

ГКЖ-94М В РАДІАЦІЙНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ БЕТОНУ

Одним із кращих кремнійорганічних гідрофобізаторів для бетону є олігометилгідридсилоксан [1], відомий під технічною назвою рідина 136-157 М, або ГКЖ-94М. У вигляді розчину або емульсії ГКЖ-94М проникає в поверхневі шари бетону і закріплюється в поровому просторі за рахунок кінцевих гідроксильних груп і карбонізації силілгідридних бічних радикалів [2]. До її недоліків варто віднести: високу в'язкість, що перешкоджає глибокому проникненню, відсутність зміцнюючого ефекту бетону, достатньо тривале закріплення. До завершення хімічних перетворень, пов'язаних з закріпленням в бетоні, ГКЖ-94М утворює липкі покриття, що здатні утримувати різні забруднення.

У зв'язку з вищевикладеним, метою роботи було удосконалення методів застосування ГКЖ-94М із залученням радіаційної технології.

В якості активного розчинника для ГКЖ-94М використовували промисловий кремнійорганічний мономер – вінілгептаметилциклотетрасилоксан (ВЦС). Він представляє собою рухливу низьков'язку рідину, здатну глибоко проникати в поровий простір бетону. Представляло інтерес вивчити властивості імпрегуючого складу ГКЖ-94М/ВЦС при різному співвідношенні компонентів.

ВЦС не здатний самостійно закріплюватися в бетоні, він випаровується і вимивається з нього. Для його полімеризації використовували енергетичний вплив прискореними електронами з енергією 4...5 Мев, щільністю струму 200...300 мА/см², в діапазоні доз 25...300 кГр. Дослідження проводили на радіаційній установці ІЯД НАН України [3].

Моделльні зразки цементного каменю у вигляді циліндрів $d=H=22$ мм виготовляли з цементного тіста нормальної густини В/Ц 0,27 з портландцементу марки 500 тип І. Твердіння зразків відбувалося в умовах лабораторії протягом 28 діб.

ІЧ спектри речовин отримували на приладі Tensor-37 фірми Bruker методами відображення НВПО та на просвіт.

В літературі [1, 2] представлені дослідження твердіння олігометилгідридсилоксану (ГКЖ-94М) при гідрофобізації різноманітних поверхонь. Загальною закономірністю є тривалість цього процесу. Представляло інтерес вивчити радіаційне твердіння продукту ГКЖ-94М під дією прискорених електронів.

Виявилось, що при опроміненні «in vitro» ГКЖ-94М швидко переходить в прозорий гумоподібний продукт, що мутнішає при дозі опромінення $D > 100$ кГр.

ІЧ спектр продукту ГКЖ-94М характеризується рядом смуг валентних (ν) та деформаційних (δ) коливань зв'язків C-H, Si-O, Si-H, Si-C, C-O, O-H (див. рис. 1), см⁻¹: ν C-H 2967, 2906 і 2867, ν Si-H 2167, δ C-H 1408, δ Si(CH₃)₂ 1260, 891, 840, 768, ν SiOSi 1097 і 1055 (широка подвійна смуга). Кінцеві гідроксильні групи олігомера дають слабкі смуги поглинання 3060, 3265, 3656, 3315 см⁻¹ та δ H-O 1050 см⁻¹, на котру накладається поглинання більш сильної смуги силоксанового зв'язку. Віднесення смуг зроблено на підставі [4].

Відомо [5], що в поліметилсилоксанах твердіння під дією електронного опромінення відбувається за рахунок первинного розщеплення зв'язку C-H, що має енергію 366 кДж/моль. Виходячи з того, що в молекулі олігомера ГКЖ-94М знаходяться більш слабкі зв'язки Si-H з енергією 315 кДж/моль, можна було очікувати їх перетворення в першу чергу. З аналізу ІЧ спектрів опромінених зразків (рис. 1) слідує, що радіаційне твердіння ГКЖ-94М відбувається в результаті конденсації гідроксильних кінцевих груп (схема 1), про що свідчить вичерпування смуг поглинання, см⁻¹: ν O-H 3656, 3265, 3060 і незначний перерозподіл інтенсивності смуг 1076/1032, куди входить смуга δ Si-O. Найбільша зміна профілю смуги з максимумом

