікованого бетону пояснюється утворенням дрібнопористої структури цементного каменю і мозаїчною гідрофобізацією внутрішньої поверхні пор та капілярів.

При взаємодії цементу з водою паралельно відбуваються процеси коагуляційного та кристалізаційного структуроутворення. Батраков В.Г. з співр. [3] дослідили вплив добавок кремнійорганічних сполук, в тому числі і органосилікатів натрію, на процес гідратації портландцементу та мінералів цементного клінкеру. За їх спостереженнями, органосилікат адсорбується цементними частками і утворює на їх поверхні колоїдні плівки, завдяки яким усувається злипання цементних часток та структуровання цементного тіста переходить з флокульованого процесу у пептизований. Однак, в процесі гідратації зерен цементу при подальшому розвитку пептизації уся введена добавка адсорбційно зв'язується і припиняє чинити вплив на подальший процес твердіння.

Аналіз даних кінетики наростання пластичної міцності свідчить, що в перші години зачинення цементного тіста з МСН утворюються коагуляційні структури. При малих дозуваннях (0,2...0,5%) МСН подовжує індукційний період існування коагуляційної структури. Перевищення вказаної концентрації МСН викликає інтенсивне наростання пластичної міцності. Це свідчить про переважання механізму пептизації, що виражається у підвищенні міцності коагуляційної структури і сприяє утворенню системи, що швидко коагулюється.

Кремнійорганічні сполуки енергійно адсорбуються поверхнею цементних зерен, що гідратуються. Ця обставина повинна, з одного боку сприяти підвищенню міцності розчинів і бетонів завдяки пластифікації сумішей, зниженню В/Ц та кращому ущільненню. З іншого боку, утворення адсорбційних плівок кремнійорганічних сполук на зернах цементу уповільнює процеси гідратації та, як наслідок, знижує міцність матеріалів.

Із збільшенням дозування МСН понад оптимальні значення міцність бетонів зменшується пропорційно кількості введеної кремнійорганічної сполуки та залишається нижче, ніж у бетонів без добавок навіть у пізні строки тверднення [3]. В той самий час, введення метилсилікату натрію збільшує стійкість бетонів в умовах періодичного зволоження у розчинах солей та висушування, капілярного всмоктування та випаровування, а також постійного впливу сольових розчинів. Причому ці властивості прямо пропорційно залежать від вмісту МСН [4].

Нами було припущено, що вінілсилікат натрію (ВСН) буде модифікувати цементний розчин аналогічно МСН. Однак наявність в молекулі ВСН вінільної групи дозволить викликати її полімеризацію в цементному камені, що повинно призвести до його ущільнення і покращення фізико-механічних та фізико-хімічних властивостей матеріалів.

Метою роботи є дослідження впливу розчину ВСН на властивості цементного каменю в умовах нормального тверднення, з наступним опроміненням прискореними електронами для ініціювання процесу полімеризації вінілсилікату «in situ».

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, та витримували не менше 28 діб в приміщенні.

В якості модифікуючої добавки використовували 50%-вий водно-спиртовий розчин вінілсилікату натрію виробництва ДПО «Кремнійполімер» м. Запоріжжя. Задану кількість ВСН вводили у воду зачинення, підтримуючи постійним В/Ц.

Дослідні зразки цементного каменю опромінювали на прискорювачі електронів ІЯД НАНУ [5] при енергії 4...5 Мев, щільності струму 200...300 мА/см<sup>2</sup>, в діапазоні доз 10...50 кГр.

Відомо, що адсорбуючись на поверхні кристалів, що ростуть, органосилікати викликають зміну їх форми. Так, Ребиндер з співр. [6] спостерігали вибірково адсорбцію кремнійорганічних добавок на гранях кристалів, що уповільнювало зростання кристалів в одному напрямку за рахунок підсиленого росту в іншому.

В плівках, що утворюються на кристалах молекули органосилікату орієнтовані у зовнішній простір алкільними радикалами, що надає поверхні гідрофобні властивості [1]. В той же час, широко відомо [7], що плівки з полісилоксанів макромолекули яких обрамлені алкільними радикалами мають слабку когезійну міцність. Наявність адсорбційних шарів на частках цементного каменю повинна перешкоджати виникненню міжкристалічних зв'язків, що неминуче відобразиться на фізико-механічних показниках.

Ми припустили, що наявність вінільних груп у зовнішньому орієнтованому адсорбованому шарі з органосилікату, у випадку ініціювання полімеризації молекул, викликає утворення міцних хімічних зв'язків між окремими конгломератами. Вказана взаємодія повинна призводити до утворення трьохмірних зшитих полімерних структур.

