

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

УДК 693.542.4

*Н. Х. БЕЛОУС, С. П. РОДЦЕВИЧ, О. Н. ОПАНАСЕНКО, Н. П. КРУТЬКО,
О. В. ЛУКША, О. Л. ЖИГАЛОВА, А. Д. СМЫЧНИК***ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАРАФИНОВЫХ ЭМУЛЬСИЙ
НА СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ***Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси**(Поступила в редакцию 20.01.2015)*

Портландцементные (ПЦ) бетоны, используемые в дорожном, гидротехническом и промышленном строительстве, при эксплуатации подвергаются комплексу неблагоприятных факторов: периодическому увлажнению–высушиванию, замораживанию–оттаиванию, капиллярному подосу при контакте с водой, а также воздействию агрессивных растворов солей. По этой причине актуальной задачей строительного материаловедения является разработка прочных, водонепроницаемых, коррозионностойких составов бетонов, характеризующихся повышенной долговечностью [1,2]. В решении данной задачи, наряду с формированием мелкой, равномерно распределенной в объеме пористости бетонов, существенную роль играет гидрофобизация внутренней поверхности их пор и капилляров, которая может осуществляться при введении водоразбавляемых гидрофобизирующих добавок, в том числе парафиновых эмульсий (ПЭ), в воду затворения [3,4].

Малая степень использования ПЭ в цементно-песчаных (ЦПС) и бетонных смесях связана с их недостаточной стабильностью, низкой и неоднородной дисперсностью, а также ухудшением при введении эмульсий ряда характеристик бетонов. В связи с этим актуальной является задача получения и исследования новых видов ПЭ, характеризующихся заданным набором свойств и повышенной агрегативной устойчивостью.

Для получения ПЭ используют различные эмульгаторы (ЭМ), функцией которых является снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз парафин–вода, способствующее повышению их агрегативной устойчивости. В работе [5] в качестве ЭМ нами использован сорбитанполиоксиэтиленмоностеарат (сорбиталь С-20), обеспечивающий устойчивость эмульсий в щелочных портландцементных средах. В ряде работ [4,6,7] для придания бетонам пластифицирующих свойств, увеличения устойчивости в щелочных средах и повышения сродства парафина к кристаллогидратным новообразованиям бетонов в состав ПЭ вводят анионоактивные поликарбоксилатные суперпластификаторы (СП).

Цель данной работы – исследование комплексного влияния неионогенного ПАВ сорбиталь С-20 и поликарбоксилатного суперпластификатора на коллоидно-химические свойства парафиновых эмульсий и показатели водо- и солестойкости бетонов.

ПЭ получали механическим диспергированием, как описано в [5]. Содержание дисперсной фазы составляло ~ 46%, концентрация ЭМ ~12%. В качестве ЭМ использовали как сорбиталь С-20, так и его композицию с отечественным СП «Frem Giper-S»(ООО «Фрэймхаустрэйд») в интервале массовых соотношений С-20 : СП – 3,2:1 – 6,4:1. Основным показателем эффективности диспергирования являлась однородность эмульсий. ПЭ, полученные при соотношении С-20 : СП – 6,4:1, однородны и хорошо разбавляются водой. В то же время увеличение содержания СП до 3,2:1 приводит к образованию нестабильной, плохо разбавляющейся водой пасты.

Методом светорассеяния на лазерном анализаторе частиц («Analysette 22», фирма Fritsch) изучен гранулометрический состав полученных эмульсий. Анализ показал (рис. 1), что в ПЭ на основе сорбиталя С-20 наблюдается узкий интервал распределения по размерам частиц парафина, при этом их средний диаметр достигает 2,68 мкм. В этих эмульсиях фиксируется высокий процент содержания частиц одинакового диаметра, что в конечном счете должно оказывать благоприятное влияние на равномерность распределения парафиновых мозаичных пленок в капиллярно-пористой структуре бетонов. Для модифицированной композицией С-20 и СП парафиновой эмульсии (МПЭ) наблюдается более широкий разброс по размеру частиц, средний диаметр которых составляет 3,12 мкм. Такие отличия, однако, не оказывали существенного влияния на устойчивость эмульсий в насыщенном растворе гидроксида кальция, поскольку скорость роста глобул парафина для ПЭ и МПЭ, размер которых оценивали под микроскопом каждые 10 мин после внесения в насыщенный раствор гидроксида, величины одного порядка.

