

моделирование в исследованиях свойств цементных композитов. Дисс. на соиск. степени ... д-ра техн. наук. Санкт-Петербург, 2009. – 365 с.

23. Гусев Б.В., Кондращенко В.И. Кудрявцева В.Д., Сопов В.П., Ушеров-Маршак А.В. Оценка методами структурно-имитационного моделирования степени влияния технологических факторов на морозостойкость бетона // Всероссийская (Международная) конференция по бетону и железобетону «Бетон и железобетон – пути развития». – Москва. – 2005. – Т. 3. – С. 67–71.

24. Grutzeck M. W. A new model for the formation of calcium silicate hydrate (C-S-H) // Materials Research Innovations. – Volume 3. – Number 3. – pp. 160–170.

25. Asamoto S., Ishida T., Maekawa K. Time-Dependent

Constitutive Model of Solidifying Concrete Based on Thermodynamic State of Moisture in Fine Pores // Journal of Advanced Concrete Technology, 2006. – 4 (2). – pp. 301–323.

26. Bentz D.P., Haecker C.J., Feng X.P., Stutzman P.E. Prediction of Cement Physical Properties by Virtual Testing // Process Technology of Cement Manufacturing. Fifth International VDZ Congress. Proceedings, Dusseldorf, Germany, September 23–27, 2002, pp. 53–63.

27. Pellenq R.J.-M., Kushima A., Shahsavari R., Van Vliet K. J., Buehler M.J., Yip S., Ulm F.-J. A realistic molecular model of cement hydrates // Proceedings of the National Academy of Sciences USA (PNAS). – 2009. – vol. 106. – no. 38. – pp. 16102–16107.

УДК 691:620.197.119

Колесник Д.Ю., канд. техн. наук, ДНТЦ Дор'якість, Укравтодор;

Файнлейб О. М., доктор хімічних наук;

Остапюк С.М., Інститут хімії високомолекулярних сполук, НАН України, м. Київ

ІЧ СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РАДІАЦІЙНОГО ТВЕРДНЕННЯ ОРГАНОСИЛОКСАНІВ В ЦЕМЕНТНОМУ КАМЕНІ

Радіаційно-хімічні технології знаходять застосування в промисловості завдяки високій швидкості процесів, низьким енерговитратам, відсутності залишкової радіоактивності [1]. Шляхом радіаційної полімеризації мономерів в тілі бетону вдається суттєво підвищити його експлуатаційні властивості [2]. У роботі [3] показано, що при радіаційній полімеризації акрилових мономерів у поровому просторі бетону вдається поліпшити його структурні властивості та довговічність. Дослідження російських вчених свідчать [4], що радіаційно-ініційована полімеризація акрилових олігоестерів у бетоні дозволяє різко знизити його водопроникність та підвищити опір циклічному заморожуванню до 500 циклів. Fordis та Mikkelsen [5] вводили метилметакрилат на стадії приготування бетонних сумішей, після набору проектної міцності модифіковані бетони піддавали γ -опроміненню під вакуумом. Це сприяло підвищеною хімічною стійкістю, морозостійкістю та зниженню коефіцієнту дифузії дослідних зразків.

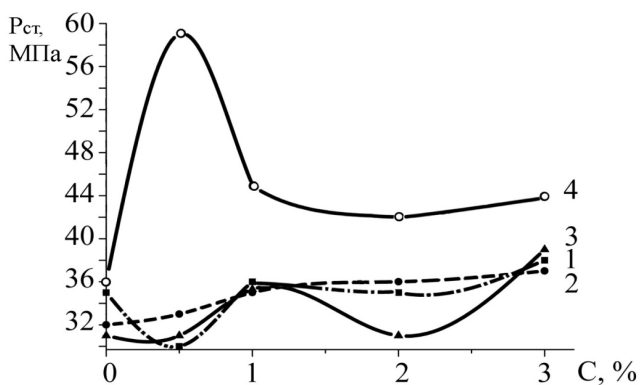


Рис. 1. Межа міцності при стиску (P_{cr}) цементних зразків просочених ВЦС, в залежності від концентрації (С) ДАДМС в суміші та дози опромінення, кГр: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 200

