

УДК 691:624.138

Вдовин Е.А. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: vdovin007@mail.ru

Строганов В.Ф. – доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

Мавлиев Л.Ф. – ассистент

E-mail: lenarmavliev@yandex.ru

Буланов П.Е. – аспирант

E-mail: f_lays@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Исследование влияния кремнийорганических соединений на показатели стандартного уплотнения и физико-механические свойства цементогрунта

Аннотация

Проведено исследование влияния кремнийорганических соединений на показатели стандартного уплотнения и физико-механические свойства цементогрунта. Описан механизм гидрофобизации грунта химическими добавками. Определено влияние кремнийорганических соединений на максимальную плотность и оптимальную влажность, предел прочности на сжатие и растяжении при изгибе, а также морозостойкость цементогрунта. Рассмотрен ряд кремнийорганических соединений, увеличивающих физико-механические свойства цементогрунта, которые могут быть рекомендованы для гидрофобизации и получения комплексных модифицирующих добавок.

Ключевые слова: цементогрунт, кремнийорганические соединения, оптимальная влажность, максимальная плотность, физико-механические свойства.

Введение. В ряде регионов страны отсутствуют запасы прочных каменных материалов, применяемых в строительстве автомобильных дорог с твердым покрытием. Наиболее перспективным направлением при этом является использование цементогрунта в конструкциях дорожных одежд. Известно, что морозостойкость является одним из показателей, влияющих на качество и долговечность материалов. Однако, как показали исследования, грунт даже при обработке его портландцементом, значительно теряет свою прочность уже на первых циклах замораживания-оттаивания. Многократные переменные замораживания и оттаивания цементогрунта в водонасыщенном состоянии увеличивают число внутренних трещин, углубляют и расширяют их. Происходит накопление остаточных деформаций, постепенно монолитная структура цементогрунта разуплотняется и его прочностные свойства резко снижаются. В конечном итоге, после определенного для каждого конкретного случая количества циклов замораживания-оттаивания цементогрунт превращается в рыхлый слой слабосвязанных между собой агрегатов различной крупности [1].

Наиболее перспективным направлением в решении данной проблемы является применение кремнийорганических соединений, позволяющих получить гидрофобные материалы. В основе процесса гидрофобизации цементогрунта такими добавками лежит явление химической адсорбции минеральными частицами и образование на их поверхности мономолекулярных или полимолекулярных водоотталкивающих кремнийорганических полимерных пленок. При взаимодействии этих реагентов с грунтом происходит обмен между реакционноспособными группами гидрофобизатора и поглощающим комплексом тонкодисперсной части грунта в результате протекания химических реакций: полимеризации и поликонденсации [1-6].

Принято считать, что молекулы кремнийорганических соединений состоят из двух частей, противоположных по своей природе и свойствам. Одна часть представляет собой гидрофильные полярные силоксановые цепочки с кремнийкислородными связями, которые вступают в химическую связь с ОН-группами влаги, находящейся в порах и на поверхности грунта, а также с реакционноспособными участками

(некомпенсированными зарядами кристаллической решетки) минеральной части грунта. Эти кремнийкислородные цепочки ориентируются по направлению к поверхности минеральных частиц. Другая часть кремнийорганических соединений представляет собой гидрофобные углеводородные радикалы, связанные с кремнием и нерастворимые в воде. Они образуют водоотталкивающий слой, ориентированный в направлении от поверхности минеральных частиц в сторону порового пространства [1, 6].

В связи с изложенным, целью работы явилось исследование влияния кремнийорганических соединений на показатели стандартного уплотнения и физико-механические свойства цементогрунта.

Экспериментальная часть. Оптимальную влажность и максимальную плотность цементогрунта с добавками кремнийорганических соединений изучали на приборе стандартного уплотнения. Для эксперимента приняты расходы портландцемента 8, 10, 12 % от массы грунта. Кремнийорганическое соединение вводилось от массы грунта. Вода добавлялась в цементогрунтовую смесь до достижения максимальной плотности. Оптимальная влажность грунта при введении 8 % цемента составила 15,5 %, 10 % цемента – 14,70 %, 12 % цемента – 14,1 %. Максимальная плотность с 8 % цемента достигла 1,91 г/см³, с 10 % цемента – 1,94 г/см³, с 12 % цемента – 1,96 г/см³.