Рост размеров частиц в МПЭ, по-видимому, обусловлен снижением эмульгирующей способности С-20 при введении СП и стерическими препятствиями, возникающими при образовании адсорбционного сольватного слоя на поверхности парафиновых капель в процессе совместной конкурирующей адсорбции С-20 и СП, имеющих разветвленное химическое строение. Однако как в одном, так и в другом случае за счет формирования пространственной структуры обеспечивается агрегативная устойчивость ПЭ и МПЭ, что подтверждается проведенными структурно-реологическими исследованиями.

Реологические свойства ПЭ и МПЭ изучали на автоматическом реометре Physica MCR-101 (измерительная система пластина–пластина) в диапазоне скоростей сдвига: $D_r = 0 \div 300 \text{ c}^{-1}$. Структурно-реологические характеристики, отражающие межмолекулярные взаимодействия при формировании пространственных структурных сеток в ПЭ, следующие: условный статический предел текучести ($P_{к1}$, Па), граничное напряжение, соответствующее предельному разрушению структуры (P_m , Па), наибольшая ($\eta_{0, \text{мПа}\cdot\text{с}}$) и наименьшая пластическая (бингамовская) вязкость (η_m , мПа \cdot с), показатель прочности структурных связей (χ), которые рассчитывали по стандартным методикам [8,9].

Реологические кривые течения (рис 2, а, б) имели классический вид кривых структурированных неньютоновских систем, описываемые моделью вязкопластического тела Бингама–Шведова [9] и характеризовались резким падением эффективной вязкости (η , мПа \cdot с) в узком интервале напряжений (рис. 2, б) и умеренным ростом сдвиговых напряжений (τ , Па) (рис. 2, а). Ход кривых свежеприготовленных ПЭ с С-20 (рис. 2, а, б, кривая 1) указывает на то, что это система с хорошо структурированными межфазными адсорбционными слоями на поверхности частиц парафина, низким условным статическим пределом текучести (6,87 Па), высокими значениями напряжения предельного разрушения структуры (244,7 Па) и показателя прочности структуры (35,6), рассчитываемого по соотношению пределов прочности $P_m/P_{к1}$ [8]. Такие реологические показатели обусловлены образованием адсорбционно-сольватных слоев, экранирующих частицы парафина, предотвращающих его коагуляцию и повышающих прочность структуры ПЭ.

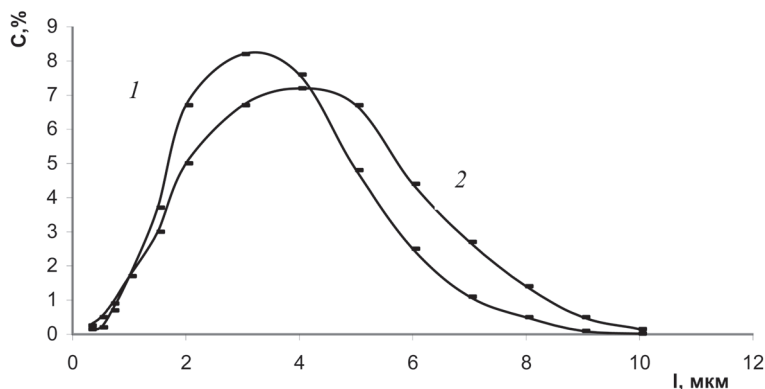


Рис. 1. Дифференциальные кривые гранулометрического состава ПЭ с С-20 (1) и МПЭ (массовое соотношение С-20:СП – 6,4:1) (2)