Раніше [6] нами було проведено поверхневе просочення зразків цементного каменю сумішшю мономерів: вінілгептаметилциклотетрасилоксана (ВЦС) і діаллідиметилсилана (ДАДМС) з наступним опроміненням їх прискореними електронами. Досліджено межу міцності на стиск цементобетонних зразків при діапазоні доз опромінення (D) 25...200 кГр та концентрації ДАДМС в суміші з ВЦС 0,5...3 %. З рисунка 1 видно, що при дозах опромінення до 100 кГр межа міцності на стиск поверхнево модифікованих зразків цементного каменю зростає на 16–22 % при введенні в ВЦС невеликих кількостей ДАДМС. Різке збільшення механічної міцності відбувається при збільшенні дози опромінення зразків від 100 до 200 кГр.

Метою роботи було дослідження перетворень кремнійорганічних мономерів в поровому просторі цементного каменю під дією прискорених електронів методом ІЧ спектроскопічних досліджень.

Для з'ясування характеру хімічних перетворень були отримані ІЧ спектри дослідних зразків за допомогою приладу Tensor 37 фірми Bruker.

Крива 1 на рис. 2 представляє собою результат накладення вихідних смуг композиції мономерів ВЦС та ДАДМС. Зміни в інфрачервоних спектрах даної композиції не спостерігаються при тривалому зберіганні суміші в хімічному посуді. Цей факт свідчить про відсутність хімічної взаємодії між компонентами при нормальних умовах. В спектрі композиції (див. рис. 2, крива 1) реєструється вінільна група ВЦС за валентними (ν) та деформаційними (δ) коливаннями, cm^{-1} : ν C-H (3056, 3018) і δ (1598, 1408, 960); ν C-H (2964, 2907) і δ C-H (1493, 1450). Добре прослідковується силоксановий зв'язок по валентних коливаннях з максимумом при 1076 cm^{-1} і диметилсилільна група при 1262 cm^{-1} і 809 cm^{-1} . Присутність ДАДМС в композиції характеризується наявністю смуг поглинання, cm^{-1} : ν C-H (3080),

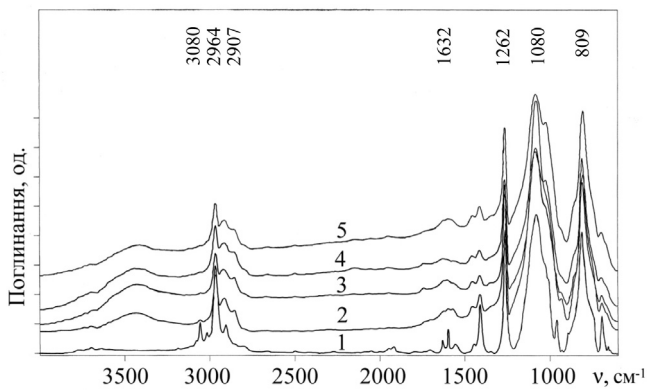


Рис. 2. ІЧ спектри суміші ВЦС/ДАДМС = 97,0/3,0 після різних доз опромінення, кГр: 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 200

скелетних коливань C=C (1632); Si(CH)₂ (1253, 838); SiOSi (1032). Віднесення частот смуг поглинання зроблено на підставі [7, 8].

З рисунка 2 видно, що при опроміненні органосилоксанів «in vitro» і збільшенні дози опромінення інтенсивність деформаційних коливань = C-H групи при подвійному зв'язку падає та смуга слабо прописується у зразків, отриманих після опромінення дозою D = 200 кГр, причому смуга ν – CH зростає. Відбувається збільшення інтенсивності та розширення смуги валентних коливань C-H зв'язку (2914 см⁻¹), зникає смуга δ =CH (960 см⁻¹).

