

ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФЕКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ

Шишкин А.А., *д.т.н., проф.*, Шишкина А.А., *к.т.н*

Криворожский национальный университет, Украина

Значительное количество зданий и сооружений промышленного и гражданского назначения в Украине эксплуатируются на протяжении многих лет. В процессе эксплуатации строительные конструкции этих объектов подвергались действию механических нагрузок, температурных воздействий, агрессивных веществ и др. Вследствие этого, в настоящее время, существует острая необходимость ремонта этих конструкций.

Материалы, предназначенные для ремонта строительных конструкций, в частности, железобетонных, должны обладать рядом специальных свойств, которые определяют возможность и область их применения. Так эти материалы должны обладать: требуемой прочностью при сжатии; необходимой деформативностью под действием нагрузок; минимальными собственными деформациями (усадкой и набуханием); высокой адгезией к бетону ремонтируемой конструкции; неагрессивностью к бетону ремонтируемой конструкции; устойчивостью к внешним воздействиям; долговечностью.

В настоящее время широкое развитие получили комплексные вяжущие вещества, в состав которых входят как минеральные, так и органические компоненты. Данный вид вяжущих веществ обладает свойствами, которые выгодно отличают их от «традиционных» минеральных вяжущих.

Значительная номенклатура органических веществ и минеральных вяжущих, которые выпускает промышленность, позволяет широко варьировать их сочетания, обеспечивая многообразие получаемых композиций. Это, в свою очередь, вызывает необходимость установить общие закономерности формирования их свойств. Попытка этого и сделана в настоящей работе.

Анализ известных минерально-органических композиций (МОК) позволяет, в общем случае, условно разделить их на три вида:

1. МОК, формирование структуры и, как следствие, физико-механических свойств которых происходит без взаимодействия между их минеральной и органической составляющими.

2. МОК, формирование структуры и, как следствие, физико-механических свойств которых происходит за счет взаимодействия между их минеральной и органической составляющими.

3. МОК, формирование структуры и, как следствие, физико-механических свойств которых происходит за счет взаимодействия между их минеральной и органической составляющими, а также продуктами их взаимодействия.

Профессором Сиверцевым Г.Н. определено «правило превалирования», согласно которому основу свойств смешанных композиций формирует их наиболее активный компонент.

Это же правило лежит в основе формирования свойств таких комплексных вяжущих, как шлакопортландцемент, гипсо-цементные вяжущие и др.

Основой процессов структурообразования МОК первого вида, которые получили, в настоящее время, наибольшее распространение, также является указанное «правило превалирования».

МОК данного вида, должны иметь специфические особенности:

- один компонент МОК или продукты его структурообразования не должны быть агрессивными к другому компоненту этого МОК или продуктам его структурообразования;

- наиболее активный компонент МОК или продукты его структурообразования не должны влиять на структурообразование менее активного компонента;

- объем продуктов структурообразования менее активного компонента МОК не должен превышать объем пор, образовавшихся в процессе структурообразования более активного компонента. В противном случае, в камне, образовавшемся в процессе структурообразования наиболее активного компонента МОК, возникнут внутренние напряжения и, как следствие, неоднородности, которые будут способствовать ухудшению ее свойств;

- должно обеспечиваться высокое адгезионное сцепление между продуктами структурообразования всех компонентов МОК.

Широко используемые в настоящее время МОК первого вида, в основном, представляют собой системы: «минеральное вяжущее вещество – органический полимер» или «минеральное вяжущее вещество – битум (деготь)» [1]. Данные виды МОК прошли достаточно серьезные испытания и апробацию в эксплуатации и подтвердили свою эффективность. Однако, как известно, эти виды органических веществ, обладают таким недостатком, как старение, которое сопровождается либо деполимеризацией (полимеры), либо изменением в структуре (битумы,

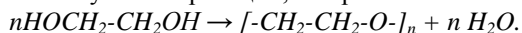
дегти). Следовательно, долговечность такого вида МОК ограничена устойчивостью органической составляющей.

