



7-я Международная  
научно - техническая  
конференция

Современные  
технологии сухих  
смесей в строительстве

*Mix* BUILD

---

2-е Научные чтения  
по цементу

Энергосберегающие  
технологии при  
производстве цемента



---

СБОРНИК ДОКЛАДОВ

Москва  
22 - 24 ноября 2005

# СВОЙСТВА ГИДРОФОБНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТОВ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Мисников О. С., к. т. н., доцент, ТГТУ, Тверь

Белугин Д. Ю., генеральный директор ООО «Стройстрим» (г. Москва)

Пухова О. В., к. т. н., доцент, ТГТУ, Тверь. Исаева Е. Ю., студентка магистратуры по направлению «Горное дело», ТГТУ

В работе рассмотрены основные свойства торфяного сырья, используемого для получения гидрофобно-модифицирующих добавок в минеральные вяжущие материалы. Установлено, что основными компонентами, влияющими на водоотталкивающие свойства материалов, являются торфяные битумы и гуминовые кислоты. Рассмотрена природа образования гидрофобных пленок на минеральных частицах цемента. Проведена предварительная оценка влияния органических добавок на конечную прочность материалов.

## THE PROPERTIES OF THE HYDROPHOBIC-MODIFIED CEMENTS AND THE MATERIALS ON THEIR BASIS

*Misnikov O. S., Belugin D. Yu., Puhova O. V., Isaeva E. Y.*

The paper considers basic properties of peat used for manufacturing hydrophobic modifying additives to mineral cementing materials. Major components effecting properties of materials are determined to be peat bitumen and humic acid. The nature of water-repelling film formation on mineral cement particles is analysed. The preliminary evaluation of organic additives influence on water absorption and ultimate strength of materials is carried out.

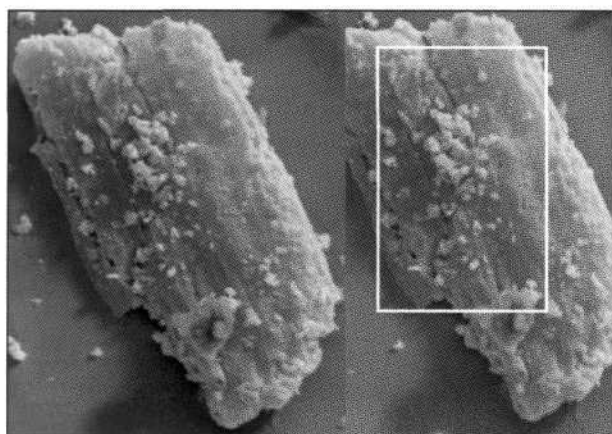
В настоящее время известно несколько способов решения задачи по повышению водоотталкивающих свойств цементов, сухих смесей и строительных растворов на его основе. Их можно разделить на две основные группы. В первой группе применяются добавки, которые изначально обладают гидрофобными характеристиками. Их получают из животного и растительного сырья, а также из некоторых видов полезных ископаемых и называют «гидрофобными добавками». Во вторую группу, которая носит название «гидрофобизирующие добавки», входят материалы и соединения, изначально не обладающие гидрофобными свойствами, но приобретающие их в процессе взаимодействия с минеральными вяжущими веществами [1-3].

В работе [4] для гидрофобизации предлагается использовать модифицирующие добавки, выделяемые из органического вещества торфа. Уникальность физико-химических свойств торфяного сырья заключается в том, что в его состав входит большое количество групп химических соединений [5, 6]: гуминовые и фульвовые кислоты, легкогидролизуемые вещества, битумы и негидролизуемый остаток (лигнин). То есть органическое вещество торфа является природной композицией полимерных соединений, добавки которых применяются для гидрофобизации цемента, сухих смесей и строительных материалов на их основе. Таким образом, целью работы является оценка степени влияния торфяных добавок на конечные свойства модифицированных органоминеральных систем.

