

## НЕГРАНИЧНІ СИЛІКОНИ ПРИ САНАЦІЇ БЕТОНУ

Одним зі шляхів підвищення довговічності бетонних конструкцій є їх поверхневе просочення гідроізолюючими матеріалами, в тому числі органосилоксанами [1]. До їх недоліків слід віднести: високу в'язкість, малу глибину проникнення в бетон, стираність захисних шарів при абразивних умовах експлуатації споруд.

Нами вивчений процес поверхневої модифікації бетону низьков'язким мономером – вінілгептаметилциклотетрасилоксаном (ВЦС) з незначною кількістю зшиваючого неграничного силікону з наступним їх твердінням під дією прискорених електронів.

Для вибору зшиваючого неграничного силікону нами була оцінена гель-фракція опромінених у склі при дозі 100 кГр сумішей ВЦС з діалілдиметилсиланом (ДАДМС), тетраалілсиланом і 1,3-біс(дивініл)тетраметилдисилоксаном (табл. 1). Як виявилось, з вивченого ряду в аналогічних умовах ДАДМС утворює з ВЦС зшитий полімер з максимальною величиною гель-фракції (62,22 %). Ця обставина дозволила обрати ДАДМС в якості зшивача агента в подальших дослідженнях.

Гель фракцію визначали із застосуванням апарату Сокслетта, при кипінні в о-ксилолі протягом 16 годин.

Твердіння мономерів в склі (модельні умови) і масі цементного каменю проводили опроміненням на прискорювачі електронів [2] при наступних параметрах: енергія прискорених електронів 4...5 Мев, щільність струму електронів 200...400 мА/см<sup>2</sup>, діапазон доз 25...300 кГр.

Модифікуючу здатність дослідних сумішей оцінювали на зразках цементного каменю. Для цього з цементного тіста нормальної густини В/Ц 0,27 з портландцементу марки 500 тип І виготовляли циліндри висотою та діаметром рівними 22 мм, їх витримку проводили в умовах лабораторії. У віці 28 діб цементні зразки висушували при температурі 105 °С до постійної маси і занурювали в дослідні рідини на 24 години.

Випробування зразків проводили за ГОСТ 27677-88, ГОСТ 25881-83, ГОСТ 10180-90.

На спектрографі Tensor-37 фірми Bruker були отримані ІЧ спектри вихідних сполук та їх композицій після впливу різних доз прискорених електронів.

Таблиця 1

### Величина гель-фракції опромінених зразків D = 100 кГр

Речовина	Вміст дієну в суміші, %	Гель-фракція, %
Діалілдиметилсилан (ДАДМС)	2	62,22
Тetraалілсилан	2	35,27
1,3-біс(дивініл)тетраметилдисилоксан	2	27,84

В ІЧ спектрі ВЦС реєструється вінільна група за валентними ( $\nu$ ) та деформаційними ( $\delta$ ) коливаннями, см<sup>-1</sup>:  $\nu$  =C-H (3056, 3018) і  $\delta$  (1598, 1408, 960);  $\nu$  C-H (2964, 2907) і  $\delta$  C-H (1493, 1450). Добре прослідковується силоксановий зв'язок по валентних коливаннях з максимумом при 1076 см<sup>-1</sup> і диметилсилільна група, см<sup>-1</sup>: 1262 і 809. Віднесення смуг поглинання зроблено на підставі [3, 4].

ІЧ спектр ДАДМС характеризується смугами поглинання, см<sup>-1</sup>:  $\nu$  =C-H (3080), скелетні коливання C=C (1632); Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 1253 і 838; SiOSi – 1032.

ІЧ спектр їх композиції представляє собою результат накладення вихідних спектрів, що не змінюється при тривалому зберіганні суміші. Цей факт свідчить про відсутність хімічної взаємодії між компонентами при нормальних умовах. З рисунка 1 видно, що при опроміненні і збільшенні дози деформаційні коливання =C-H групи при подвійному зв'язку падає та слабо прописується у зразків, отриманих при D = 200 кГр, а смуга  $\nu$ -CH-H зростає. Відбувається збільшення інтенсивності та розширення смуги валентних коливань C-H зв'язку (2914 см<sup>-1</sup>), зникає смуга  $\delta$  =CH (960 см<sup>-1</sup>).