Таким образом, известные комплексные вяжущие вещества к которым относятся и МОК первого вида, обладают достаточно серьезными ограничениями в технологии их производства и применения. Это, не смотря на широкую номенклатуру минеральных вяжущих и органических веществ, снижает количество МОК первого вида, которые можно получить на их основе.

Структурообразование МОК второго вида также имеет свои особенности. Основным и которых является прочность и устойчивость продуктов взаимодействия компонентов такой МОК, а также возможность образования продуктов их взаимодействия, которые ослабляют ее структуру.

Одним из первых полученных и исследованных МОК второго вида являются кремне-органические соединения [2], которые имеют целый ряд ценных свойств, позволяющих использовать их для ремонта железобетонных конструкций. С этой же точки зрения достаточный интерес вызывает вопрос получения МОК второго вида на основе органических веществ, полимеризующихся при определенных условиях (в частности, многоатомных спиртов). Так известно, что при замене в непредельных спиртах, например, винилового, активного гидроксильного водорода на алкильный радикал или кислотный остаток образуются простые или сложные эфиры — довольно устойчивые соединения. Они легко полимеризуются с образованием полимеров (например, поливинилацетат превращается в поливиниловый спирт — устойчивый полимерный продукт).

Известно, что многоатомные спирты легко вступают во взаимодействие не только со щелочными металлами, но и с гидроксидами тяжелых металлов. Кроме того, отщепление воды от таких спиртов приводит, в зависимости от условий реакции, к образованию полимера:



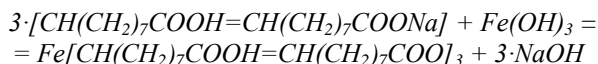
Характерным МОК второго вида также является достаточно эффективный цемент на основе трехатомного спирта – глицерина и свинцового глета [1]. Этот цемент уже через несколько часов твердения обладает прочностью при сжатии до 40,0 МПа и адгезией к стали до 3,5 МПа, за счет образования глицерата свинца – $PbC_3H_6O_3$ по реакции: $PbO + C_3H_8O_3 \rightarrow PbC_3H_6O_3 + H_2O$. Этот цемент является быстро твердеющим, практически безудачным вяжущим веществом, которое может быть использовано для склеивания различных материалов, работающих при повышенных температурах (до 250°C), в условиях воз-

действия воды, соляной кислоты любой концентрации и разбавленной серной кислоты.

Однако необходимо отметить, что в процессе формирования структуры МОК данного вида выделяется вода, которая является источником дефектов структуры полученного композиционного материала и, как следствие, ограничивает величину возможной достижимой прочности. Этим же недостатком обладает целый ряд минерально-органических вяжущих веществ, полученных, в частности, на основе водорастворимых полимеров.

Данный недостаток, очевидно, можно ликвидировать путем введения в состав МОК второго вида так называемых «водопоглотителей» - веществ, связывающих воду, выделившуюся в процессе протекания основных реакций. Критерием выбора «водопоглотителя» является образование мало или совсем нерастворимых веществ, содержащих значительное количество химически связанной воды. Так, проведенными авторами исследованиями, установлено, что использование в МОК, представляющей систему «полиспирт – оксид многовалентного металла», место PbO или вместе с PbO гипса или портландцемента позволяет повысить прочность получаемого композиционного материала в 1,5...2,0 раза за счет связывания выделившейся воды [3]. Такие МОК относятся третьему виду.