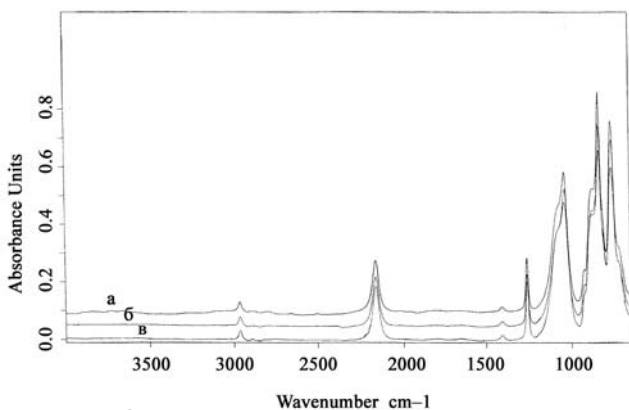


Рис. 1. ІЧ спектри олігометилгідридсилоксану: а – вихідного, б – опроміненого $D = 100$ кГр, $v-D = 300$ кГр

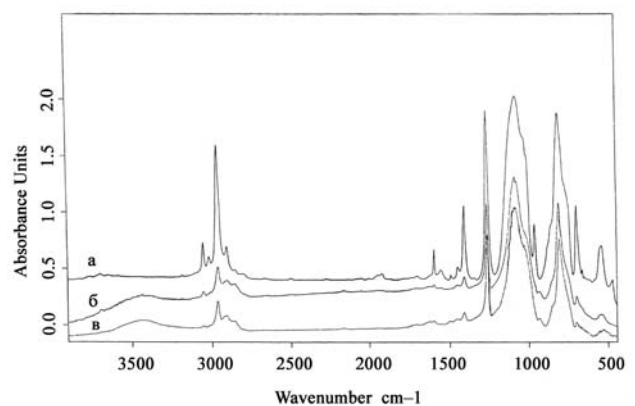
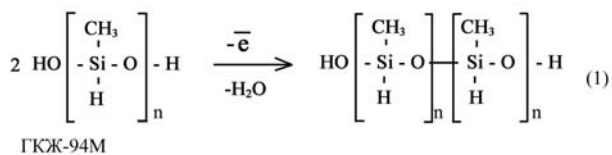


Рис. 2. ІЧ спектри ВЦС: а – вихідна сполука, б – після $D = 100$ кГр, $v-D = 300$ кГр

835/870 cm^{-1} , що відображає δ Si-CH₃, очевидно, пов'язано з подовженням ланцюга та відповідно зміною енергії метильних груп. При цьому в ІЧ спектрах (рис. 1) зміни інтенсивності смуги ν Si-H (2167 cm^{-1}) не спостерігається.



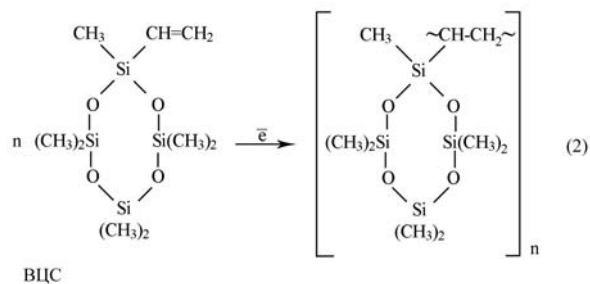
Твердіння ГКЖ-94М по кінцевим ОН-групам, що мають енергію зв'язку 424 кДж/моль свідчить, що при радіаційній активації органосилоксанів в першу чергу слід враховувати ступінь іонності зв'язків [6].

ІЧ спектр вихідного ВЦС (рис. 2а) характеризується смугами валентних та деформаційних коливань вільної групи $\text{CH}=\text{CH}_2$ (зв'язки $\text{C}=\text{C}$, $\text{H}-\text{C}=\text{}$), cm^{-1} : $\text{C}=\text{H}$ (ν) 3056 і 3018, та δ 1598, 1408 і 960; ν $\text{C}-\text{H}$ 2964 і 2907 та δ $\text{C}-\text{H}$ 1493 і 1450. Активно прописуються валентні коливання зв'язків $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ у вигляді широкої смуги з максимумом 1076 та плечем 1032, та група $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ – 1262 і 809.