Одночасно знижується інтенсивність смуги, що відповідає скелетним коливанням C=C зв'язку ВЦС при 1600 см⁻¹ та ДАДМС – при 1632 см⁻¹. Всі ці зміни свідчать про класичне вичерпування ненасичених груп [7] в процесі полімеризації.

Відомо [8], що радіаційна полімеризація диметилсилоксанів може відбуватися за рахунок перетворення метилсилільної групи з утворенням зв'язків ≡SiCH₂Si≡, ≡SiCH₂CH₂Si≡, ≡Si-Si≡.

З рисунка 2 видно, що смуга поглинання силоксанового зв'язку у вигляді подвійної смуги 1080/1028 см⁻¹, змінює свій профіль із зростанням піка при 1028 см⁻¹, що свідчить про певну зміну стану частини атомів кремнію в опроміненіх композиціях, вочевидь за рахунок свого оточення. Крім того, деякі зміни профілю смуг деформаційних коливань силілметильних груп в області 650–950 см⁻¹ свідчать про їх участь в реакції полімеризації, що в комбінації з перетвореннями винільних груп може приводити до зшивки макромолекул. Наявність значної кількості нерозчинної фази у опроміненого індивідуального ВЦС може свідчити про протікання радіаційної зшивки характерної для полідиметилсилоксанів.

Експериментальні дані (рис. 1 крива 4) свідчать, що оптимальна концентрація ДАДМС в суміші ВЦС складає приблизно 0,5 %, що узгоджується з уявленнями про дію легіруючих добавок. Подальше збільшення концентрації ДАДМС веде до зниження міцності зразків бетону, вірогідно, це обумовлено особливістю радіаційної полімеризації кремнійорганічних дієнів, що веде до збільшення вмісту лінійних фрагментів в структурі полімеру [9].

В ІЧ спектрі вихідного цементного каменю (див. рис. 3, крива 1) спостерігаються смуги валентних (ν) коливань ОН-груп гідроокису кальцію і кристалогід-

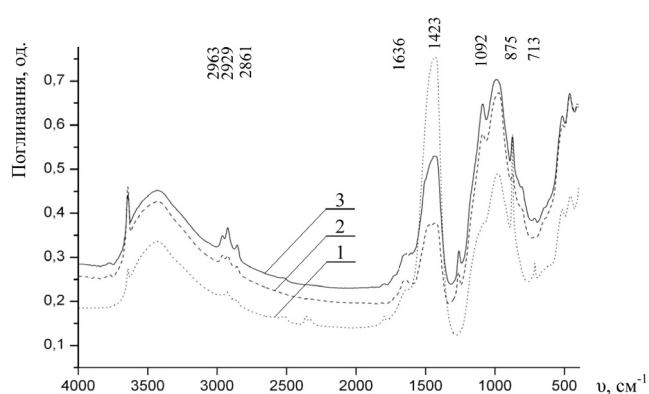


Рис. 3. ІЧ спектри поглинання вихідного цементного каменю (1), і просоченого сумішшю ВЦС/ДАДМС = 99,5/0,5 після опромінення, кГр: 100 – (2), 200 – (3).

ратів карбонату кальцію (при 3643 см⁻¹), а також цих груп, зв'язаних водневими зв'язками при 3420 см⁻¹. Інтенсивна широка смуга з максимумом при 1423 см⁻¹ і дві вузькі смуги при 875 та 713 см⁻¹ (ν C=O, Ca-O) належать CaCO₃. Широка інтенсивна асиметрична смуга з максимумом при 1092 см⁻¹ і плечем при 1200 см⁻¹, смуги при 1636, 814 і 462 см⁻¹ належать силікатам та кремнегелю SiO₂. Інтенсивні смуги при 980 і 517 см⁻¹ віднесені на підставі [7] до алюмосилікатів.