В таблице приведена максимально достигаемая плотность и соответствующая ей оптимальная влажность при введении добавок кремнийорганических соединений в состав цементогрунта при различных расходах портландцемента. Увеличение дозировок свыше указанных приводит к уменьшению плотности.

Таблица

**Максимально достигаемая плотность
и соответствующая ей оптимальная влажность цементогрунта
при введении добавок кремнийорганических соединений**

№ п/п	Расход цемента, %	Наименование КОС	Расход добавки, %	Максимальная плотность, г/см ³	Оптимальная влажность, %
1	2	3	4	5	6
1	8	-	-	1,91	15,5
2	8	ОТЭС	0,02	1,91	14,0
3	8	ЖГ 136-41	0,01	1,90	15,2
4	8	ГКЖ-11К	0,09	1,96	12,0
5	8	ФЭС-50	0,005	1,90	15,3
6	8	Силор	0,14	1,92	13,2
7	10	-	-	1,94	14,7
8	10	ОТЭС	0,03	1,94	13,1
9	10	ЖГ 136-41	0,01	1,93	14,4
10	10	ГКЖ-11К	0,09	2,00	11,1
11	10	ФЭС-50	0,005	1,93	14,6
12	10	Силор	0,14	1,95	12,3
13	12	-	-	1,96	14,1
14	12	ОТЭС	0,03	1,96	12,6
15	12	ЖГ 136-41	0,005	1,95	13,8
16	12	ГКЖ-11К	0,09	2,05	10,4
17	12	ФЭС-50	0,005	1,95	14,0
18	12	Силор	0,14	1,97	11,5

На рис. 1-3 показано влияние оптимальных дозировок добавок кремнийорганических соединений на физико-механические свойства ($R_{сж}$ – предел прочности на сжатие (МПа), $R_{изг}$ – предел прочности на растяжение при изгибе (МПа), $K_{мор}$ – коэффициент морозостойкости) цементогрунта в возрасте 28 суток в зависимости от расхода цемента.

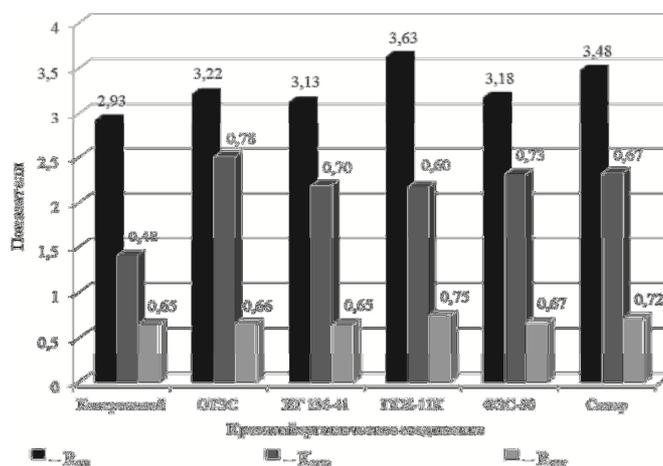


Рис. 1. Влияние добавок кремнийорганических соединений на физико-механические свойства цементогрунта с расходом портландцемента 8 %

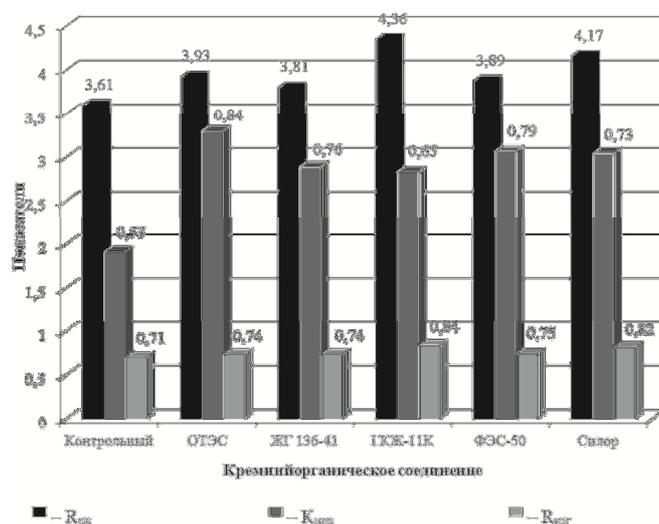


Рис. 2. Влияние добавок кремнийорганических соединений на физико-механические свойства цементогрунта с расходом портландцемента 10 %