Концентрации модифицирующих добавок в цемент и цементосодержащие смеси могут изменяться в пределах от сотых долей до двадцати процентов и выше. Это зависит от взаимного влияния компонентов на физико-химические процессы, происходящие при твердении, а также на конечные свойства получаемого материала. Высокие концентрации полимера значительно замедляют процесс структурообразования минеральных вяжущих. Кроме того, общим недостатком всех полимерцементных растворов является большая усадка, превышающая в несколько раз усадку обычных растворов и бетонов [7]. Добавки же гидрофобно-пластифицирующих компонентов вносятся в небольших концентрациях при помоле клинкера и поэтому существенного влияния на конечную прочность материала не оказывают [1, 2]. Исходя из оценки свойств торфяного сырья, концентрация добавок на его основе должна быть существенно выше и приближаться по своим значениям к искусственным высокомолекулярным модификаторам, то есть находиться в диапазоне 0,5...6%.

Применяемые полимерные модификаторы делятся на четыре основных класса, которые отличаются составом и способами получения [7]:

- высокомолекулярные соединения, полученные способом цепной полимеризации;
- высокомолекулярные соединения, продукты поликонденсации и ступенчатой полимеризации;



**Рис. 1.** Фотография частицы цемента после проведения гидрофобной модификации органической добавкой на основе верхового торфа ( $R = 30\%$ )

- природные химически модифицированные полимеры;
- природные и нефтяные асфальты и смолы, продукты деструкции различных органических веществ.

Типичным представителем полимеров первого класса является поливинилацетатная (ПВА) эмульсия, которая добавляется в больших концентрациях (10...20% от массы цемента). Кроме того, используются высокомолекулярные соединения – эмульсии поливинилхлорида, полистирола, полиакрилата и другие соединения. Сюда же входят натуральные и синтетические латексы, а также водорастворимые поливиниловый, фуриловый и другие спирты.

Соединения из второго класса полимеров обычно используются в сравнительно небольших концентрациях (1...2%). К ним относятся карбамидная смола, водорастворимые эпоксидные смолы и кремнийорганические жидкости. Причем концентрация последних составляет всего сотые или десятые доли процента. Взаимодействуя с новообразованиями цементного камня, они улучшают физико-механические (в том числе и гидрофобные) свойства бетона, а также его химическую стойкость [8].

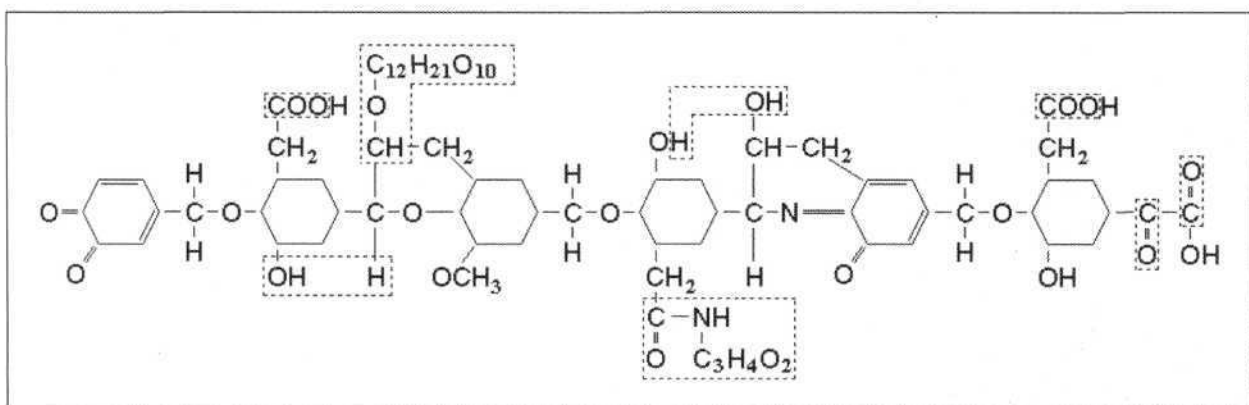
Карбоксиметилцеллюлоза и ее различные модификации относятся к третьему классу

полимерных соединений, а битумы, асфальты и прочие продукты – к четвертому [7].

Поскольку для получения торфяных гидрофобизирующих добавок используются методы химической модификации и деструкции, а сам торф относится к органическим полимерным соединениям, то разрабатываемые модификаторы, по нашему мнению, занимают промежуточное положение между третьим и четвертым классом.

