



**Омельчук В.В., аспірант,  
Київський національний університет будівництва і архітектури (КНУБА),  
Науково-дослідний інститут в'яжучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського (НДІВМ), м. Київ**

Омельчук В. В.

## СУМІЩЕНІСТЬ ДОБАВОК ЕФІРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ З СЕРЕДОВИЩЕМ ЛУЖНОГО ЦЕМЕНТУ

У статті розглянуто властивості ефірів целюлози як основних водоутримуючих добавок в сухих будівельних сумішах модифікованих та показані проблемні питання при їх використанні в рецептурах на основі лужних цементів. Досліджено зміни водоутримувальної здатності в залежності від типу ефіру целюлози та природи і кількості лужного компонента в системі, та вплив кількості добавок на водоутримувальну здатність і розтічність литих розчинових сумішей. Визначено зміни в характеристиці ефірів целюлози в середовищі сполук лужних металів.

Сучасний етап розвитку лужних в'яжучих речовин характеризується пошуком методів ефективної модифікації та розробкою на їх основі сучасних будівельних матеріалів, що мають підвищені, як технологічні, так і експлуатаційні властивості. Типовим прикладом ефективності хімічної модифікації мінеральних систем високомолекулярними сполуками є виробництво сухих будівельних сумішей модифікованих (СБСМ), які набули широкої популярності саме за причин можливості забезпечення високої якості і технологічності виконання оздоблювальних робіт.

Разом з цим, СБСМ виглядають як найбільш перспективні будівельні матеріали для використання в їх складі усіх типів лужних цементів, що відповідають ДСТУ Б В.2.7-181 «Цементи лужні. Технічні умови», з врахуванням конкретного призначення матеріалу. Це пояснюється технологічними особливостями виробництва сухих сумішей, коли рецептура цементу може бути реалізована безпосереднім дозуванням вихідних сировинних матеріалів (алюмосилікатні та лужні компоненти) з подальшим їх швидкісним змішуванням разом з іншими складовими суміші.

50-річний досвід досліджень, виробництва та впровадження лужних цементів дає можливість оцінити їх переваги, які полягають не тільки в можливості утилізації супутніх продуктів виробництва і як наслідок зменшенні собівартості продукту, але і в показниках таких властивостей, як висока міцність, підвищена корозійна та морозостійкість, жаростійкість та тріщиностійкість. Властивості лужних цементів підлягають регулюванню в певних межах за рахунок різноманітності вихідних матеріалів та їх співвідношенні в рецептурі, отже вони здатні забезпечити експлуатаційні переваги перед аналогічними продуктами на основі портландцементу [1;2]. Однак, можливість забезпечення регламентованих властивостей СБСМ в значній мірі обумовлено наявністю в їх рецептурах функціональних хімічних модифікуючих добавок, котрі, як правило, є високомолекулярними сполуками – природні та синтезовані полімерні речовини. При цьому, є такі, без вмісту яких практично неможливе існування продукту. До них слід віднести, перш за все, водоутримуючі добавки, промислові продукти яких представлені в основному ефірами целюлози (ЕЦ).

Необхідність використання таких добавок в рецептурах СБСМ різного функціонального призначення визначається особливостями тонкошарової технології застосування більшості продуктів групи сухих сумішей: шар розчину без вмісту водоутримуючих добавок при твердненні втрачає значну кількість рідкої фази за рахунок водовідбору основою та поверхневого випаровування, що таким чином затримує розвиток структуро-

утворення і негативно позначається на фізико-механічних властивостях затверділого шару. В цілому ЕЦ забезпечують високу водоутримувальну здатність, загущуючу та стабілізуючу властивості, запобігають седиментації та надають необхідні реологічні властивості розчиновим сумішам. Крім того, такі добавки виступають у якості поверхнево-активних речовин, плівкоутворювачів, захисних колоїдів та емульгаторів. Саме тому, вони є досить вивченими, пропонуються багатьма виробниками як практично обов'язкові при проектуванні рецептурних рішень, заснованих на використанні традиційних в'яжучих речовин.

Однак, на відміну від сполук кальцію і магнію, які впливають на ЕЦ в традиційних цементних системах, в матриці лужного цементу вони підлягають впливу лужного середовища натрієвої і калієвої природи. Тому, визначення ефективності їх застосування в СБСМ на основі лужних цементів потребує проведення експериментальних досліджень.