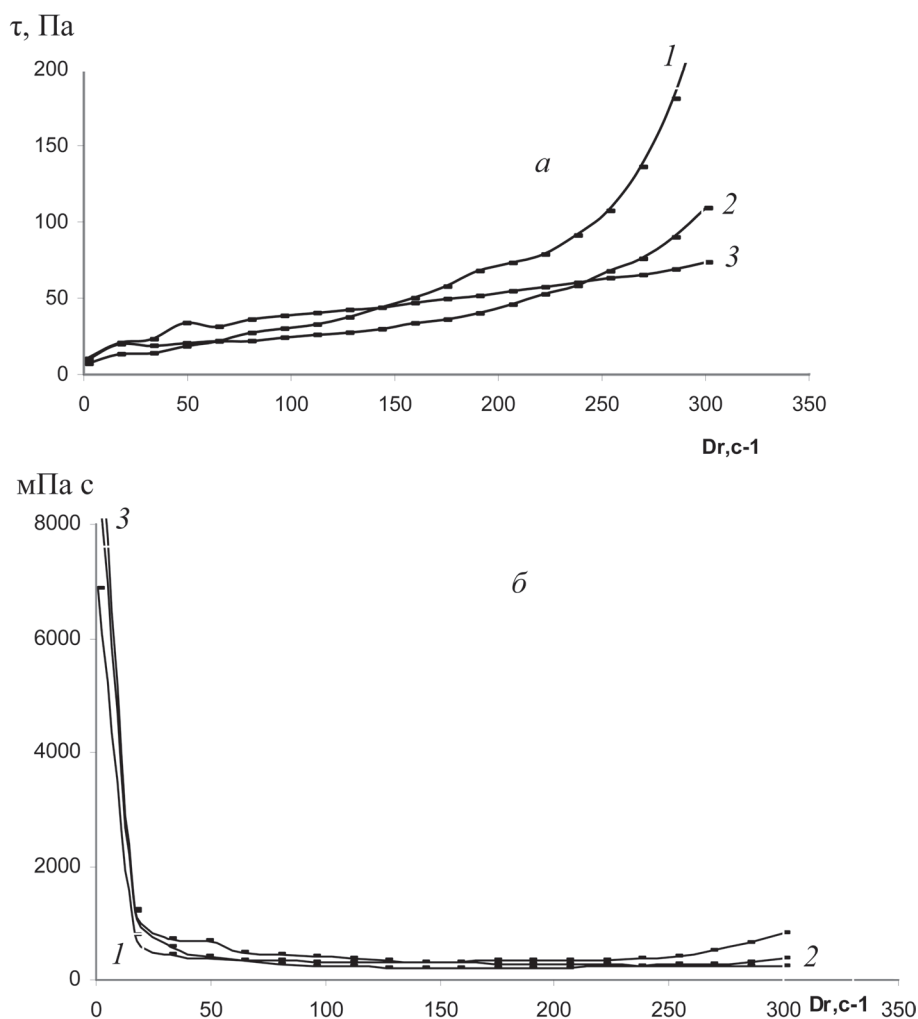


Рис. 2. Реограммы ($\tau-D_r$) (а) и ($\eta-D_r$) (б) свежеприготовленных ПЭ с С-20 (1) и МПЭ (массовое соотношение С-20:СП– 6,4:1) (2) и ПЭ через 10 мес хранения (3)

Модифицирование ПЭ СП (рис. 2, а, кривая 2) приводило к увеличению условного статического предела текучести до 9,15 Па, снижению напряжения предельного разрушения структуры до 109 Па и уменьшению показателя прочности структуры в 3 раза ($\chi = 11,9$). Результатом использования СП являлось также увеличение наибольшей пластической вязкости в системе (η_0), что, вероятно, связано с формированием при модификации ПЭ более плотных адсорбционно-сольватных слоев (рис. 2, б, кривая 2).