В качестве исходного сырья для изготовления гидрофобных модификаторов использовались различные виды торфа верхового и низинного типов средней и высокой степени разложения ( $R$ , %). Органические добавки вносились в цемент, а затем полученная смесь тщательно перемешивалась. Для достижения максимального гидрофобного эффекта необходимо проведение активации двухкомпонентной смеси [4]. Процесс активации органо-минеральной смеси вяжущего и гидрофобизирующей добавки основан на сорбции частицами цемента гидрофобных компонентов (в основном битумов), выделяющихся при химической обработке органического вещества торфа. Кроме этого, разработанный метод позволяет многократно усилить и гидрофобные свойства самой добавки. Сравнительный анализ электронно-микроскопических фотографий контрольного образца цемента и этого же цемента после проведения процесса активации (рис. 1) позволяет найти объективное подтверждение выдвинутой гипотезы.

На цементных частицах после активации хорошо видны сорбированные органические пленки, которые изначально на них отсутствовали. Более того, в некоторых местах они, в результате конденсации, имеют каплевидное строение. Это свидетельствует о том, что в исходном сырье содержится большое количество торфяных битумов, для сорбции которых недостаточно внесимого минерального компонента (в нашем случае цемента). Поэтому при использовании высокобитуминизированных видов торфа (сосново-пушицевый, пушицевый, сосново-сфагновый, сосновый и др.) концентрацию органической добавки можно снижать. Кроме битумов, которые



**Рис. 2.** Схема образования новых соединений при химической переработке гуминовых кислот торфа

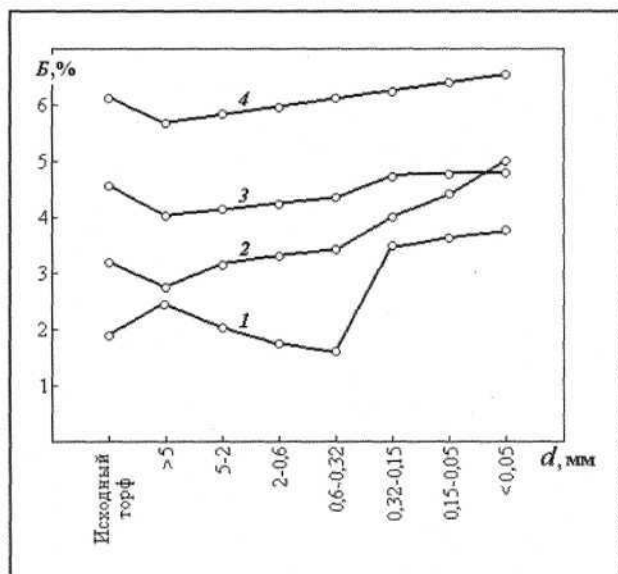


Рис. 3. Содержание битумов  $B$ , % в фракциях различной крупности для торфа низинного типа различных видов: 1 – древесно-тростникового  $R = 30\%$ ; 2 – древесно-осокового  $R = 55\%$ ; 3 – осокового  $R = 30...35\%$  и 4 – древесного  $R = 55\%$

по своей природе являются гидрофобными веществами, методы химической модификации позволяют придавать водоотталкивающие свойства изначально гидрофильным соединениям – гуминовым и фульвовым кислотам. При этом образуется большое количество жидких, твердых и газообразных соединений – окись и двуокись углерода, вода, одноатомные фенолы, смолооб-