Одночасно знижується інтенсивність смуги, що відповідає скелетним коливанням C=C – зв'язку (ВЦС – 1600 см<sup>-1</sup> та ДАДМС – 1632 см<sup>-1</sup>). Всі ці зміни свідчать про класичне вичерпування неграничних груп [3] в процесі полімеризації.

Відомо [5–7], що радіаційне зшивання диметилсилоксанів може відбуватися за рахунок перетворення метилсилільної групи з утворенням міжмолекулярних зв'язків  $\equiv$ SiCH<sub>2</sub>Si $\equiv$  (1,8),  $\equiv$ SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si $\equiv$  (0,5),  $\equiv$ Si-Si $\equiv$  (1,0). В дужках вказаний квантовий вихід при 25 °С.

З рисунка 1 видно, що смуга поглинання силоксанового зв'язку у вигляді подвійної смуги 1080/1028 см<sup>-1</sup>, змінює свій профіль із зростанням частки при 1028 см<sup>-1</sup>, що свідчить про певну зміну стану частини атомів кремнію в опромінених композиціях, вочевидь за рахунок свого оточення. Крім того, деякі зміни профілю смуг деформаційних коливань силільметильної групи в області 650–950 см<sup>-1</sup>, свідчить про їх участь в реакції зшивки макромолекул. Наявність значної кількості нерозчинної фази у опроміненого індивідуального ВЦС може однозначно свідчити про протікання радіаційної міжмакромолекулярної зшивки характерної для полідиметилсилоксанів [6, 7].

Контрольні зразки цементного каменю мають крайовий кут ( $\theta$ ) змочування 53°, який визначали за методикою [1]. Просочення цементу ВЦС з наступним його отвердінням підвищує  $\theta$  в межах 80–111° в залежності від дози опромінення. З рис. 2 видно, що максимальний  $\theta$  = 111° досягається при мінімальній вивченій дозі – 25 кГр. Подальше підвищення дози призводить до помітного падіння  $\theta$ , аж до 80° при 200 кГр. Даний факт може бути пояснений тим, що

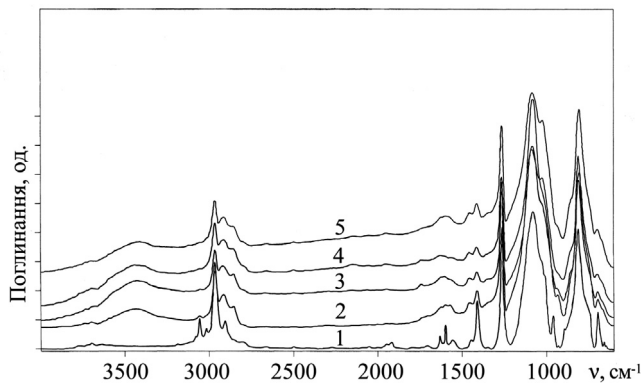


Рис. 1. ІЧ спектри суміші ВЦС/ДАДМС = 97,0/3,0 після різних доз опромінення, кГр: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 200

кут змочування відображає виключно поверхневі властивості матеріалу. До молекул полі-ВЦС, що знаходяться в поверхневому шарі мають максимальний доступ компоненти атмосфери ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ) котрі при збільшенні дози вступають в хімічні взаємодії з силіконом, порушуючи структуру полімеру та знижуючи його гідрофобність.

Введення в ВЦС ДАДМС додатково підвищує  $\theta$ , причому він у всіх випадках не падає нижче  $90^\circ$ , що дозволяє віднести всі зразки до гідрофобних матеріалів. При дозуванні 0,5 % ДАДМС в ВЦС крайовий кут складає  $105-108^\circ$  і дуже мало залежить від дози опромінення.

Подальше підвищення концентрації ДАДМС призводить в основному (виключення рис. 2–1) до зростання  $\theta$ , інтервал коливань величини  $\theta$  від D збільшується при підвищенні концентрації дієну, причому збільшення дози опромінення не викликає безсумнівного зниження гідрофобності.

Представляє інтерес зіставити гідрофобність (поверхневі властивості) та водопоглинання (об'ємна характеристика) модифікованих цементних зразків.