Следует отметить, что при хранении ПЭ в течение 10 месяцев происходит изменение их структурно-реологических показателей: рост в 1,5 раза условного статического предела текучести и наибольшей пластической вязкости, снижение в 3,5 раза напряжения предельного разрушения структуры и уменьшение в 5 раз показателя ее прочности (рис. 2, а, кривая 3). Визуально наблюдалось разрушение МПЭ в течение данного срока, что подтверждалось нетипичным ходом их реограмм и множеством аномальных эффектов, фиксируемых на кривых данного объекта.

ПЭ и МПЭ в количестве 0,1–2,0 мас.% от ПЦ (расчет на сухое вещество) сразу после получения вводили в воду затворения ЦПС. Использовали портландцемент марки М 500Д0 (ОАО «Красносельстройматериалы», Красносельск, РБ) [10], песок П 2 (карьер «Крапужино» Логойского района, фракции 0,16–3 мм), водоцементное отношение в ЦПС – 0,3. Параллельно были испытаны бездобавочные составы бетонов.

Побочным эффектом от введения ПЭ является существенная пластификация ЦПС, в связи с этим по методике [11] определяли их осадку конуса (ОК). Степень воздухововлечения в ЦПС

рассчитывали по сопоставлению расчетного и фактического объемных масс смесей с учетом удельной массы их составляющих по [12].

ЦПС заливали в кубы (4×4×4 см), которые отверждали на воздухе в нормальных температурно-влажностных условиях (НТВУ) ($T = 20 \pm 2$ °С, относительная влажность ~80–90%). После отверждения определяли плотность [13], кинетику твердения по изменению прочности при сжатии бетонов через 3, 7, 28 сут [14] и специальные свойства: водопоглощение (B_M , мас.%) [15], солепоглощение, коэффициенты водо- и коррозионной стойкости. Определение солепоглощения (C_M мас.%), коэффициентов водостойкости (K_B) и коррозионной стойкости ($K_{кор}$) проводили по методикам, описанным в [5].

При введении в ЦПС ПЭ их ОК, обусловленная адсорбцией мозаичных пленок на поверхности твердых фаз, увеличивалась в среднем от П 1 до П 2, при использовании МПЭ – до П 3, благодаря чему водоцементное отношение ЦПС может быть снижено в среднем на 15–17%.

Увеличение содержания ПЭ в указанном интервале дозировок приводило к небольшому росту интегральной пористости бетонов и воздухоовлечения (B) ЦПС до 7,0% (рис. 3, *a*, кривая 1) (для бетонов контрольного состава $B \sim 6,0\%$). Превышение концентрации ПЭ сопровождалось ростом подвижности, общей пористости бетонов и резким снижением их прочности.

Использование МПЭ увеличивало B до 7,2% (рис. 3, *a*, кривая 2) и способствовало небольшому снижению плотности бетонов (рис. 3, *б*). Результат не является неожиданным, несмотря на то что общеизвестен факт диспергирующего и дефлокулирующего действия СП, вводимых в бетоны в количестве 0,3–1 мас.%, приводящего к увеличению их плотности. В нашем случае, вероятно, снижение этой величины обусловлено концентрационным фактором, т. е. низким содержанием СП в ЦПС (1–3 мас.% от массы парафина).

Следствием введения эмульсий на С-20 в бетоны являлось увеличение пропорционально содержанию сроков схватывания, при оптимальной дозировке 1 мас.% прирост составлял 15–20 мин. Использование МПЭ не только не замедляло процесс гидратации, но и приводило к его ускорению. Авторы работ [4, 6, 7] связывают этот факт с дефлокуляцией новообразований под воздействием СП. Однако, по данным качественного и количественного рентгенофазового анализов (дифрактометр ДРФ-2,0, излучение CuK_α), нами установлено, что состав и, главное, степень окристаллизованности гидратных новообразований бетонов при введении МПЭ не изменяется по сравнению с немодифицированными ПЭ и бездобавочными бетонами, и в этом случае определяющим, вероятно, является фактор концентрации СП.