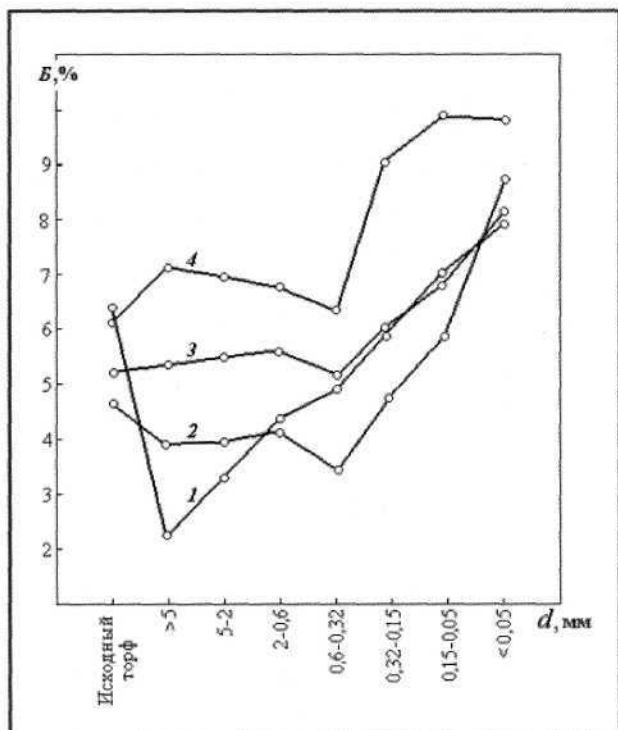


Рис. 4. Содержание битумов  $B$ , % в фракциях различной крупности для торфа верхового типа различных видов: 1 – пушицевого  $R = 45...50\%$ ; 2 – пушицево-сфагнового  $R = 15\%$ ; 3 – комплексного  $R = 15\%$  и 4 – сосново-сфагнового  $R = 45\%$

разные азот- и кислородсодержащие вещества, а также твердый гидрофобный остаток (рис. 2) [6]. Повышенный выход твердого остатка из гуминовых кислот свидетельствует о преимущественном разложении их по направлению отщепления боковых функциональных групп при сохранении и даже укрупнении основного ядра молекулы.

Большое значение в выборе сырья для получения гидрофобизирующих добавок имеют не только природные характеристики исходного

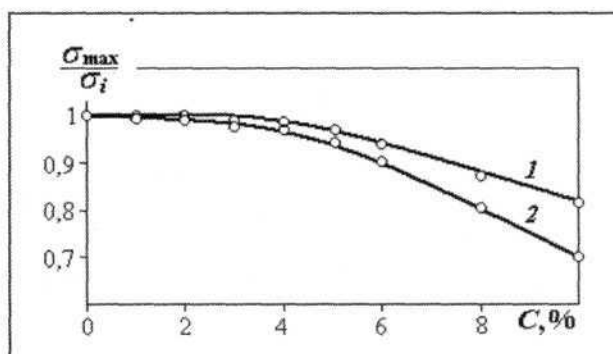
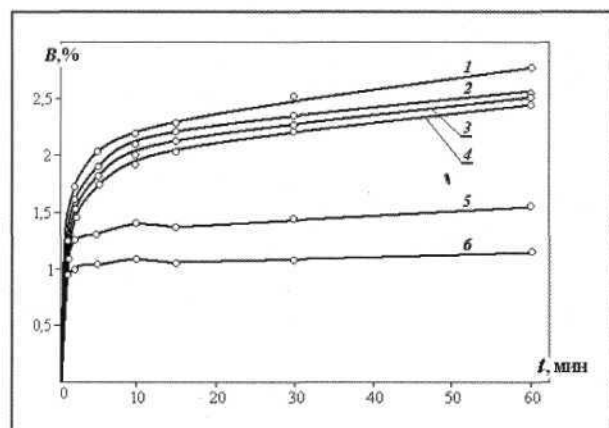


Рис. 5. Зависимость относительной потери прочности  $\sigma_{max}/\sigma_i$  образцов на основе гидрофобно-модифицированного портландцемента М-500 (производство г. Старый Оскол) от концентрации  $C$  гидрофобных добавок, изготовленных из: 1 – низинного торфа ( $R = 55\%$ ), 2 – верхового торфа ( $R = 45\%$ )

торфа, но и некоторые свойства материала, изменяемые параметрами проведения технологических процессов его добычи и механической переработки (подготовки). Это относится, прежде всего, к частицам фрезерного торфа, которые имеют различный размер. Понятно, что содержание тех или иных групп химических соединений будет неодинаковым в различных фракциях торфа. В первую очередь для получения гидрофобизирующих добавок необходимо использовать сырье с максимальным содержанием битумных и гуминовых веществ. Правильный подбор исходного сырья уже на начальном этапе позволит максимально освободиться от остальных органических соединений.