Контрольний цементний зразок має водопоглинання 17,09 %. Як і слід було очікувати його просочення силіконовими складами різко знижує водопоглинання (рис. 3). Причому об'ємна властивість – водо-

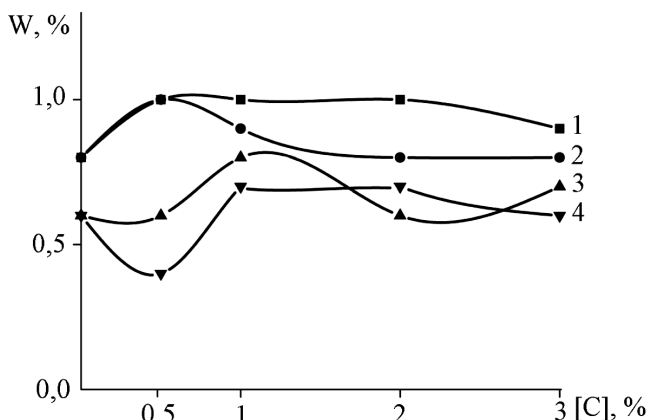


Рис. 3. Водопоглинання (W) модифікованого цементного каменю в залежності від концентрації (C) дієну в вінілгептаметилциклотетрасилоксані, після опромінення, кГр: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 200

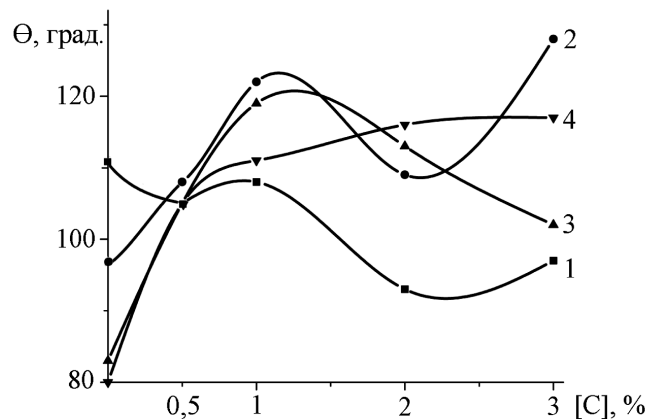


Рис. 2. Залежність величини кута змочування ( $\theta$ ) поверхні просочених зразків від концентрації (C) дієну в вінілгептаметилциклотетрасилоксані після опромінення, кГр: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 200

поглинання менш відчутно до доз опромінення, ніж гідрофобність. Як видно з рис. 3 у межах концентрації ДАДМС 1–3% коливання водопоглинання мінімальні, причому збільшення D опромінення призводить до зниження водопоглинання, вірогідно за рахунок утворення більш щільної плівки силіконових сополімеру. Композиція, що містить 0,5 % ДАДМС характеризується мінімальним водопоглинанням – 0,4 %, що в 42,7 рази менше контрольного зразка. Слід відмітити, що в усіх інших композиціях водопоглинання практично не залежить від концентрації дієну.

Аналіз гель-фракцій отриманих при опроміненні D= 25 кГр в склі полімерів (рис. 4а) свідчить, що максимальною часткою зшитих продуктів характеризується чистий ВЦС. Введення в суміш 0,5 – 3,0 % ДАДМС не сприяє підвищенню частки зшитих мікрмолекул при малій дозі опромінення. Очевидно, це є характерною особливістю кремнійорганічних дієнів, тому що ще автори [8] відмічали, що силіконові дієни при радіаційній полімеризації утворюють не сітку, а низькомолекулярні розчинні полімери. Цей факт, добре погоджується з отриманими нами даними.

Порівняння гель-фракцій зразків одного складу (ВЦС/ДАДМС – 90,0/2,0) при різних дозах опромінення (рис. 4–б) свідчить, що у межах доз 25–100 кГр відбувається збільшення гель-фракції зразків. Подальше підвищення дози до 200 кГр і більше призводить до зниження величини G. Аналогічна картина спостерігається при полімеризації індивідуального мономеру ВЦС (рис. 4). Даний факт однозначно свідчить, що при дозах більше 100 кГр у вивчених зразків вплив радіації викликає деструктивні процеси у вигляді деполімеризації.