Випробування зразків проводили за ГОСТ 27677-88, ГОСТ 25881-83, ГОСТ 10180-90. Вихідні контрольні лабораторні зразки цементного каменю мали межу міцності при стиску 25 МПа.

З рис. 1 видно, що введення малих добавок МСН (крива 1) та ВСН (крива 2) у воду зачинення цементу призводить у підсумку до підвищення  $R_{ст}$  зразків на 16-20%, причому добавки метил- і вінілсилікату натрію діють практично ідентично. Так, збільшення дозування силіконолатів призводить до падіння міцності зразків: при  $[C] = 0,3\%$  – мас.  $R_{ст}$  модифікованих зразків досягає величини контрольних зразків, а при  $[C] = 0,5\%$  – мас. нижче за неї на 8-12%. Подальше збільшення концентрації добавок до 1% призводить до деякого зміцнення зразків. Отримані експериментальні результати добре узгоджуються з літературними даними [3,4].

При опроміненні зразків цементного каменю модифікованого ВСН (рис. 1, криві 2-5) загальний характер концентраційної залежності міцносних властивостей залишається незмінним. При цьому навіть незначні дози опромінення ( $D = 10$  кГр) призводять до під-

вищення міцності модифікованих зразків.

При концентрації ВСН 0,1% – мас і  $D = 25 \dots 50$  кГр вдається отримати зразки з міцністю у 1,44-1,56 рази вище, ніж у контрольних. Цей факт може бути пояснений лише енергетичним ініціюванням твердіння вінілсиліконату у масі цементного каменю.

При впливі прискорених електронів на модифікований цементний камінь відбувається ініціювання полімеризації вінільних груп силіконату. Причому вона може протікати в молекулах як у плівці по поверхні одного кристалу, так і між молекулами утворюючими плівки адсорбовані на окремих кристалах.

Деякоре падіння міцності при СВСН = 1% та  $D = 50$  кГр може бути пов'язане з паралельно протікаючими деструктивними процесами, що викликаються в полімерах підвищеними дозами опромінення [8].

На відміну від зразків, що містять ВСН опромінення цементного каменю з МСН у інтервалі доз  $D = 10 \dots 50$  кГр не призводить до збільшення міцносних характеристик.

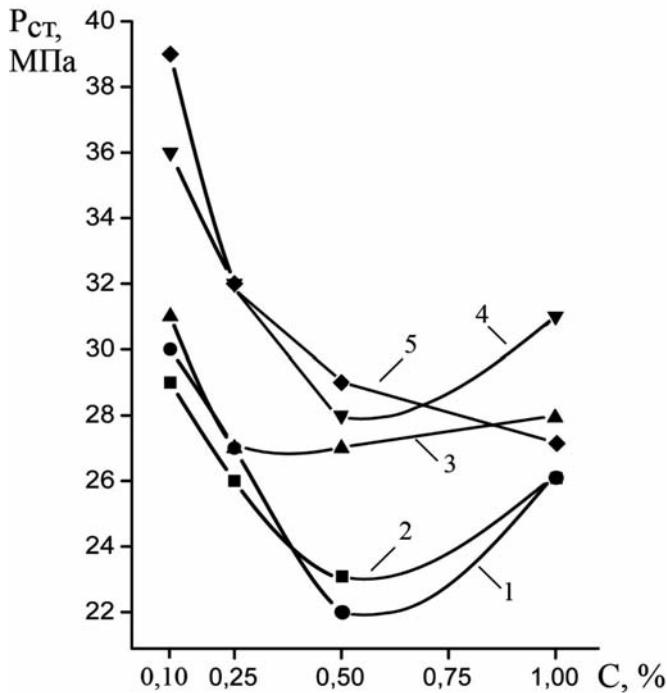


Рис. 1 Залежність межі міцності на стиск ( $P_{ст}$ ) цементних зразків від концентрації модифікуючої добавки: МСН (1) та ВСН (2-5), при дозі опромінення, кГр: 1-0; 2-0; 3-10; 4-25; 5-50

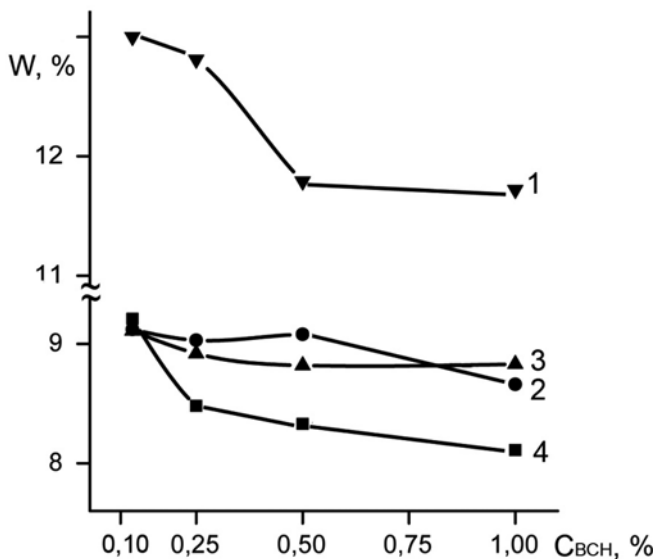


Рис. 2. Концентраційна залежність водопоглинання модифікованого ВСН цементного каменю – 1, та після його опромінення, кГр: 2-0; 3-25; 4-50