В работе [9] были достаточно подробно рассмотрены вопросы по изучению содержания групп соединений в различных фракциях фрезерного торфа. Анализ экспериментальных данных, полученных в этой работе (рис. 3, 4), позволяет сделать вывод о том, что по мере уменьшения размеров частиц содержание битумных веществ увеличивается как для низинного, так и для верхового торфа.

Резкое увеличение битумной части наблюдается у частиц торфа размером менее 0,3 мм. В целом содержание битуминозной части во фракциях различных классов крупности зависит от их ботанического состава, однако общая тенденция такова, что с уменьшением размеров частиц растет содержание битумов. Фракции торфа с размером частиц менее 0,315 мм содержат битумных



**Рис. 6.** Кинетика водопоглощения образцов, полученных на основе портландцемента (1) и цемента, модифицированного гидрофобной добавкой на основе низинного торфа ( $R = 50\%$ ) с концентрацией 1% (2), 2% (3), 3% (4), 4% (5) и 5% (6)

веществ в 1,5...2 раза больше, чем исходные образцы и крупные фракции этого же торфа [9].

Торф по своей природе является хорошим органическим связующим, активность которого, при прочих равных условиях, повышается при увеличении степени механической переработки или степени разложения исходного сырья. Однако в связи с тем, что он принадлежит к коллоидным системам, твердеющим за счет коагуляционного структурообразования [5] при сушке, а для цемента характерны реакции гидратации и гидролитической диссоциации [3], взаимное влияние добавок из этих материалов на процессы твердения будет отражаться в основном только на большей или меньшей (в зависимости от концентрации) дефектности конечной структуры. Следовательно, минеральное и торфяное связующие химически не реагируют друг с другом, а если и возникают какие-либо химические связи, то они не имеют преобладающего значения и не влияют на взаимодействие компонентов. Исходя из этого положения, возможно создание бетонных и цементных растворов на основе гидрофобизованных торфяными добавками вяжущих, которые по своим прочностным характеристикам не будут уступать образцам из немодифицированных материалов. Для этого необходимо обосновать размер частиц и концентрацию гидрофобно-модифицирующих включений, которые, с одной стороны, обеспечивали бы достаточно высокую гидрофобность материала, а с другой – не снижали бы прочность изделия. Применение в качестве основного сырья для получения гидрофобных добавок высокоразложившегося торфа показывает, что при концентрации последних до 3...5% от массы минерального вяжущего заметных снижений прочности образцов не наблюдается (рис. 5).

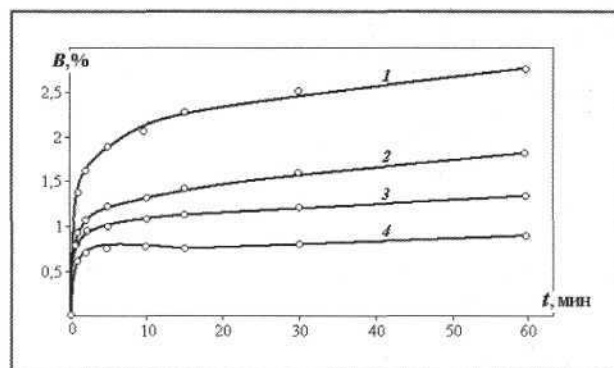
Более того, влияние гидрофобно-модифицирующих добавок снижается при твердении растворов во влажных условиях, в то время как твердение цементов со многими полимерными добавками во влажной среде наоборот приводит

к снижению прочности [7]. Это свидетельствует о том, что разработанные модификаторы не принимают активного участия в процессах гидратации, а только сопутствуют им, создавая «водозащитные барьеры» в структуре цементного камня и на межструктурном уровне. Поэтому большое значение в технологическом процессе имеет качество перемешивания компонентов. Особое внимание этому вопросу необходимо уделять еще и потому, что насыпная плотность минерального вяжущего материала и добавки отличается более чем в шесть раз.