Метою даної роботи є дослідження суміщеності ефірів целюлози з лужними компонентами шлаколужного цементу для визначення можливостей їх застосування в якості водоутримуючих добавок при розробці сухих будівельних сумішей модифікованих для розчинів литої консистенції.

Цементуюча композиція була представлена шлаколужним цементом (тип ЛЦЕМ І) у відповідності до національного стандарту України ДСТУ Б В.2.7-181:2009:

- в якості алюмосилікатного компонента використано гранульований доменний шлак виробництва ПАТ «ММК ім. Ілліча» (м. Маріуполь, Україна) згідно з ДСТУ Б В.2.7-261:2011 (модуль основності  $Mo=1,18$ , питома поверхня  $450 \text{ м}^2/\text{кг}$  за приладом Блейна);

- в якості лужних складових цементу використовували: каустичну соду ( $\text{NaOH}$ ), кальциновану соду ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) та метасилікат натрію ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ );

- модифікуючі хімічні добавки були представлені низьков'язкими простими ефірами целюлози (табл. 1).

Випробування розчинових сумішей здійснено за методиками національного стандарту України ДСТУ Б В.2.7-126:2011 «Суміші будівельні сухі модифіковані». Водоутримувальну здатність розчинових сумішей визначали при застосуванні кільця ( $D=100 \text{ мм}$ ,  $H=12 \text{ мм}$ ), та розраховували у відсотках до вмісту води у матеріалі. Розтічність визначали шляхом вільного розливу розчинової суміші з кільця ВІКА. Зміни у хімічній структурі добавок в умовах середовища лужних компонентів цементу простежували за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Характеристика добавок на основі простих ефірів целюлози

№	Найменування	Хімічний тип	В'язкість*, мПа·с	Рекомендації по застосуванню
1	WeKcelo MP 400	ГПМЦ	250÷550	Наливні підлоги
2	WALOCEL MT 400 PFV	ГЕМЦ	300÷500	
3	FINNFIX BDA	Na-KМЦ	700÷1200*	Флотація мінералів; миючі засоби; для виробництва паперу, цегли
4	Gabrosa HV		3800÷3920	Бурові розчини

\* – значення в'язкості для 2,0 % водних розчинів, окрім добавки «FINNFIX BDA» (4 % водний розчин)

Для характеристики поведінки ЕЦ в середовищі лужної цементної системи слід враховувати особливості цих сполук.

Похідні целюлози, які широко використовуються в будівництві, є розчинними у воді полімерами, що отримані з природньої целюлози, одного з найбільш поширених полімерів в природі. Целюлоза – полісахарид, полімер з хімічною формулою  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ , яка в силу утворення міцної системи водневих зв'язків всередині макромолекул і між ними (рис. 1), є не розчинною у воді. Однак, кожна ланка макромолекули целюлози містить три гідроксильні групи, які здатні вступати в реакції з утворенням простих та складних ефірів, які у свою чергу можуть бути розчинними [3].

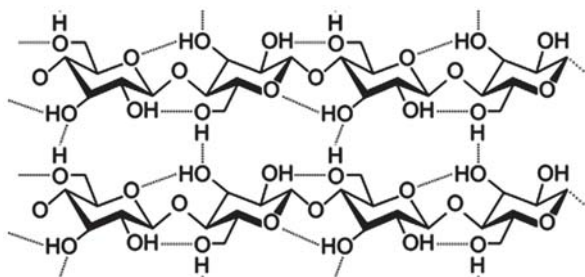


Рис. 1. Структурна формула макромолекули целюлози

ЕЦ мають загальну хімічну формулу  $[C_6H_7O_2(OH)_3-x(OR)]_n$ , якій відповідає структура молекули, наведена на рис. 2: де  $n$  – ступінь полімеризації;  $x$  – число заміщених гідроксильних груп (ступінь заміщення);  $R$  – алкіл, ацил або залишок мінеральної кислоти.

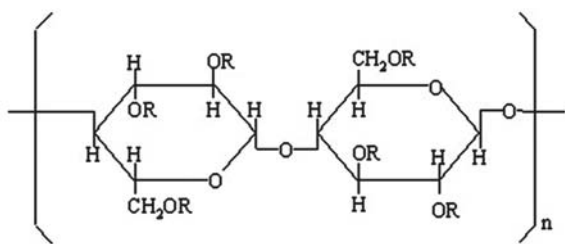


Рис. 2. Структура молекули ефіру целюлози

Ці характеристики визначають основні властивості синтезованих продуктів, при якому підвищення ступеня полімеризації призводить до отримання ефірів з більшим значенням в'язкості їх розчинів, а ступінь та характер заміщення визначають головним чином хімічні властивості, зокрема характер розчинності.