Результаты исследования прочностных свойств бетонов представлены на рис. 4, *a*. Присутствие МПЭ (1 мас.% от ПЦ) на 11–15% снижало конечную прочность бетонов, при этом ранняя $\sigma_{сж}$ (7 сут) превышала прочность контрольных бетонов и бетонов с ПЭ на 38–40% (рис. 4, *a*, кривая 3). При анализе результатов изучения кинетики твердения можно также сделать вывод

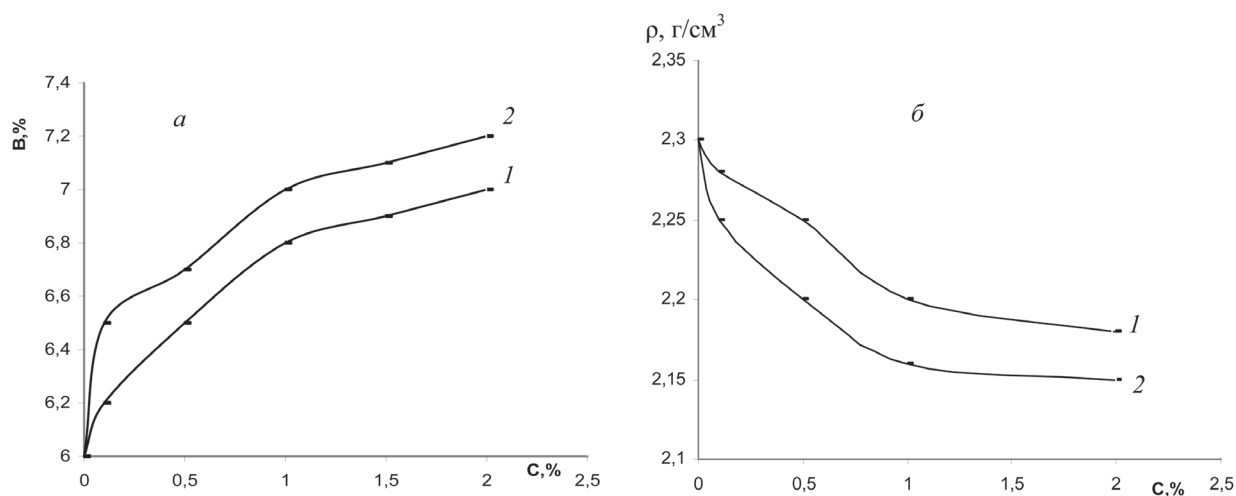


Рис. 3. Влияние содержания ПЭ с С-20 (1) и МПЭ (2) на воздухоовлечение ЦПС (*a*) и плотность бетонов (*б*)