У процесі енергетичного впливу прискореними електронами ВЦС підвищує в'язкість та послідовно переходить в гелеподібний та склоподібний стани в діапазоні доз 25-300 кГр. На рис. 2 представлені ІЧ спектри ВЦС, що поглинув дозу 100 кГр – (б) та 300 кГр – (в), зняті «на просвіт». Їх зіставлення свідчить, що у вказаному діапазоні доз відбуваються суттєві і закономірні зміни піків валентних та деформаційних коливань зв'язків вільних груп. В області 3100–3000 cm^{-1} смуги ν коливань $\text{C}-\text{H}$ (3056 та 3018 cm^{-1}) втрачають свою інтенсивність при $D=100$ кГр і остаточно вичерпуються при $D=300$ кГр. Аналогічна картина спостерігається для валентних коливань зв'язку $\text{C}=\text{H}$ при 960 та 1408 cm^{-1} . Смуга ν коливань зв'язку $\text{C}=\text{C}$ 1598 cm^{-1} складна, на неї накладається смуга δ $\text{C}-\text{H}$. При інтенсивності опромінення $D=300$ кГр мономер ВЦС переходить в прозорий твердий продукт. В опромінену зразку зникають смуги, cm^{-1} : 1600 – скелетних коливань подвійного зв'язку, та дещо змінюється смуга 1023, що відповідає за валентні коливання силоксанової групи. Основна смуга $\text{Si}-\text{O}$ 1072 cm^{-1} істотно не змінюється, що свідчить про збереження циклічності вихідного мономеру в умовах експерименту.

Деякі зміни профілю смуг деформаційних коливань силілметильних груп в області 650–950 cm^{-1} , свідчить про їх участь в реакції зшивки макромолекул. Поява смуги 910 cm^{-1} , що спостерігалось нами в опроміненіх зразках,

на думку авторів [4], відповідає виникненню $\equiv\text{SiCH}_2\text{Si}\equiv$ зв'язку. На підставі спектроскопічних досліджень можна припустити, що при малих дозах опромінення основним напрямком реакції є радикальна полімеризація вінілцикло-силоксану по вільній групі (схема 2).



При збільшенні поглиненої дози в процес хімічного перетворення залучаються метильні групи у атомів кремнію, що входять в силоксановий цикл. Судячи з інтенсивності поглинання смуги 910 cm^{-1} , дана реакція є побічною в умовах експерименту.

За стандартною методикою [7] нами був оцінений ступінь перетворення вільних груп в умовах експерименту (табл. 1). Розрахунок вичерпування вільних груп проводили за зменшенням інтенсивності (площі) смуги валентних коливань $\text{C}=\text{H}_2$ груп при 3056 cm^{-1} , за внутрішній стандарт приймалася смуга поглинання валентних коливань $\text{C}-\text{H}$ 2964 cm^{-1} .

З таблиці 1 видно, що при $D=300$ кГр в продукті полімеризації спостерігаються залишкові вільні групи і ступінь конверсії мономеру складає 96 %.

Опромінення розчинів олігометилгідридсилоксану, що містять різну кількість вінілцикло-силоксану, призводить до твердих продуктів. Причому збільшення вмісту ВЦС в суміші підвищує твердість полімерів, що утворюються. Методом ІЧ спектроскопії вивчена суміш (ГКЖ-94М):(ВЦС)=25:75, яка достатньо близько відповідає осново-еквімолярному співвідношенню гідридсилієвих та вінілсилієвих груп в компонентах суміші.

З рис. 3 видно, що спектр (а) вихідної композиції представляє собою сумарне накладення спектрів двох речовин з урахуванням пропорції сполучень. Хімічної взаємодії при кімнатній температурі не спостерігається. В опроміненіх зразках при поглинених дозах 100 і 300 кГр смуги валентних та деформаційних коливань $\text{C}-\text{H}$ зв'язків (3055, 3017, 1598 і 1408 cm^{-1}) практично