Модифікація цементного каменю органосиліконолята знижує його гігроскопічні властивості. Так, природна (рівноважна) вологість вихідних цементних зразків при зберіганні у приміщенні складала 3,75%, яка була визначена ваговим методом після 24 год сушки у шафі при 105 °С. В аналогічних умовах вологість цементних зразків, що містять 0,25% ВСН була менше ніж у контрольних і складала 2,61%. Збільшення концентрації ВСН в 4 рази (до 1% – мас.) несуттєво знижує рівноважну вологість до 2,43%. В аналогічних умовах зразок цементного каменю об'ємно модифікований МСН у кількості 0,25% – мас. мав природну вологість 2,59%.

З рис. 2 (залежність 1) видно, що збільшення концентрації ВСН у цементному камені призводить до падіння водопоглинання, при цьому контрольний зразок характеризувався  $W = 17,98\%$ . Опромінені незначною дозою ( $D = 10 \dots 25$  кГр) цементні зразки модифіковані 0,1% – мас. ВСН знижують водопоглинання порівняно з контрольним у 1,93 рази.

Очевидно, що полімеризаційний процес викликає додаткову орієнтацію алкільних (гідрофобних) частин макромолекул вінілсиліконолята у плівках на поверхні кристалів. Це припущення підтверджується тим, що зразки цементного каменю модифіковані МСН (0, 25% – мас.) не змінюють вихідного водопоглинання ( $W = 15,06$ ) при впливі опромінення у вивчених дозах. Водопоглинання неопромінені цементних зразків, що містять рівну кількість ( $C = 0,25\%$  – мас.) ВСН на 17,6% нижче, ніж модифікованих МСН, це явище, вірогідно, може бути пояснене більш довгим алкільним радикалом у ВСН.

Після трьох циклів «замочування/висушування» водопоглинання модифікованих цементних зразків зберігає свої значення як у контрольних, так і в опроміненіх зразків. Той факт, що МСН і ВСН не вимиваються з об'ємно модифікованого цементного каменю, свідчить про те, що добавки знаходяться всередині кристалітичних утворень та малодоступні для гідратації.

Таким чином, результати проведених досліджень дозволяють зробити висновки, що у випадку необхідності отримання цементних матеріалів з максимальною міцністю слід використовувати добавку ВСН у межах 0,1% – мас. та опромінення дозою 25...50 кГр. У тому випадку, якщо необхідно отримати бетон з низьким водопоглинанням (максимальної хімічної стійкості), з достатньо доброю міцністю слід застосовувати дозування ВСН = 0,5...1,0% – мас. з дозою опромінення 10...25 кГр.

Література:

1. Пашенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко Л.А., Круглицкая В.Я., Ласская Е.А. Гидрофобизация. – К.: Полиграфкнига, 1973. – 240 с.
2. ДБН В.2.7-64-97. Правила застосування хімічних добавок у бетонах і будівельних розчинах. – К.: Держбуд України, 1999. – 60 с.
3. Батраков В.Г. Повышение долговечности бетона добавками кремнийорганических полимеров. – М.: Госстрой, 1968. – 136 с.
4. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. – М.: Химия. – 1975. – 296 с.
5. Радиационная установка с ускорителем электронов ИЯИ НАН Украины / В.И. Сахно, И.В. Вишневикий, А.Г. Зелинский и др. // Атомная энергетика. – 2003. – Т.94. – №2. – С. 163 – 166.
6. Шехтер А.Б., Серб-Сербина Н.П., Ребиндер П.А. Электронно-микроскопическое исследование влияния поверхностно-активной добавки на кристаллизацию гидратов минералов цементного клинкера // ДАН СССР. – 1953. – Т. 89. – №1. – С.
7. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь/ Под ред. М.Г. Воронкова. – Новосибирск: Наука, 1976. – 386 с.
8. Palsule A.S., Clarson S.J., Widenhouse C.W. Gamma irradiation of silicones/Inorg. Organomet. Polym. – 2008. – №1. – P. 207 – 221.