Складні ЕЦ, на відміну від простих, термічно мало-стабільні і мають низьку хімічну стійкість до дії кислот і лугів, тому широкого використання як кінцеві продукти майже не знайшли. У свою чергу, водорозчинні прості ЕЦ пропонуються багатьма виробниками та застосовуються у різних галузях промисловості [4].

У будівельній галузі найбільш поширеними водоутримуючими добавками на основі ЕЦ є: гідроксиетилметилцелюлоза (ГЕМЦ), гідроксипропілметилцелюлоза (ГПМЦ) та карбоксиметилцелюлоза (Na-KМЦ).

Для надання необхідних спеціальних властивостей будівельному матеріалу вони можуть бути додатково модифіковані хімічними речовинами – як фізично змішані, так і хімічно зв'язані. В загальні, модифіковані прості ефіри целюлози можуть містити будь-яку добавку, але на практиці вони обмежені тими, дія яких майже не залежить від системи традиційних в'язучих речовин, а в інших випадках вказується їх сумісність. Більшість таких модифікаторів отримують окремо, а потім змішують і подрібнюють разом з ЕЦ.

Відомо, що прості ЕЦ є доволі стабільними за своїми властивостями в умовах середовища з  $pH=3...12$ . Однак, відмічено, що в умовах високої лужності середовища можлива окисна деструкція, що зумовлює спад в'язкості [5]. Разом з цим показано [6], що навіть в насиченому вапняному середовищі деструкція ЕЦ частково відбувається, хоча і є незначною.

Отже, позиція дослідників щодо стійкості ЕЦ в високолужному середовищі, утвореному сполуками натрію та калію, неоднозначна.

Можливість змін в характеристиці ЕЦ в середовищі сполук натрію розглянуто в експериментах, результати яких наведено на рис. 3. Досліджували зміну водоутримувальної здатності литих розчинових сумішей в залежності від типу ЕЦ та природи і кількості лужного компонента в системі.

З експериментальних даних (рис. 3) видно, що наведені добавки ЕЦ при витраті 0,16 мас. % забезпечують водоутримувальну здатність розчинових сумішей без лужного компонента на рівні 97...98 %. При вмісті лужного компонента понад 1...2 мас. % водоутримувальна здатність розчинових сумішей стрімко знижується і вже не забезпечує регламентоване значення 90 %. При цьому, найбільшого впливу зазнають добавки при використанні в якості лужного компонента каустичної та кальцинованої соди. Між тим, добавка типу Gabrosa HV на відміну від інших досліджених ЕЦ зберігає водоутримувальну здатність на рівні  $\geq 90$  % у більш широкому діапазоні витрати лужного компоненту: до 2 мас. % для NaOH, до 12 мас. % для  $Na_2CO_3$  та більше 12 мас. % для  $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$ .

Вплив кількості ЕЦ на водоутримувальну здатність та розтічність литих розчинових сумішей при використанні метасилікату натрію (2 мас. %) в якості лужного компонента простежується на рис. 4.

При витраті ЕЦ до 0,4...0,8 мас. % відбувається ефект пластифікації і як результат підвищується розтічність розчинових сумішей. При цьому, максимальний ефект пластифікації спостерігається при використанні добавки WeKcelo MP 400 (тип ГПМЦ). При збільшенні витрати добавок загущуюча здатність ефірів целюлози починає переважати і, як наслідок, зменшується розтічність. Найбільшою водоутримувальною здатністю характеризується добавка Gabrosa HV (тип Na-KМЦ), так як має най-