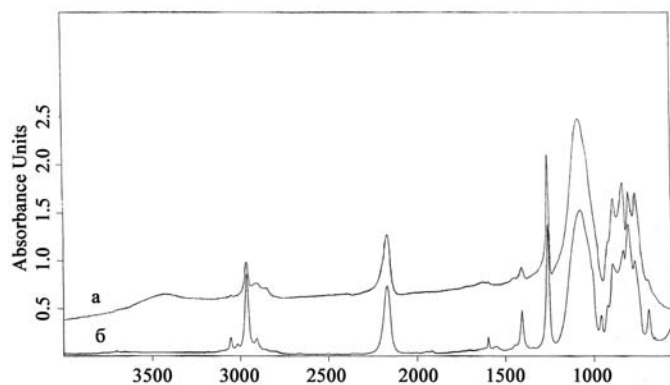


Рис. 3. ІЧ спектри суміші ВЦС (75%) та ГКЖ-94М (25%): а – вихідної, б – опроміненої після $D = 100$ кГр

Таблиця 1

Перетворення вільних груп

Поглинена доза, кГр	Відносна площа піків поглинання груп атомів			Вільні групи, %	Ступінь конверсії, %
	$\text{C}=\text{H}_2$	$\text{C}-\text{H}$	$\text{C}=\text{H}_2/\text{C}-\text{H}$		
0	0,172	1,740	1,0000	100,0	0,0
100	0,030	1,831	0,0164	16,4	83,6
300	0,007	1,609	0,0040	4,0	96,0

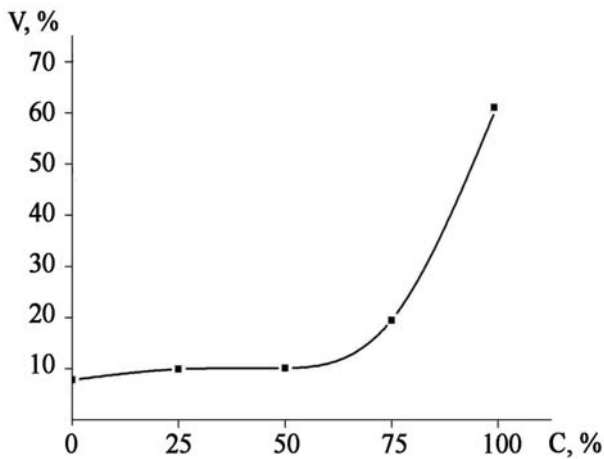
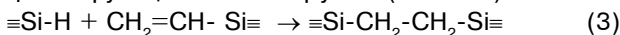


Рис. 4. Заповнення пор цементного каменю (V) рідиною протягом 24 год при 25 °С в залежності від вмісту ВЦС в ГКЖ-94М

знижують по відношенню із спектром вихідної суміші. Ця обставина свідчить про більш інтенсивне вичерпування вільних груп ВЦС в суміші, ніж в індивідуальному сполученні в процесі опромінення.

В спектрі (в) спостерігається явне зменшення інтенсивності валентних коливань Si-H зв'язку при 2167 см⁻¹ і поява нової смуги 907 см⁻¹.

Виходячи з аналізу ІЧ спектрів зразків композиції при малих дозах, що поглинаються, проходить роздільна полімеризація ВЦС по вільним групам (схема 2) та наростання молекулярної маси олігомеру ГКЖ-94М за рахунок конденсації кінцевих гідроксильних груп (схема 1). При D>100 кГр ініціюється реакція ГКЖ-94М і ВЦС по функціональним групам (схема 3):



Отримані плівки представляють собою непрозорі мутні речовини, що може свідчити про відсутність взаєморозчинності полімерів.

Водопоглинання контрольних циліндрів із цементного каменю визначали за ДСТУ Б В.2.7-170, воно складало 17,09 %, що відповідає їх відкритій поровості.

Спостереження за поглинанням просочуючих розчинів цементним каменем протягом 24 год при 25 °С показало (рис. 4), що у індивідуальному вигляді ГКЖ-94М заповнює простір вільних пор на 8%. Даний факт свідчить, що маючи високу в'язкість ГКЖ-94М сорбується в поверхневих шарах цементного каменю.