Как известно, адсорбционная активность производных высших жирных кислот (ВЖК) зависит от длины углеводородного радикала. Это объясняется прочностью закрепления производных ВЖК на минеральной поверхности, которая в значительной мере зависит от растворимости соединений, которые образуются на поверхности минералов. Растворимость же этих соединений, в свою очередь, определяется порядком растворимости соответствующих солей ВЖК. Например, качественный ряд растворимостей олеатов разнообразных металлов, который был получен вытеснением катионов более растворимого олеата катионами, образующими менее растворимый олеат. Этот ряд, в котором олеаты расположены в порядке увеличения их относительной растворимости, имеет такой вид: $Fe^{3+} < Pb^{2+} < Mn^{2+} < Mg^{2+} < Al^{3+} < Ca^{2+}$. Из этого следует, что соли высших жирных кислот (ВЖК) d -элементов (например, железа или марганца) периодической системы Д.И. Менделеева обладают наименьшей растворимостью. При этом ионы d -элемента (например, железа) выполняют роль полимеризаторов углеводородных радикалов ВЖК, например, по реакции:



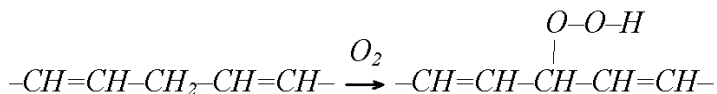
с образованием на поверхности железосодержащего вещества концентрированного, крепко закрепленного, слоя молекул железистой соли ВЖК - мыла.

В присутствии же свободного железа, происходит разрыв двойной связи в радикале ненасыщенной ВЖК и «степень полимеризации» системы возрастает, а это, как известно, приводит к увеличению прочности и долговечности полимеров. Таким образом, при взаимодействии соединений *d*-элементов (например, железа) с солями ВЖК возможна полимеризация практически не полимеризующихся в обычных условиях органических соединений или их производных с образованием полимеров, обладающих разветвленной структурой.

Выделившийся в систему продукт взаимодействия органического компонента и *d*-элемента – (например, как показано выше) гидроксид натрия, вступает во взаимодействие с минеральным вяжущим веществом, обеспечивая повышение прочности получаемого композиционного материала [3].

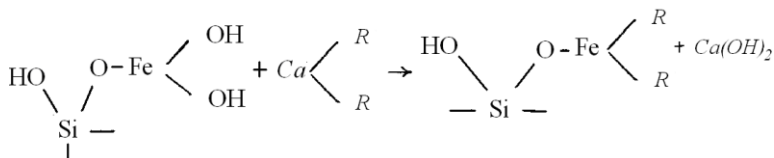
Установленный эффект полимеризации солей ВЖК ионами *d*-элемента (железа) позволил получить специальные вяжущие вещества, представляющие собой систему «минеральное вяжущее вещество – железосодержащий комплекс – соль ВЖК» и бетоны на их основе, обладающие специфическими свойствами, обеспечивающими их эффективное применение для ремонта строительных железобетонных конструкций [4], а также пенобетоны, обладающие повышенными физико-механическими свойствами [5].

На основе данного эффекта получен минерально-органический материал (МОМ), представляющий собой систему «минеральное вяжущее вещество на основе кальция – производные ВЖК – железосодержащее вещество» [6]. Механизм структурообразования полученного МОМ объясняется следующим образом. Как известно, производные ненасыщенных ВЖК с двумя и больше двойными связями, под действием кислорода самоокисляются. На первой стадии такого окисления образуется гидропероксидные группировки типа:



Затем, с помощью пироксидных мостиков (—O—O—), отдельные радикалы ВЖК соединяются между собой с образованием пространственной полимерной структуры. Одновременно часть молекул производных ВЖК с большей или меньшей скоростью расщепляясь водой - поддаются гидролизу, который усиливается ионами гидроксида. При наличии щелочей (носителем которых, в данном случае, является ми-

неральное вяжущее вещество на основе кальция, производные ВЖК расщепляются с образованием многоатомного спирта и кальциевой соли ВЖК - $Ca-R_n$ (где R – углеводородный радикал ВЖК). Образовавшаяся кальциевая соль ВЖК, в свою очередь, вступает во взаимодействие с железосодержащим веществом, способствующим ее полимеризации, например, по схеме:



Высвободившаяся гидроксид кальция вступает во взаимодействие с многоатомным спиртом, при этом образуется его кальциевая производная, например, $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \rightarrow \text{CaC}_3\text{H}_6\text{O}_3 + 2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Выделившаяся при этом в систему вода химически связывается минеральным вяжущим веществом на основе кальция, что приводит к дегидратации оставшегося спирта. Это, в свою очередь, обеспечивает, как указывалось выше, его полимеризацию и, как следствие, к повышению прочности получаемого композиционного материала.