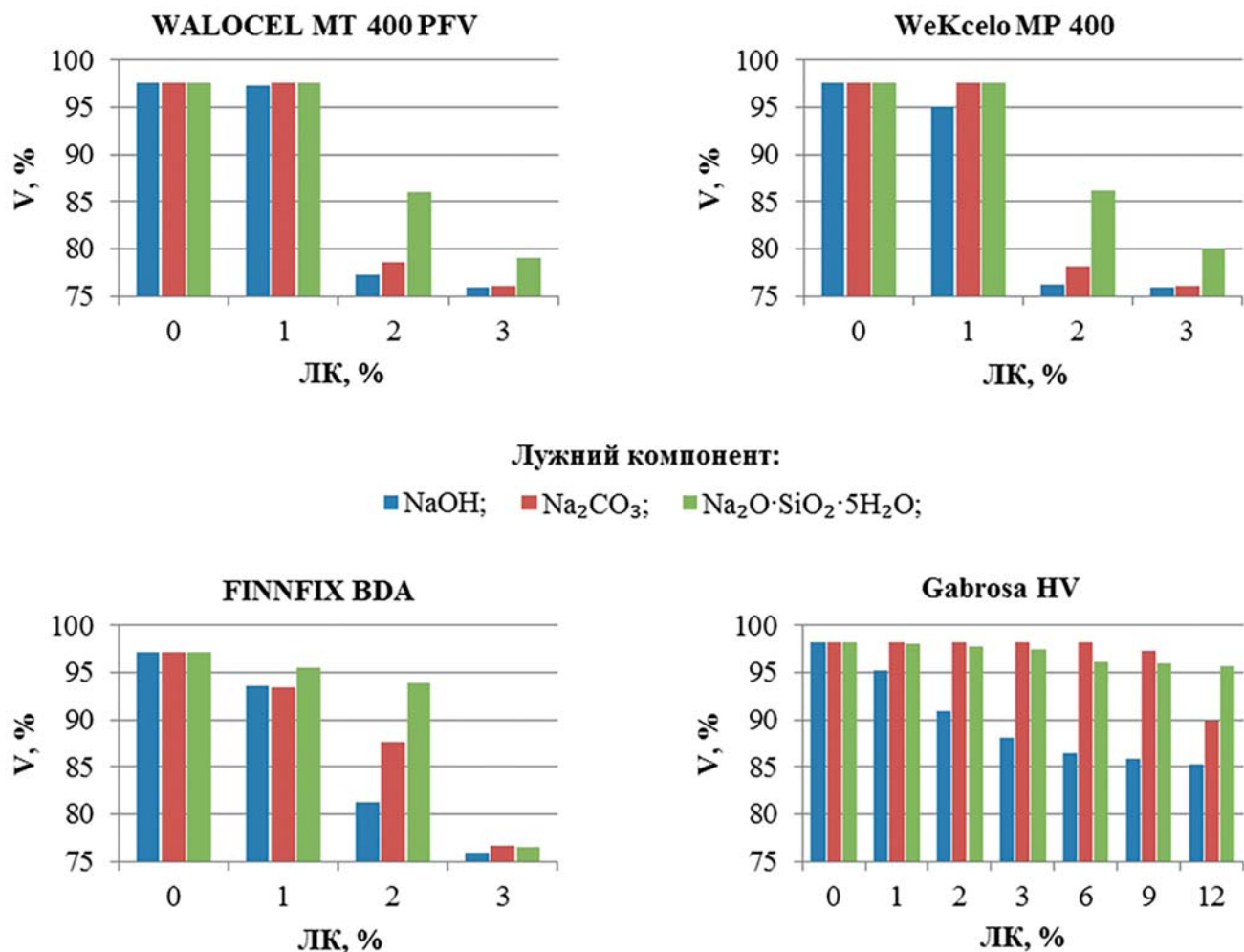


Рис. 3. Залежність водоутримувальної здатності (V) розчинових сумішей від типу ефіру целюлози та витрати лужних компонентів (ЛК) цементу (вміст ефіру целюлози – 0,16 мас. %; В/Т=0,24)