У зв'язку з цим цікаві закономірності отримані при випробуванні механічної міцності цементного каменю після його просочення та опромінення (рис. 5). Випробування зразків свідчить, що в індивідуальному вигляді ВЦС помітно підвищує міцність цементного каменю в усьому інтервалі доз опромінення до 31–36 МПа, що на 35–57 % перевищує міцність контрольних зразків (23 МПа). Введення до ВЦС дієну підвищує міцність зразків і в інтервалі доз 25–100 кГр та концентрації

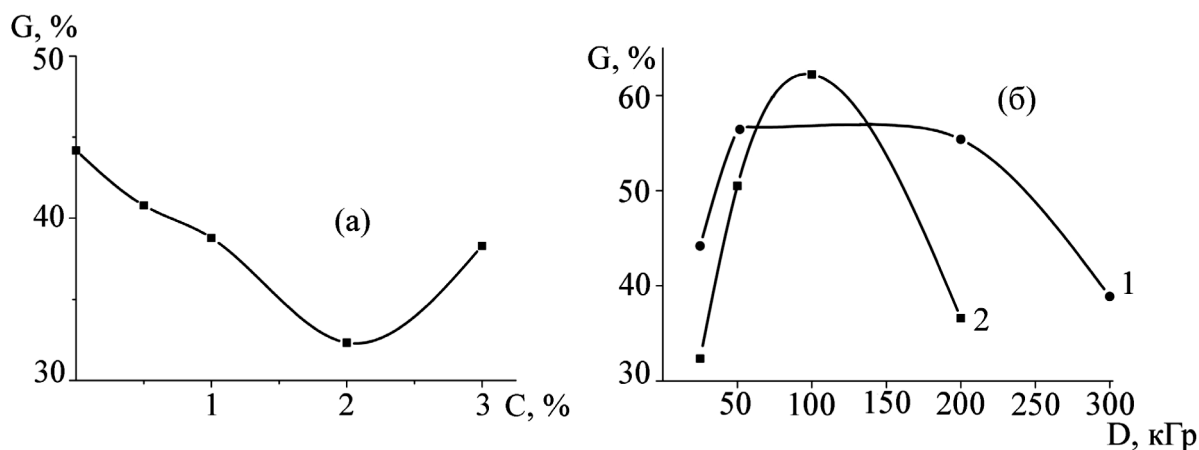


Рис. 4. Залежність: гель-фракції ( $G$ ): а – сополімеру ВЦС від концентрації ДАДМС при 25 кГр; б – від дози опромінення, ВЦС – 1, суміші ВЦС/ДАДМС = 98,0/2,0, крива – 2

ДАДМС 0,5 – 3 % мас. максимальний приріст міцності складає 26 %.

Даний факт, вірогідно, пояснюється збільшенням міцності самого силіконового полімеру за рахунок додаткових поперечних зшивок та утворення жорсткої трьохвимірної полімерної сітки. Збільшення дози опромінення від 100 кГр до 200 кГр якісно змінює картину міцностних характеристик. Міцність зразків з 1 – 3 % ДАДМС досягає 42 – 45 МПа, тобто в 1,83 – 1,96 разів перевищують параметри контрольного, а при 0,5 % ДАДМС  $P_{ст}$  досягає 59 МПа (в 2,4 рази перевищує контрольний).

Слід припустити, що при 200 кГр відбувається не лише сополімеризація мономерів, але і активна радіаційна деструкція полімерних ланцюгів, при одночасній хімічній активації поверхневих груп ( $\equiv SiOH$ ;  $-CaOH$ ) розташованих на стінках капілярів цементного каменю. У вказаних умовах ініціюються реакції хімічного прищеплення фрагментів силіконів до силікатної основи. Такі процеси відбуваються, зазвичай, за радіаційно-іонним механізмом [9].

Екстремум при 0,5 % мас. ДАДМС та  $D = 200$  кГр відповідає оптимальному ступеню зшивки лінійних молекул ВЦС з дієном і вписується в теорію «легіруючих добавок».

Таким чином, нами запропонований новий метод санації цементних матеріалів: бетону, штукатурки, будівельних розчинів. Низька в'язкість мономерів сприяє їх глибокому проникненню в бетон, а наступна радіаційна полімеризація забезпечує бетону гідрофобність та міцність.

Радіаційно-хімічні технології привертають увагу завдяки мінімальним енерговитратам, високою швидкістю процесів, можливістю проведення реакцій при кімнатних температурах, вилученням з кінцевих продуктів сторонніх домішок (каталізаторів, ініціаторів, продуктів їх розпаду), відсутністю залишкової радіоактивності. Шляхом радіаційної полімеризації мономерів і олігомерів в масі бетону вдається отримати унікальні матеріали.

При дослідженні кислотостійкості просочених силіконами та опроміненіх цементних зразків встановлено, що максимальну хімістійкість забезпечує покриття на основі ВЦС. З рисунка 6 видно, що хімістійкість цього покриття практично не залежить від дози опромінення. Введення дієну у ВЦС помітно знижує кислотостійкість. Даний факт можна пояснити тим, що полімер який утворюється має розгалуження і менш регулярну структуру ніж ВЦС. Такі полімери мають більшу проникність для газів та рідин.