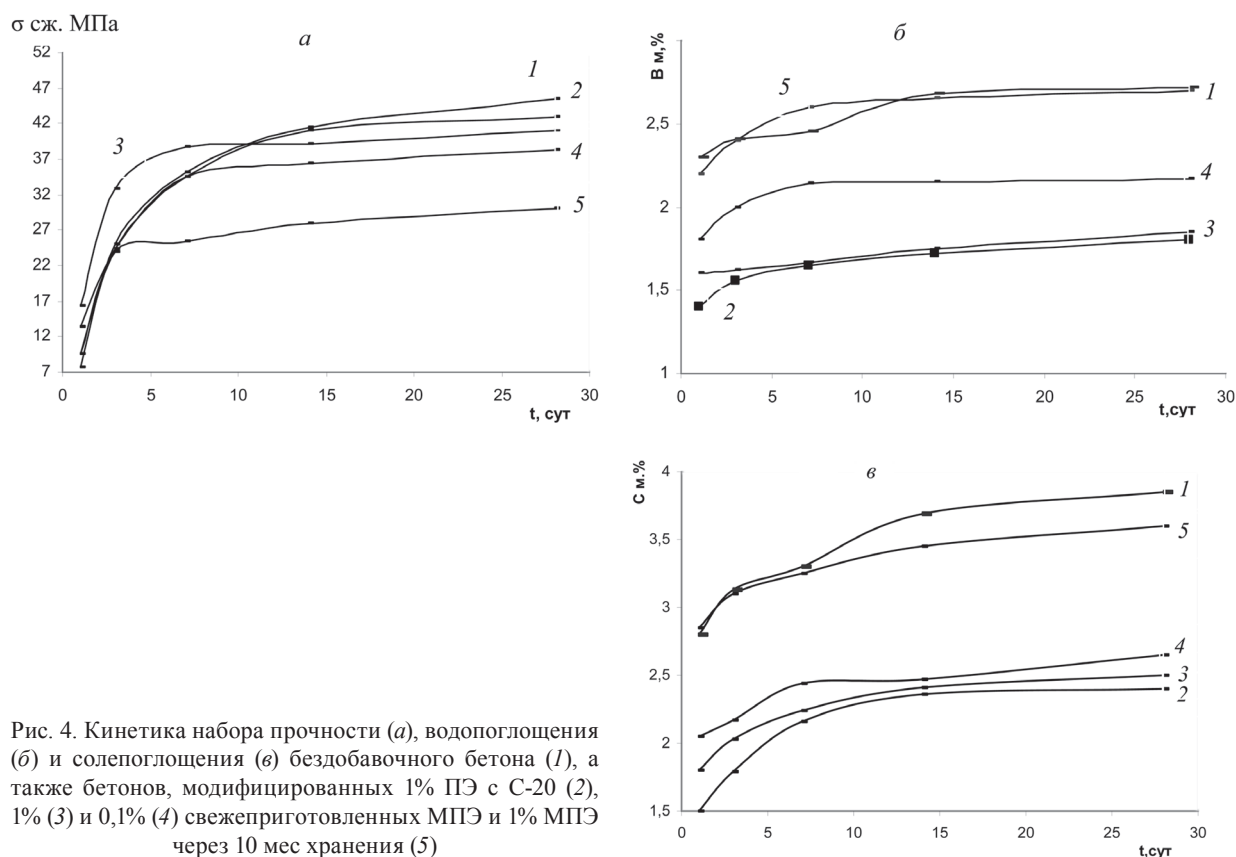


Рис. 4. Кинетика набора прочности (а), водопоглощения (б) и серопоглощения (в) бездобавочного бетона (1), а также бетонов, модифицированных 1% ПЭ с С-20 (2), 1% (3) и 0,1% (4) свежеприготовленных МПЭ и 1% МПЭ через 10 мес хранения (5)

о недостаточной прочности бетонов, в которых использовались МПЭ длительного хранения (рис. 4, а, кривая 5).

Использование в бетонах 1 мас.% ПЭ приводило к значительному уменьшению величины их водопоглощения (B_m) (рис. 4, б, кривая 2), B_m снижалось почти в 2 раза по сравнению с контрольными составами (рис. 4, б, кривая 1). Присутствие гидрофильного СП в составе эмульсий и его адсорбция на поверхности парафина сопровождалась незначительным снижением гидрофобизирующего эффекта МПЭ (рис. 4, б, кривая 3), который определялся содержанием эмульсий в бетоне (рис. 4, б, кривые 3, 4). Применение длительно хранившихся МПЭ в бетонах нецелесообразно, поскольку эффект гидрофобизации при введении таких эмульсий полностью отсутствует: B_m модифицированных бетонов не отличается от B_m бездобавочных составов (рис. 4, б, кривая 5).