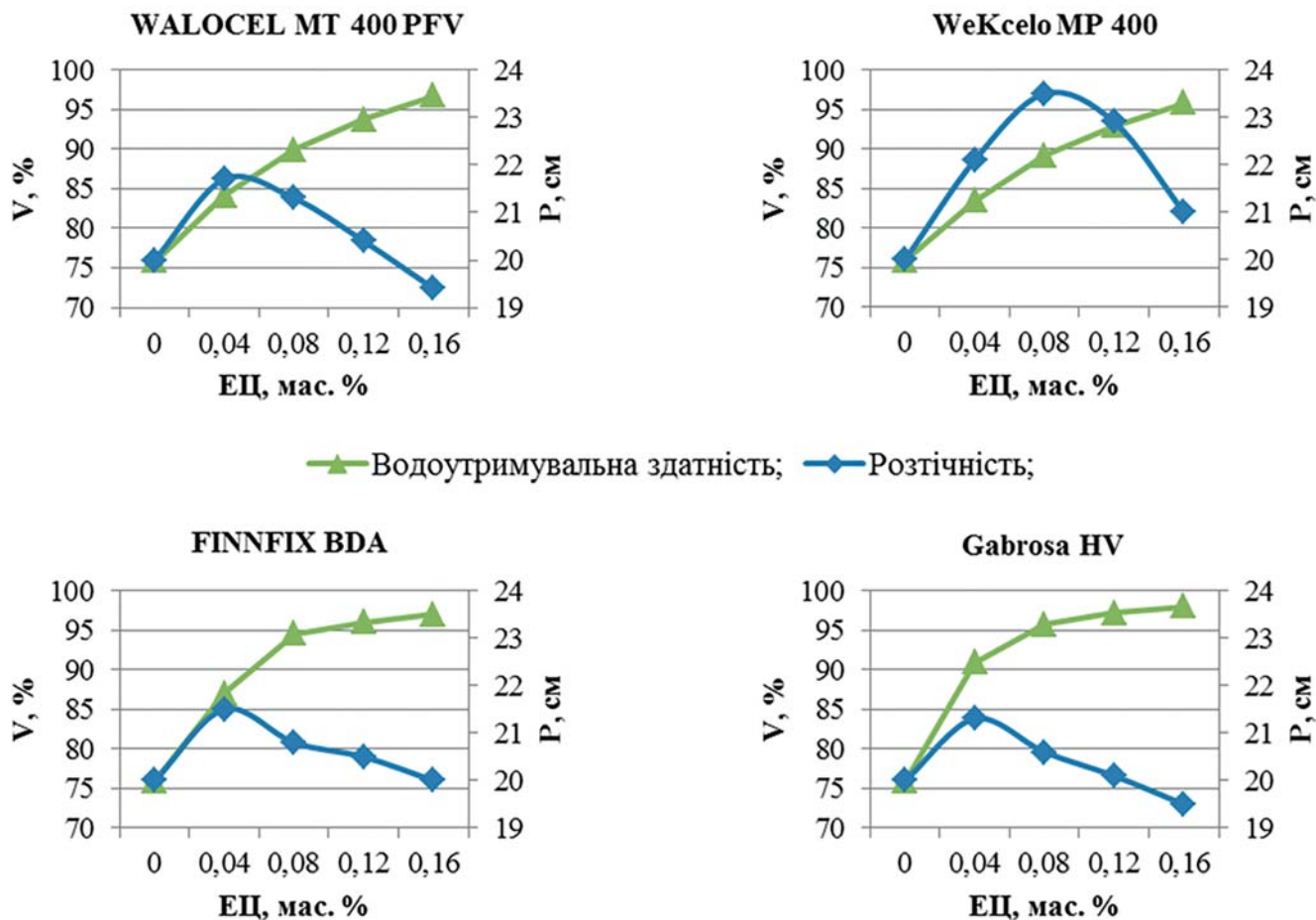


Рис. 4. Водоутримувальна здатність (V) та розтічність (P) розчинових сумішей в залежності від типу та вмісту ефіру целюлози (ЕЦ) цементу (лужний компонент Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O – 2 мас. %; В/Т=0,24)

більшу серед розглянутих добавок молекулярну масу та в'язкість.

Відомо [7;8;9], що схильність до деструкції полімерів визначається такими основними факторами, як природа функціональних груп і зв'язків у макромолекулі, а також її структурою. При цьому деструкція целюлози та її похідних може супроводжуватися гідролізом бічних функціональних груп і каталізується кислотами або лугами.

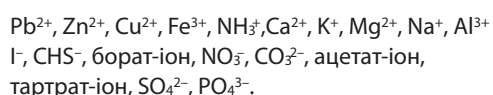
При дії на карбоксиметилцелюлозу розведених і концентрованих розчинів кислот і лугів вже при кімнатній температурі можлива деструкція глікозидних зв'язків, проте без відщеплення карбоксиметильних груп. Метоксильні групи ефірів целюлози також стійкі до дії лугів і більшості кислот.