У ІЧ спектрах опроміненіх зразків модифікованого бетону (рис. 3) спостерігаються зміни поглинання карбонатної складової цементного каменю (при 1423 см⁻¹) у вигляді розширення смуги в дублет при 1470, 1429 см⁻¹. Збільшення інтенсивності поглинання гідроксильних груп при 3644 см⁻¹ вірогідно пов'язано з дегідратацією кристалогідратів, викликану локальними тепловими флуктуаціями в цементному камені [10], що характерні при радіаційному енергетичному впливі. Крім того не виключається участь молекул CaCO₃ і Ca(OH)₂ в передачі ланцюга. З рисунку 3 видно, що підвищення дози опромінення в 2 рази з 100 до 200 кГр призводить до перерозподілу інтенсивності смуг валентних коливань СН-груп при 2963, 2929 і 2861 см⁻¹. Причому інтенсивність смуги при 2929 см⁻¹ збільшується з підвищенням дози опромінення.

Шляхом послідовного промивання зразків соляною кислотою і водою вдається відмити їх від гідроокису та карбонату кальцію. З рис. 4 видно, що валентні коливання ОН-груп, що реєструються у вигляді широкої смуги з максимумом при 3430 см⁻¹, змінюється в залежності від дози опромінення. Розширення смуги свідчить про наявність ОН-груп з різною енергією зв'язку, що створює сприятливі умови для їх реакції з вільними радикалами. Розширення смуги з середнім максимумом при 1722 см⁻¹ в область більших частот пов'язане з перетвореннями силікат-іону (SiO₂) та силікатів цементного каменю [10].

Зміни інтенсивності піків з максимумами при 1460 і 1415 см⁻¹ в модифікованих зразках цементного каменю після збільшення дози опромінення від 100 до 200 кГр свідчать про зміни у структурі отриманих матеріалів. Аналіз змін частот на підставі [7, 8] дозволяє припустити, що збільшення дози опромінення призводить до зміни характеру деформаційних коливань, що відповідають за просторову структуру макромолекул. Пере-

розподіл інтенсивностей і зміщення смуг пов'язане з електростатичним впливом полярних груп цементного каменю, що беруть участь в хімічних перетвореннях. З аналізу рис. 3 і 4 витікає, що в реакціях з органічними молекулами можуть брати участь кремнегель, карбонат і гідроксид кальцію [7]. Підвищення дози опромінення інтенсифікує ці процеси та окрім цього викликає структурування і розгалуження полімерних молекул.

Радіаційні перетворення мономерів ВЦС і ДАДМС в цементному камені слід розглядати як окремий випадок блочної полімеризації мономерів в капілярах і мікротріщинах мінеральної основи. Очевидно, що прискорені електрони не лише ініціюють полімеризацію мономерів, але і активізують речовини поверхні капілярів цементного каменю, сприяючи появі на них радикальних та іонних часток. В цьому випадку значно підвищується вірогідність передачі ланцюга на стінки капілярів або рекомбінація зростаючого полімерного радикалу з радикалом мінеральної основи.

Збільшення дози опромінення повинно інтенсифікувати ці процеси, що може призвести до прищеплення полімерів до поверхні мінералів. В результаті змінюються фізико-механічні властивості полімер-цементних композицій, що отримуються.

На підставі спектроскопічних досліджень може бути запропонована схема ініціювання прищеплення силосанів до поверхні цементного каменю.

На стадії ініціювання, під дією прискорених електронів, мономер може переходити у збуджений стан з утворенням нестабільного бірадикалу, наприклад, типу (I) схема 1. Він може викликати зростання ланцюга за рахунок приєднання молекул ВЦС або ДАДМС (продукт типу II), причому останній здатний брати участь в реакції міжмолекулярної зшивки. Варіант обриву ланцюга шляхом рекомбінації з радикалом мінеральної основи наведений на схемі 2.

Таким чином, проведені ІЧ спектроскопічні дослідження дозволяють зробити ряд висновків:

1. При дозах опромінення до 100 кГр основним напрямком перетворень суміші мономерів ВЦС і ДАДМС в поровому просторі цементного каменю є їх сополімеризація з утворенням зшитих силосанових полімерів.