Введение ПЭ и МПЭ в бетоны не обеспечивало повышение коэффициентов их водостойкости (K_B), после 28 сут хранения в воде K_B варьировался в интервале 0,9–0,95 (в контрольных образцах он составил 0,92), использование МПЭ длительного хранения даже приводило к снижению K_B до 0,8.

Для бетонов, содержащих ПЭ, характерны низкие величины серопоглощения (C_m) (рис. 4, в, кривые 2–4). Для них после хранения в растворах солей наблюдается существенный прирост прочности, коэффициент коррозионной стойкости ($K_{кор}$) бетонов, содержащих 1 мас.% ПЭ, повышался до 1,0–1,2, а МПЭ – до 1,3 (для контрольных составов $K_{кор} \sim 0,8$). Более высокую коррозионную стойкость сложно объяснить интегральной пористостью бетонов, ее можно связать с содержанием в них гидрофобизированных парафиносодержащих компонентов и коагулированных кристаллами соли и труднорастворимыми продуктами твердения, пор и капилляров [4].

Таким образом, изучены технологические свойства портландцементных бетонов, гидрофобизированных парафиновыми эмульсиями на основе неионогенного ПАВ сорбиталь С-20 и его смеси с поликарбоксилатным суперпластификатором бетонов. Показано, что использование СП приводит к увеличению осадки конуса, ранней прочности бетонов, а также к улучшению их прочностных показателей после хранения в растворе соли.

Литература

1. *Рамачадран В. С., Фельдман Р. Ф., Калленарди М.* Добавки в бетон / Под ред. А. С. Болдырева, В. Б. Ратинова. М.: Стройиздат, 1988.
2. *Батраков В. Г.* Модифицированные бетоны. М.: Стройиздат, 1998.
3. *Хигерович М. И., Байер В. Е.* Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов. М.: Стройиздат, 1979.
4. *Сивков С. П., Даулетбаева С. Ш.* // Строительные материалы. 2010. № 11. С. 18–20.
5. *Белоус Н. Х., Родцевич С. П., Опанасенко О. Н., Крутько Н. П., Лукша О. В., Жигалова О. Л., Смычник А. Д.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2014. № 4. С. 99–104.
6. *Махин Д. Ю.* Разработка способа получения эмульсий на основе промышленных нефтяных восков и их использование в строительных растворах и бетонах: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2013.
7. *Главина С. Ш.* Цементные растворы и бетоны с добавками модифицированных парафиновых дисперсий: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2012.
8. *Опанасенко О. Н., Крутько Н. П.* Свойства и применение битумных дисперсий и битумно-эмульсионных материалов. Минск: Бел. наука, 2014.
9. *Матвеев В. Н., Кирсанов Е. А.* // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 243–276.
10. ГОСТ 10178-85. Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия. М., 1998.
11. СТБ 1545-2005. Смеси бетонные. Методы испытаний. Минск, 2005.
12. *Блэнкс Р., Кеннеди Г.* Технология цемента и бетона. М.: Стройиздат, 1982. С. 200–201.
13. ГОСТ 12730.1-78. Бетоны. Методы определения плотности. М., 1980.
14. ГОСТ 10180-90. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. М., 1991.
15. ГОСТ 12730.3. Бетоны. Методы определения водопоглощения. М., 1980.

*N. H. BELOUS, S. P. RODTSEVICH, O. N. OPANASENKO, N. P. KRUT'KO, O. V. LUKSHA,
O. L. ZHIGALOVA, A. D. SMYCHNIK*

THE EFFECT OF MODIFIED PARAFFINE EMULSIONS ON PORTLAND CEMENT CONCRETES

Summary

Structural and rheological properties of paraffin emulsions based on sorbital C-20 surfactant and its mixtures with concrete polycarboxylate superplasticizer, kinetics of durability improvement and behavior of portland cement concretes containing these emulsions, in water and salt solutions have been studied.