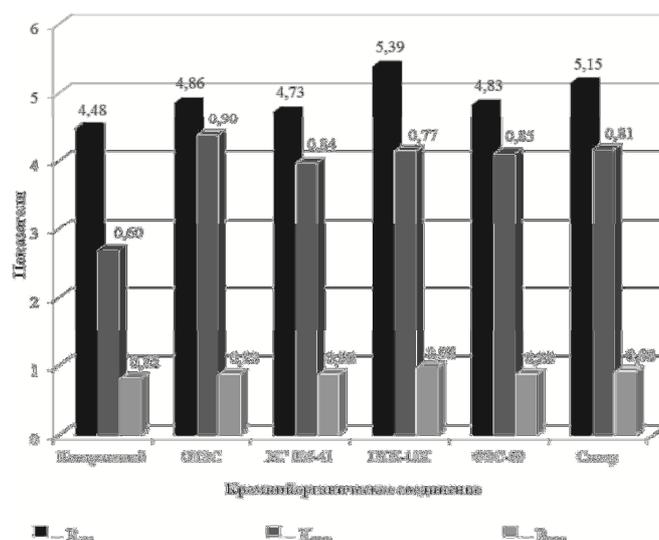


Рис. 3. Влияние добавок кремнийорганических соединений на физико-механические свойства цементогрунта с расходом портландцемента 12 %

Обсуждение результатов. При достижении максимальных показателей по плотности с расходом цемента 8 % оптимальная влажность снизилась для смеси с октилтриэтоксисилоаном (ОТЭС) на 9,7 %, с полиэтилгидросилоксаном (ЖГ 136-41) на 2,0 %, с метилсиликонатом калия (ГКЖ-11К) на 22,6 %, с фенилэтоксисилоксаном (ФЭС-50) на 1,3 %, с Силор на 14,8 %. При расходе цемента 10 % данный показатель снизился с ОТЭС на 10,9 %, с ЖГ 136-41 на 2,0 %, с ГКЖ-11К на 24,5 %, с ФЭС-50 на 0,7 %, с Силор на 16,3 %; расходу цемента 12 % соответствовало снижение оптимальной влажности смеси с ОТЭС на 10,6 %, с ЖГ 136-41 на 2,1 %, с ГКЖ-11К на 26,2 %, с ФЭС-50 на 0,7 %, с Силор на 18,4 %.

Следует отметить, что максимальная плотность цементогрунта с добавкой ОТЭС в сравнении с контрольным составом не изменилась при всех рассмотренных расходах цемента. Плотность цементогрунта с добавкой ЖГ 136-41 и ФЭС-50 снизилась на 0,5 % также при всех рассмотренных расходах цемента. Плотность цементогрунта с Силор увеличилась стабильно при всех расходах цемента на 0,5 %. Плотность цементогрунта максимально увеличилась с добавкой ГКЖ-11К и составила при расходе цемента 8 % – 1,96 г/см³, при расходе 10 % – 2,00 г/см³, при расходе 12 % – 2,05 г/см³, что соответствует приросту в 2,6 %, 3,1 %, 4,6 % от контрольной.

Из рис. 1-3 следует, что наибольшее повышение прочности наблюдалось у образцов цементогрунта с добавкой ГКЖ-11К: предел прочности на сжатие увеличился на 20,3-23,9 %, предел прочности на растяжение при изгибе на 15,3-19,5 %. Возможно, это связано, во-первых, с интенсификацией процессов твердения за счет образующейся в результате реакции щелочи, во-вторых, с пластификацией цементогрунтовой смеси, что имеет место при введении в состав анионоактивных ПАВ [7]. Пластифицирующий эффект подтверждается результатами исследования максимальной плотности и оптимальной влажности цементогрунтовой смеси, в ходе которых выяснилось, что на данные показатели наибольшее влияние оказала добавка ГКЖ-11К. Коэффициент морозостойкости при этом увеличился на 22,6-28,3 %.