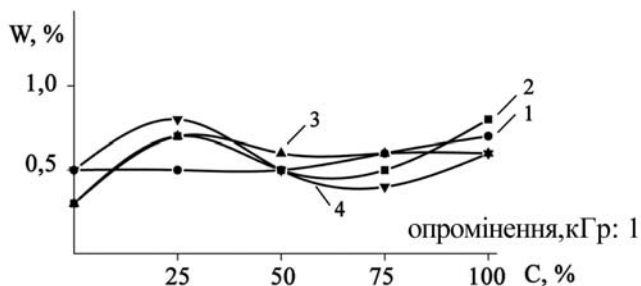


Рис. 5. Залежність водопоглинання (W) просочених та опроміненних зразків цементного каменю в залежності від вмісту ВЦС у ГКЖ-94М, при дозах опромінення, кГр: 1 - 25; 2 - 50; 3 - 100; 4 - 200

Введення в нього активного розчинника в концентрації 25–50 % від маси ГКЖ-94М збільшується об'єм заповнених пор лише до 10 %, тобто на 2 %. При вмісті розчинника 75 %, заповнюється приблизно 20 % вільних пор. Ця обставина свідчить про високі сорбційні здатності ГКЖ-94М по відношенню до компонентів цементного каменю за рахунок активних гідридних Si-H груп.

Водопоглинання просочених і опроміненних зразків цементного каменю різко падає (рис. 5) порівняно з контролем. Причому водопоглинання зразків просочених чистим ГКЖ-94М і утворюючим поверхневу плівку складає 0,3...0,5 %, що в 34–57 разів менше, ніж контрольних.

Аналіз рис. 5 свідчить, що більший вплив на водопоглинання має склад суміші, ніж доза опромінення. Так, введення 25% ВЦС в ГКЖ-94 М призводить до підвищення водопоглинання зразків на 40–50 % порівняно з чистим ГКЖ-94М, що може бути пояснено роздільним перетворенням олігомера ГКЖ-94М і мономера ВЦС. При цьому «in vitro» виходять мутні продукти реакції, характерні для неоднорідних, а як наслідок, більш проникливі для води плівок. Стабільні дані отримані при співвідношенні компонентів 50/50. Вірогідно, при даному співвідношенні досягається максимальне суміщення компонентів. Переважання ВЦС (75 %) погіршує суміщення ГКЖ-94М з продуктами опромінення, хоча водопоглинання модифікованих зразків при цьому не перевищує 0,4...0,6 %.

Визначення показників міцності зразків цементного каменю проводили за ГОСТ 10180, межа міцності при стиску контрольних зразків складала 23 МПа. З аналізу рисунка 6 слідує, що додавання до просочувального складу на основі ГКЖ-94М активного розчинника – мономера ВЦС і збільшення дози опромінення призводить до зміцнення цементного каменю. Причому максимальну міцність при стиску виявляють зразки імпрегновані складом ГКЖ-94М/ВЦС = 25/75. Даний склад, як було відмічено раніше, відповідає осново-еквімольному співвідношенню реакційних груп компонентів і при D=200 кГр, на ряду з конденсацією гідроксильних груп олігомеру ГКЖ-94М, відбувається полімеризація і прищеплення ВЦС на ГКЖ-94М за схемою (3).

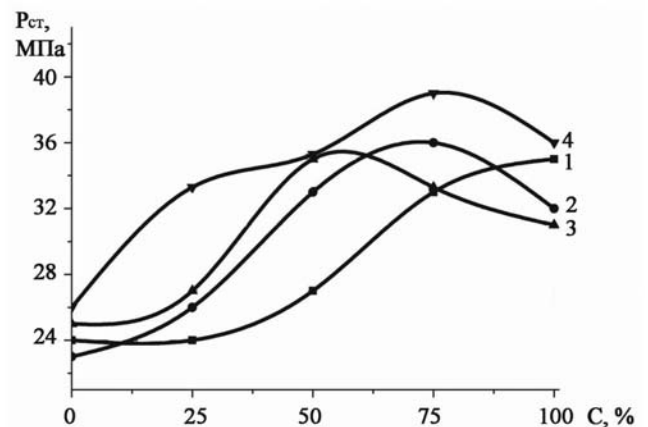


Рис. 6. Межа міцності при стиску (P_{ст}, МПа) модифікованих цементних зразків в залежності від концентрації (С) ВЦС в ГКЖ-94М, при дозах опромінення, кГр: 1 - 25, 2 - 50, 3 - 100, 4 - 200

Таким чином проведені дослідження свідчать, що при радіаційному впливі з дозою 25–300 кГр на ГКЖ-94М основним напрямком реакції є твердіння за рахунок конденсації кінцевих гідроксильних груп. Вінілгексаметилциклотетрасилоксан в подібних умовах полімеризується за вінільними групами.