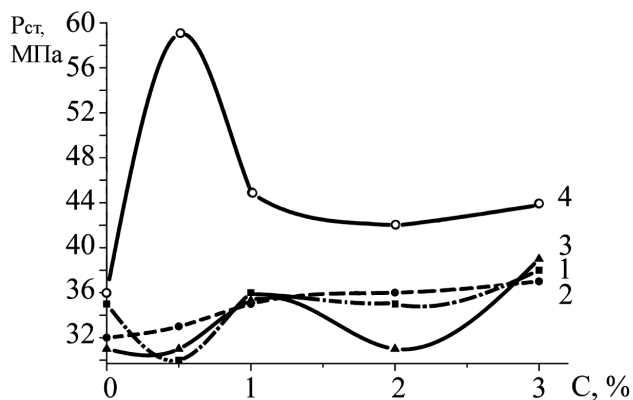


Рис. 5 Межа міцності при стиску ( $P_{ст}$ ) цементних зразків просочених вінілгептаметилциклотетрасил оксаном, в залежності від концентрації ( $C$ ) дієну в суміші та дози опромінення, кГр: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 200

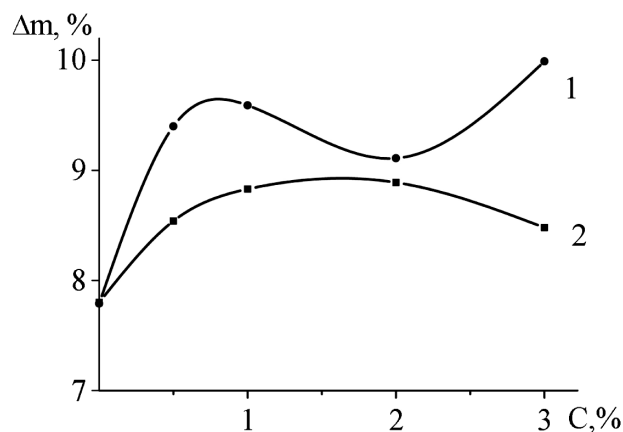


Рис. 6 Втрата маси ( $\Delta m$ ) модифікованих зразків в залежності від концентрації ( $C$ ) дієну у ВЦС після опромінення, кГр: 1 – 100; 2 – 200

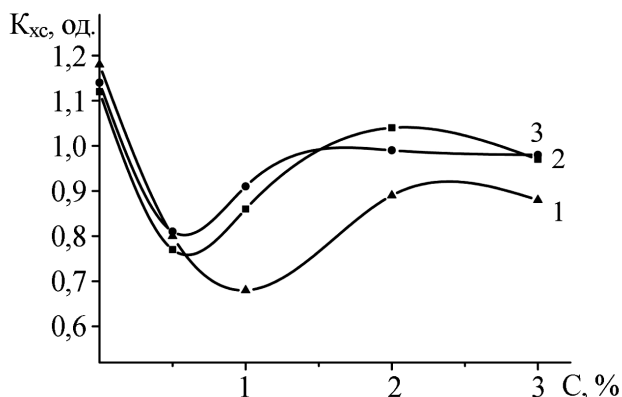


Рис. 7 Коефіцієнт хімістійкості ( $K_{хс}$ ) зразків в залежності від концентрації (C) дієну у ВЦС після опромінення, кГр: 1 – 25; 2 – 100; 3 – 200

Коефіцієнт хімістійкості модифікованих ВЦС цементних зразків складає 1,12–1,14 од. Вірогідно, що проникаючи в цементну матрицю соляна кислота вступає у взаємодію з гідооксидом кальцію та ущільнює цементний камінь, тому що силосанове просочення перешкоджає вимиванню продуктів реакції. Введення дієну у ВЦС призводить до падіння  $K_{хс}$  (див. рис. 7), цей факт може підтвердити припущення про «розрихлення» силосанової плівки за рахунок короткоцепного дієну. Якщо виходити з цього припущення, то точки 0,5 % ДАДМС відповідають максимально аморфній структурі силіконового сополімеру.