2. Підвищення дози опромінення до 200 кГр

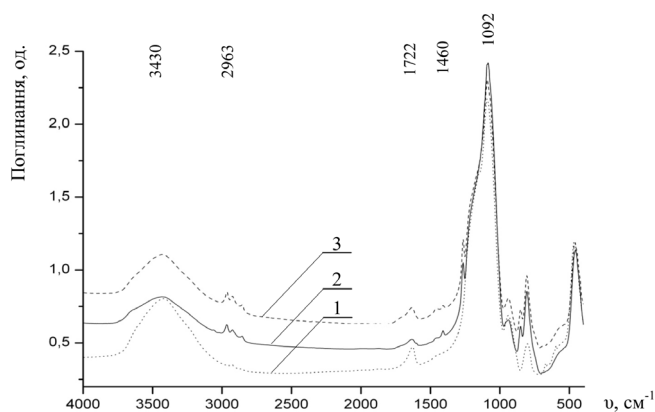
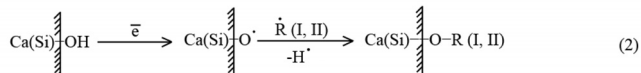
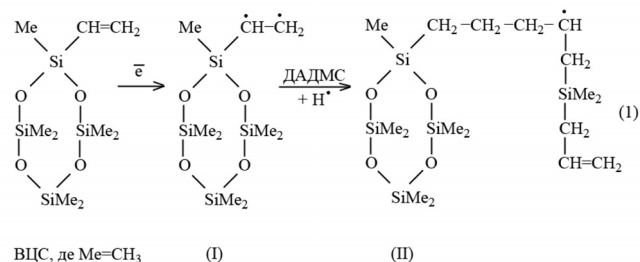


Рис. 4. ІЧ спектри поглинання промитих НСІ: цементного каменю (1) і просоченого сумішшю ВЦС/ДАДМС = 99,5/0,5 після опромінення, кГр: 100 – (2), 200 – (3)



викликає не лише збільшення ступеню розгалуження макромолекул, але і призводить до участі інгредієнтів цементного каменю в хімічних перетвореннях силосанових похідних.

Робота виконана при фінансовій підтримці Українського науково-технологічного центру (УНТЦ), проектна угода № 4599. Автори статті висловлюють подяку доктору фіз.-мат. наук Сахно В.І. за проведення радіаційної обробки експериментальних зразків модифікованих бетонів.

ЛІТЕРАТУРА

- Cleland M.R., Parks L.A., Cheng S. Application for radiation processing of materials // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2003. – Vol. 208. – P. 66 – 73.
- Pat. 62256751, A, 1987 (Japan). Low-solubility acrylic monomer in-situ polymerization in concrete manufacture for high strength / Miura R., Yamashita C., Jpn. Kokai Tokkyo Koho.
- Preparation and characteristics of concrete-polymer composites / M. Steinberg, L.E. Kukacka, P. Colombo, B. Monowitz // Dep. Appl. Sci., Brookhaven Natl. Lab., Upton, NY, USA. Advances in Chemistry Series 1999. – С. 547–561.
- Капустина И.Б., Борисович В.Б., Борисов Б.Б. Изучение радиационной полимеризации олигоэфирных акрилатов в бетонной массе // Вести Академии Наук БССР, Сер. Физика энерг-ких наук. – 1983. – № 4. – С. 104–107.
- Forbis Z., Mikkelsen A. Plastic-impregnated concrete // Den. Nordisk Betong. – 1972. – 16(4). – С. 535–539.
- Колесник Д.Ю., Сахно В.И., Файнлейб А.М. Органосилосаны при радиационно-химической санации бетона // Тез. докл. XII Украинской к-ции по ВМС. – 2010. – 129 с.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Иностран. л-ры. – 1963. – 591 с.
- Delides C.G., Cook B.W. IR and solubility studies of irradiated linear polysiloxene / Radiat. Phys. Chem. – 1980. – V. 15, № 4. – P. 547 – 552.
- 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.
- Дубровский В.Б. Радиационная стойкость строительных материалов. – М.: Стройиздат. – 1977. – 279 с.