При змішуванні компонентів при дозах більше 100 кГр, наряду з описаними перетвореннями ініціюється реакція приєднання гідридної групи ГКЖ-94М до вінільної групи ВЦС.

Максимальне зниження водопоглинання цементного каменю досягається його просочуванням ГКЖ-94М з мінімальною дозою опромінення. У випадку необхідності максимального збільшення міцності цементного каменю імпрегнування слід вести складом ГКЖ-94М/ВЦС = 25/75 і опроміненням дозою більше 200 кГр.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гидрофобизация / А.А. Пашенко, М.Г. Воронков, Л.А. Михайленко и др. – К.: Наукова думка, 1974. – 240 с.
2. Хананашвили Л.М., Андрианов К.А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. – М.: Химия, 1983. – 416 с.
3. 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.
4. Colthup N.B. Introduction of Infrared and Raman Spectroscopy. – Academic Press: New York. – 1975. – 335 с.
5. Delides C.G., Cook B.W. IR and solubility studies of irradiated linear polysiloxene / Radiat. Phys. Chem. – 1980. – V. 15, № 4. – P. 547 – 552.
6. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. – М.: Наука, 1968. – 699 с.
7. Гусельников Л.Е., Полак Л.С., Наметкин Н. С., Чернышева Т.И. Радиационная полимеризация полифункциональных кремнийорганических

УДК 666.92:517.9

Лаповська С.Д., зав. лабораторією, канд. техн. наук, старш. наук. співроб.,

Державне підприємство "Український науково-дослідний і проектно-конструкторський інститут будівельних матеріалів та виробів", м. Київ, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДИСПЕРСНОГО АРМУВАННЯ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ НІЗДРЮВАТОГО ФІБРОБЕТОНУ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДНЕННЯ

Досвід виготовлення виробів з ніздрюватого фібробетону свідчить, що отримана в результаті ретельного перемішування рівномірна і упорядкована структура суміші може зазнавати різних, в тому числі і деструктивних, змін на будь-якому з подальших етапів, починаючи від формування виробів.

Найважливішою задачею є визначення умов, що забезпечують збереженість структури ніздрюватобетонної суміші та набір спученим ніздрюватобетонним масивом міцності, необхідної для сприйняття напружень, що виникають в процесі тверднення та під час експлуатації.

Як відомо, процес тверднення ніздрюватого бетону пов'язаний з протіканням реакції гідратації і починається безпосередньо після затворення сухих компонентів водою. В перший період міцність матеріалу носить чисто механічний характер, обумовлений силами внутрішнього тертя між компонентами. При низьких значеннях величини цих впливів порушується структура ніздрюватої матриці, що є наслідком впливу механічних дій або осадки під дією гідростатичного тиску.

Як показав ряд експериментів, в результаті додавання полімерних волокон відбувається зближення часток цементу і заповнювача, яке призводить до обмеження їхнього вільного переміщення, що і викликає підвищення в'язкості суміші. Армуючі волокна, що мають певну довжину, утворюють просторовий каркас і перешкоджають осіданню суміші.

Найміцніший каркас утворюється при додаванні оптимальної кількості волокон визначеної довжини, що утворює достатню кількість контактів між волокнами. При використанні коротких волокон їхню кількість необхідно збільшити, але обов'язково враховувати можливість агрегування при надлишку арматури, що може спровокувати утворення ослаблених зон, здатних привести до осідання суміші та підвищення маси виробів. Проведені попередні дослідження підтвердили гіпотези щодо активної ролі дисперсної арматури в формуванні структури ніздрюватого фібробетону та забезпеченні його властивостей при наступному твердненні [1–2].

Мета даної роботи – це дослідження впливу дисперсного армування на структуроутворення ніздрюватого фібробетону автоклавного тверднення.

В якості об'єкта досліджень використовувався газобетон автоклавного тверднення марки за середньою густиною D400. В ході підготовки експериментів готувались суміші з волокнами та без них.

Для дослідних формовок зразків ніздрюватого фібробетону автоклавного тверднення використано наступні сировинні матеріали:

- портландцемент ПЦ І-500 згідно з ДСТУ Б В.2.7-46 (виробництва ВАТ «Балцем»);
- вапно негашене кальцієве згідно ДСТУ Б В.2.7-90-99 (виробництва ВАТ «ЭЗЯБИИ») активністю 82%;