Влияние этилсиликоната натрия (ГКЖ-10Н), метилсиликоната натрия (ГКЖ-11Н) и полиэтилгидросилоксана (ЖГ 136-41) на цементогрунты исследовал Карась Ю.В. [6], которому при введении указанных КОС удалось достичь повышения морозостойкости в 6-10 раз. Автор предположил, что введение КОС приводит к улучшению структуры цементогрунта путем уплотнения зон контакта цементного камня с заполнителем (грунтовыми минералами) в результате адсорбции КОС с последующим образованием гидрофобных уплотняющих пленок. Отмечено, что цементогрунт является материалом крупнопористой структуры, чем объясняется его относительно большое водонасыщение. Преобладание количества пор для воды является основной структурной особенностью цементогрунта. Добавки кремнийорганических гидрофобизаторов не устраняют этой особенности, лишь только несколько сдвигают расположение максимумов переходных пор в сторону микропористости. Есть основания считать, что основную роль в улучшении физико-механических характеристик цементогрунта играет гидрофобизация поверхностей пор и капилляров за счет создания водоотталкивающих пленок, химически связанных с поверхностью минералов грунта. Это обстоятельство положительно влияет на улучшение морозостойкости, так как адгезия кристаллов солей и льда к гидрофобной поверхности пор снижается [8, 9].

Влияние активно используемых для гидрофобизации бетонов фенилэтоксисилоксана (ФЭС-50) [10, 11], октилтриэтоксисилоана (ОТЭС) [12] и Силор [7] в цементогрунтах не изучено.

Проведенные исследования показали, что кремнийорганические соединения ОТЭС и ФЭС-50 в меньшей степени повлияли на прочность, но значительно на морозостойкость. Добавка Силор напротив больше оказала влияние на рост прочности, но меньше морозостойкости. Так при введении ОТЭС предел прочности на сжатие вырос на 8,5-9,9 %, ФЭС-50 – 7,8-8,5 %, Силор – 15,0-18,8 %. Прирост предела прочности на растяжение при изгибе составил с добавкой ОТЭС – 1,5-7,3 %, ФЭС-50 – 3,1-7,3 %, Силор – 10,8-12,2 %. Морозостойкость при этом выросла при введении ОТЭС на 50-62,5 %, ФЭС-50 – 41,7-52,1 %, Силор – 35-39,6 %. Для сравнения с добавкой ЖГ 136-41 предел прочности на сжатие увеличился на 5,5-6,8 %, предел прочности на растяжение при изгибе – 4,2-7,3 %, морозостойкость – 40-45,8 %.

Известно [13], что фенильные радикалы в составе КОС создают плотный гидрофобизирующий слой вдоль силоксановой цепи, который предельно затрудняет диффузию молекул воды к поверхности гидратирующегося цемента. Для алкильных производных – метил- и этилсилоксанов, гидрофобный эффект проявляется более слабо. Повышенная гидрофобизация должна наблюдаться при модифицировании цементной системы кремнийорганическими соединениями с длинными цепями. Также отмечено, что перспективным является применение в бетонах кремнийорганических олигомеров типа полиорганосилоксанов, являющихся замещенными полиэфирами ортокремневой кислоты [14]. При гидролизе моноэфиров ортокремневой кислоты в щелочной среде образуются силоксаны и спирт. При дальнейшей конденсации получается высокомолекулярный продукт. По аналогии с гидролизом мономера можно предположить, что в бетоне или растворе, в состав которых введен полиорганосилоксан, проходит химическая реакция взаимодействия гидроксида кальция с введенным КОС, в результате которой образуются новые продукты – органокальцийсилоксан и спирт. Органокальцийсилоксан химически фиксируется на поверхности стенок пор и капилляров, гидрофобизируя их, спирт действует как воздухоовлекающий агент, снижая поверхностное натяжение на границе «вода-воздух». Эти обстоятельства приводят к значительному повышению долговечности бетона и растворов, эксплуатируемых в суровых агрессивных условиях [13].