Мінімальне значення  $K_{хс}$  зразків оброблених 0,5 % ДАДМС у ВЦС може бути пояснено мінімальним водопоглинанням даного матеріалу (рис. 3). Коефіцієнт хімістійкості визначається як співвідношення середньої міцності при стиску серій зразків після знаходження в HCl ( $\bar{P}_{HCl}$ ) до середньої міцності водонасичених зразків ( $\bar{P}_{H_2O}$ ):

$$K_{хс} = \bar{P}_{HCl} / \bar{P}_{H_2O}$$

Відомо [1], що при поглинанні  $H_2O$  міцність цементних матеріалів, зокрема бетону, падає приблизно на 10 %. Зразки оброблені 0,5 % ДАДМС у ВЦС мають мінімальне водопоглинання та відповідно зберігають максимальну міцність, що позначається на розрахунковій величині  $K_{хс}$ .

Аналізуючи отримані дані можна зробити наступні висновки:

УДК 624.01

Ярас В.І., канд. техн. наук, доцент;

Ловейкін С.О., інженер, Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ

### З ДОСВІДУ ВИЗНАЧЕННЯ МІЦНОСТІ БЕТОНУ В КОНСТРУКЦІЯХ. ПИТАННЯ І ПОМИЛКИ

**Постановка проблеми.** Контроль міцності бетону в конструкціях, як показує багаторічний досвід роботи з технічних обстежень, є процедура не зайва. Це стосується як нового будівництва, так і реконструкції.

Визначення міцності бетону забезпечує набір класичних методів неруйнівного контролю. Наш час поєднав їх із сучасними інформаційними технологіями.

Це створило хибне уявлення, що процедура визначення міцності бетону тепер спрощена до алгоритму – «приклав прилад до конструкції, клацнув кнопку і отримав результат». Сучасними приладами

- для забезпечення кислотостійкості та мінімального водопоглинання імпрегнування цементу слід проводити ВЦС з наступним мінімальним опроміненням (25 кГр);  
- зміцнення цементу досягається його просоченням 0,5 % ДАДМС у ВЦС з наступним опроміненням, при дозі не менше 200 кГр.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Гидрофобизация / А.А. Пашенко, М.Г. Воронков, Л.А. Михайленко и др. – К.: Наукова думка, 1974. – 240 с.
2. Радиационная установка с ускорителем электронов ИЯИ НАН Украины/ В.И. Сахно, И.В. Вишнеvский, А.Г. Зелинский и др. // Атомная энергетика. – 2003 – Т.94. – № 2. – С. 163-166
3. Беллами.
4. С.Г. Delides, В.В. Cook. IR and solubility studies of irradiated linear polysiloxane // Radiation Physics and Chemistry. – 1980. – Vol. 15. – P. 547-552.
5. Махлис Ф.А. Радиационная химия эластомеров. – М.: Атомиздат, 1976. – с. 45-46.
6. Molecular weight changes and scission and crosslinking in poly (dimethyl siloxane) on gamma radiolysis / D. Hill, C. Preston, D. Salisbury, A. Whittaker // Radiation Physics and Chemistry. – 2001. – Vol. 62. – № 1. – P. 11–17
7. Bulk polymerization of 1,3,5,7 –tetravinyltetramethylcyclotetrasiloxane induced by gamma radiation / L. Alexandrova, F. Diaz, M. Canseco, D. Likhatchev, R. Vera-Graziano // Radiation Physics and Chemistry. – 1997. – Vol. 51. – № 1. – P. 101–106
8. Радиационная полимеризация полифункциональных кремнийорганических мономеров / Л.Е. Гусельников, Л.С. Полак, Н.С. Наметкин, Т.И. Чернышева // В сб.: Радиационная химия полимеров. – М: Наука, 1966. – С. 101 – 105.
9. Quantification of radiation induced crosslinking in a commercial, toughened silicone rubber, TR 55 by  $^1H$  MQ – NMR / R. Maxwell, S. Chinn, C. Alvico, C. Harvey, J. Giuliani, T. Wilson, R. Cohenour // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – Vol. 94. – P. 456 – 464.

озброїлися виконробами, начальниками дільниць, спеціалістами технічного нагляду. Багато будівельних фірм створили свої лабораторії неруйнівного контролю. Але, м'яко кажучи, далеко не всі користувачі даних приладів розуміють або хочуть розуміти багато тонкощів технологій неруйнівного контролю. Це у багатьох випадках призводить до хибних висновків як в один бік, так і в інший з усіма наслідками.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій** виділяє дві категорії. Перша, і зараз основна – статті рекламного характеру, що описують нові прилади.