Такой тип МОК можно использовать для ремонта и усиления строительных конструкций, в том числе, эксплуатирующихся в условиях действия агрессивных сред.

Известная способность многоатомных спиртов, как пеногасителей, вытеснять пенообразователи с поверхности воздушных пузырьков пен и установленные механизмы взаимодействия этих спиртов с веществами, содержащими d -элементы, позволили получить МОК для усиления таких элементов структуры композиционных материалов, как поры и трещины. Под руководством автора были проведены экспериментальные исследования прочности пенобетона, содержащего органическую составляющую и соединения железа. В условиях экспериментов установлено, что введение многоатомного спирта и железосодержащего минерального комплекса в состав пенобетона повышает его прочность при сжатии на 150–200%, которая достигает у бетонов плотностью 500 $\text{кг}/\text{м}^3$ 3,2 МПа, а у бетонов плотностью 600 $\text{кг}/\text{м}^3$ – 3,8 МПа (при твердении в нормальных условиях).

Как показали результаты проведенных экспериментов, оптимальное содержание данной минерально-органической добавки находится практически в прямой зависимости от величины пористости бетона: чем меньше его пористость, тем меньше оптимальное содержание данного минерально-органического комплекса.

Адгезионное сцепление бетонов на основе такого вида МОК на 50...70% выше, чем бетонов без добавок. Следовательно, такие бетоны можно достаточно эффективно использовать при ремонте (защите) железобетонных конструкций, подвергающихся действию повышенных температур.

Выводы. Таким образом, теоретически обоснована и экспериментально подтверждена роль веществ, содержащих *d*-элементы (железо, марганец и др.), как полимеризаторов ВЖК, многоатомных спиртов и их производных, что позволяет получать новый вид минерально-органических композиций, являющихся достаточно эффективными материалами, обладающими высокими физико-механическими свойствами, в частности, прочностью при сжатии и адгезией к бетону существующих строительных конструкций.

Summary

The results of theoretical investigations of the principles of the preparation of mixed formulations based on mineral and organic components. Ways of improving the quality of these compositions and the conditions of their formation.

1. Пашенко А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пашенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская - М.: Высш. шк., 1975. - 444 с.

2. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. / Р.К. Айлер. - М.: Госстройиздат, 1959. - 288 с.

3. Шишкин А.А. Специальные бетоны для усиления строительных конструкций эксплуатирующихся в условиях действия агрессивных сред: дис... докт. техн. наук: 05.23.05 / Шишкин Александр Алексеевич. - Кривой Рог, 2003. - 336 с.

4. Шишкин А.А., Шишкина А.А. Минерально-органические композиции на основе соединений *d*-элементов для ремонта железобетонных конструкций // Материалы международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы современного строительства» (Кривой Рог, 18-22 апреля 2011). - Кривой Рог: КТУ. - С.319-325.

5. Шишкіна О.О. Властивості і технологія пінобетону, модифікованого оксидами заліза: дис...канд. техн. наук: 05.23.05 / Шишкіна Олександра Олександрівна. - Кривий Ріг, 2010. - 180 с.

6. Шишкин А.А., Ковальчук В.А. Минерально-органический материал для монолитного бетонирования и восстановления строительных конструкций / А.А. Шишкин, В.А. Ковальчук // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури. Вип. 2008-1(69) «Сучасні будівельні. Композиційні матеріали для будівництва». - Макіївка: ДонДАБА, 2008. - С. 59-63.