Аналіз ІЧ-спектрів вихідних добавок ЕЦ і після впливу метасилікату натрію, у кількості, що призводило до втрати водоутримувальної здатності, показав, що хвильові числа в області 1500...900  $\text{см}^{-1}$ , які характеризують коливання С-Н-, С-О- і О-Н-зв'язків, коливання глікозидного зв'язку та глюкопіранозного кільця целюлози зберігалися. Це свідчить про збереження або незначну кількість розриву даних зв'язків. При цьому спостерігалось збільшення коливань в області 3550...3100  $\text{см}^{-1}$  зв'язків, що беруть участь в між- і внутрішньомолекулярних Н-зв'язках, і може бути свідченням погіршення розчинення ефірів целюлози.

Разом з цим відомо, що катіони і аніони здатні викликати дегідратацію макромолекул розчинених у воді ЕЦ і знижувати, таким чином, температуру желатинізації розчинів. Під впливом електролітів можливий процес виділення високомолекулярних речовин з розчину (висолювання), в основі якого і лежить дегідратація [4].

Висолювання з водного розчину таких сполук відбувається при додаванні відносно великих кількостей електроліту, не підкоряється правилу Шульце-Гарді і є оборотним процесом.

У порядку посилення дегідратуючої дії і збільшення здатності знижувати температуру желатинізації іони розташовуються в наступний ряд:



Можна вважати, що іони Na, які присутні в розглянутих лужних цементних системах, мають сильну дегідратуючу дію, що й обумовлює підвищену ймовірність висолювання ефірів целюлози в лужних системах і втрату їх функціональних властивостей.

### Висновки

Встановлено, що ефективність застосування добавок ефірів целюлози в сумішах на основі лужних цементів має відмінності від традиційних систем, що обумовлено дією лужного компонента та підвищеною лужністю середовища.

Досліджені добавки на основі простих ефірів целюлози є стабільними за своїми властивостями в умовах середовища традиційних в'язучих речовин, та забезпечують водоутримувальну здатність розчинових сумішей на рівні 97...98 %.

В системах на основі лужного цементу з підвищенням витрати лужного компонента водоутримувальна здатність розчинових сумішей стрімко знижується та при певному вмісті лугу втрачається повністю, що залежить, як встановлено, від хімічного типу ефіру целюлози та виду лужного компонента. Найбільш стабільними з розглянутих хімічних типів простих ефірів целюлози є Na-KМЦ. При витраті водоутримуючих добавок до 0,4...0,8 мас. % в литих розчинових сумішах спостерігається ефект пластифікації; максимальний ефект характерний для добавки типу ГПМЦ.

З огляду на процеси, що відбуваються при впливі лужних компонентів на добавки ефірів целюлози, деструкція їх є маловірогідною. Однак, іони лужних сполук, при відносно великому їх вмісті можуть мати дегідратуючу дію, що обумовлює висолювання ефірів целюлози в лужних системах і як наслідок втрату їх функціональних властивостей.

Отже, суміщеність добавок ефірів целюлози припустима при забезпеченні певних умов, що потребує спеціальних досліджень, в тому числі продуктів певної хімічної модифікації високомолекулярних сполук, яка враховує призначення розчину з високими експлуатаційними характеристиками лужної цементуючої матриці.

### Література:

1. Глуховский В.Д. Грунтосиликаты.- Киев, Госстройиздат УССР, 1959.- 127 с.
2. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны/ под. ред. В.Д.Глуховского.- К.: Вища школа, 1979.- 232 с.
3. Роговин З.А. «Химия целлюлозы» М.:Химия, 1972.
4. Роговин З.А., Шорыгина Н.Н. «Химия целлюлозы и ее спутников» М.-Л.:ГНТИХЛ, 1953.
5. Целлюлоза и ее производные. В 2-х томах / Под ред. Н. Байклза, Л. Сегала. – М.: Мир, 1974.

6. J. Pourchez, A. Govin, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, B. Ruot, Alkaline stability of cellulose ethers and impacts of their degradation products on cement hydration, Cem. Concr. Res. 36 (2006) 1252-1256.
7. Энциклопедия Полимеров. Ред. коллегия: В. А. Каргин (глав. ред.) [и др. ] Т.1 А–К. М., Сов. Энци. , 1972. 1224 стб. с илл.
8. Энциклопедия Полимеров. Ред. коллегия: В. А. Кабанов (глав. ред. ) [и др. ] Т.2 Л–Полинозные волокна. М., Сов. Энци. , 1974. 1032 стб. с илл.
9. Энциклопедия Полимеров. Ред. коллегия: В. А. Кабанов (глав. ред. ) [и др. ] Т.3 Полиоксадиазолы–Я. М., Сов. Энци. , 1977. 1152 стб. с илл.