Наибольшее повышение морозостойкости выявлено у образцов с добавкой ОТЭС: коэффициент морозостойкости после 15 циклов замораживания-оттаивания составил 0,78-0,90, что на 50,0-62,5 % выше, чем у контрольного состава. Полученные данные согласуются с работами Батракова В.Г., в которых отмечено, что пленки образованные на основе трифункциональных мономеров имеют наибольшую вероятность их химического взаимодействия с поверхностью. Также отмечено, что вид и длина радикала играет решающую роль в получении гидрофобного эффекта. В нашем случае увеличение радикала до C_8H_{17} (октил) привело к большему росту морозостойкости по сравнению с кремнийорганическими соединениями, содержащими радикалы CH_3 (метил), C_2H_5 (этил), C_6H_5 (фенил).

Марков Л.А., Парфенов А.П., Петрашев А.П., Пугачев Б.В., Черкасов М.И., а также Волоцкой Д.В. также использовали для гидрофобизации мономеры [2, 5]. Как отмечено в работах, вода содержится в грунтах в виде адсорбционной гидратации минеральных частиц, гидратации диффузного двойного слоя и в виде свободной воды в порах и петлях структуры. Гидрофобизация сокращает количество воды содержащейся в грунте. Уравновешивая энергетически активные центры минералов грунта, уменьшается электрокинетический потенциал частиц грунта и скорость перемещения пленочной воды, что приводит к снижению гидратации грунтовых частиц.

Заключение. При модификации цементогрунтовых смесей кремнийорганическими соединениями, установлено их положительное влияние на показатели стандартного уплотнения: снижается оптимальная влажность, а в ряде случаев повышается максимальная плотность. Полученные результаты, возможно, объясняются проявлением и реализацией гидрофобизирующего эффекта кремнийорганических соединений, который заключается в ориентации гидрофильных и гидрофобных цепочек в материалах. Эта особенность кремнийорганических соединений позволяет увеличить прочность и морозостойкость цементогрунтов.

Список библиографических ссылок

1. Могилевич В.М. и др. Дорожные одежды из цементогрунта. – М.: Транспорт, 1972. – 214 с.
2. Марков Л.А. и др. Улучшение свойств грунтов поверхностно-активными и структурообразующими веществами. – М.: Автотрансиздат, 1963. – 176 с.
3. Воронков М.Г. Химия кремнийорганических соединений // Природа, 1959, № 7. – С. 44-52.
4. Воронков М.Г., Долгов Б.Н. Водоотталкивающие кремнийорганические покрытия // Природа, 1954, № 5. – С. 22-34.

5. Волоцкой Д.В. Улучшение свойств грунтов растворами кремнийорганических соединений // Автомобильные дороги, 1965, № 7. – С. 32-36.
6. Карась Ю.В. Комплексное применение цемента и гидрофобизирующих веществ для укрепления грунтов: Автореферат дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук. – М., 1967. – 33 с.
7. Хаснуллин М.М. Разработка технологии переработки отходов силиконового производства и композиционные материалы на их основе: Дисс. на соискание уч. степени канд. техн. наук. – Казань, 1998. – 132 с.
8. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. – М.: Химия, 1975. – 256 с.
9. Новосельнов А.А. Кремнийорганические гидрофобные покрытия на поверхности строительных материалов: Дисс. на соискание уч. степени канд. техн. наук. – М., 2002. – 231 с.
10. Мухаметрахимов Р.Х., Изотов В.С. Исследование влияния кремнийорганических соединений на свойства фиброцементных плит // Известия КГАСУ, 2011, № 4 (18). – С. 254-259.
11. Богданов Р.Р., Ибрагимов Р.А., Изотов В.С. Исследование влияние отечественных гидрофобизаторов на основные свойства цементного теста и раствора // Известия КГАСУ, 2013, № 4 (26). – С. 207-210.
12. Седнев В.А., Савченко Н.А. Кремнийорганические композиции для нанесения защитных гидрофобизирующих покрытий на строительные материалы // Физика и химия обработки материалов, 2011, № 6. – С. 76-81.
13. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1998. – 768 с.
14. Baustoffmischungen. Carlson Barber C DE1201225, cl. C04B24/42 09/16/1965.

Vdovin E.A. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: vdovin007@mail.ru

Stroganov V.F. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: svf08@mail.ru

Mavliev L.F. – assistant

E-mail: lenarmavliev@yandex.ru

Bulanov P.E. – post-graduate student

E-mail: f_lays@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

The study of the influence of organosilicon compounds on the performance of standard seals and physico-mechanical properties of soil-cement

Resume

It is known that frost is one of the factors affecting the quality and durability of the materials. Theoretical studies have shown that the soil even with the strengthening of its Portland cement significantly loses its strength already at the first cycles of freezing and thawing. The most promising direction in solving this problem is the use of organosilicon compounds, which allows obtaining hydrophobic materials. The basis of the hydrophobization of soil-cement such additives is the phenomenon of chemical adsorption of mineral particles and formation on their surface monomolecular or polymolecular water repellent organosilicon polymer films.

In this work the influence of the organosilicon compounds on the performance of standard seals and physico-mechanical properties of soil-cement. Mechanism of waterproofing soil chemical additives described. The effect of organosilicon compounds on the maximum density and optimum moisture content, tensile strength compressive and tensile bending and resistance soil-cement determined. Considered a number of organosilicon compounds that increase physical and mechanical properties of soil-cement that can be recommended for waterproofing and complex modifiers. The results obtained may be due to the manifestation and

realization of the water-repellent effect of organosilicon compounds, which consists in the orientation of hydrophilic and hydrophobic chains in the material.

Keywords: soil-cement, organosilicon, optimum moisture content and maximum density, physical and mechanical properties.

Reference list

1. Mogilevich V.M. and other. Road service from soil-cement. – M.: Transport, 1972. – 214 p.
2. Markov L.A. and other. Improved properties of soil surfactants and structure-forming substances. – M.: Autotransizdat, 1963. – 176 p.
3. Voronkov M.G. Chemistry of organosilicon compounds // Priroda, 1959, № 7. – P. 44-52.
4. Voronkov M.G., Dolgov B.N. Water-repellent silicon coating // Priroda, 1954, № 5. – P. 22-34.
5. Volotsky D.V. Improving the properties of soil solutions of organosilicon compounds // Avtomobilnye dorogy, 1965, № 7. – P. 32-36.
6. Karas J.V. Complex application of cement and water-repellent substances for soil stabilization: abstract of thesis. For obtaining the academic degree of PhD. – M., 1967. – 33 p.
7. Sobolevskiy M.V., Muzovskaya O.A., Popelova G.S. Properties and applications of silicone products. – M.: Himiya, 1975. – 256 p.
8. Husnullin M.M. Development of technology for recycling silicon production and composite materials on their basis: Diss. for obtaining the academic degree of PhD. – Kazan, 1998. – 132 p.
9. Novoselnov A.A. Silicone hydrophobic coating on the surface of building materials: Diss. for obtaining the academic degree of PhD. – M., 2002. – 231 p.
10. Muhametrahimov R.H., Izotov V.S. investigation of the influence of organosilicon compounds on the properties of fiber-cement slabs // News of the KSUAE, 2011, № 4 (18). – P. 254-259.
11. Bogdanov R.R., Ibragimov R.A., Izotov V.C. The Study of the influence of domestic water-repellent agent on the basic properties of cement paste and mortar // News of the KSUAE, 2013, № 4 (26). – P. 207-210.
12. Sednev V.A., Savchenko N.A. Silicone composition for applying a protective water-repellent coatings for building materials // Physika I himiya obrabotki materialov, 2011, № 6. – P. 76-81.
13. Batrakov V.G. Modified concretes. Theory and practice. 2nd ed., revised and enlarged extra. – M.: Visshaya shkola, 1998. – 768 p.
14. Baustoffmischungen. Carlson Barber C DE1201225, cl. C04B24/42 09/16/1965.