В настоящее время авторами разрабатываются новые методы, которые позволяют еще больше снижать влияние добавок на прочность материала. Например, применение в качестве исходного сырья низинного высокоразложившегося торфа вместо верхового позволяет повысить прочностные характеристики образцов (рис. 6). При этом необходимо уделять внимание тому факту, что такие характеристики будут сохраняться на протяжении длительного времени хранения сухой строительной смеси. Экспериментально подтвержденный срок – три года при относительной влажности воздуха 95...98%.

В работе [4] авторами отмечалось снижение на 20...80% водопоглощительных характеристик образцов, полученных на основе модифицированной поликомпонентной строительной смеси. Развитие работ в этом направлении, связанное с оптимизацией физико-химических процессов активации смесей, а также обоснованием применяемого для их приготовления исходного сырья, позволило более существенно снизить емкость водопоглощения материалов. Дело в том, что эффективность торфяных гидрофобных добавок (при общей тенденции к существенному увеличению водоотталкивающих свойств модифицируемого материала) зависит от свойств исходного минерального компонента (цемент, гипс, известь, глина, мергель, песок и т. п.).

Сравнение кинетических закономерностей водопоглощения образцов, сформованных на основе портландцемента М-400 турецкого производства (ISIDAC 40), показывает, что при кон-



**Рис. 7.** Кинетика водопоглощения образцов, полученных на основе портландцемента (1) и цемента, модифицированного гидрофобной добавкой на основе верхового торфа ( $R = 30\%$ ) с концентрацией 1% (2), 3% (3) и 5% (4)

центрациях добавки 3...5% возможно снижение количества впитываемой влаги более, чем в два раза. Причем использование в качестве сырья для получения модификатора верхового торфа более эффективно (снижение в 2,5 раза). Связано это с большим содержанием в органическом веществе компонентов битумной природы, а также с меньшей зольностью верхового торфа. Такие же закономерности наблюдаются и в зависимостях величины полной влагоемкости образцов.

Полученные данные являются основой для разработки технологий гидрофобизации сухих сыпучих материалов, в том числе и компонентов неорганической природы, используемых в качестве добавок в минеральные вяжущие. На их основе предполагается создавать гидрофобно-модифицированные органоминеральные концентраты, доля органического компонента в которых будет составлять более 30%. В этом случае гидрофобизация материала предельно упрощается и будет заключаться в простом механическом перемешивании вяжущего и концентрата. Такой подход необходим для расширения областей применения метода на производстве, а также для снижения себестоимости выпускаемой продукции.

## Список литературы

1. Хигерович М.И. Гидрофобный цемент. М.: Гос. изд-во литературы по строительным материалам, 1957. – 207 с.
2. Хигерович М.И., Байер В.Е. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов. М.: Стройиздат, 1979. – 125 с.
3. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольчиков В.С. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1973. – 480 с.
4. Мисников О.С. и др. Физико-химическое обоснование использования торфяных добавок для гидрофобизации сухих строительных смесей // Современные технологии сухих смесей в строительстве / Сборник докладов 6 Межд. науч.-техн. конф. С.-Петербург: ЭЛБИ, 2004. с. 45–51.
5. Физика и химия торфа / И.И. Лиштван, Е.Т. Базин, Н.И. Гамаюнов, А.А. Терентьев. — М.: Недра, 1989. – 304 с.
6. Смольянинов С.И., Маслов С.Г. Термобрикетирующие торфа. – Томск, 1975. – 108 с.

7. Круглицкий Н.Н., Бойко Г.П. Физико-химическая механика цементно-полимерных композиций. Киев: Наукова думка, 1981. – 240 с.

8. Гидрофобизация / А.А. Пашенко, М.Г. Воронков, Л.А. Михайленко, В.Я. Круглицкая, Е.А. Ласская — Киев: Наукова думка, 1973. – 240 с.

9. Голуб Е.С. Исследование химического состава продуктов фракционного разделения торфа: Дис. канд. техн. наук. Калинин, 1968. – 230 с.

## Авторы



Мисников Олег Степанович, кандидат технических наук, доцент. Место работы – Тверской государственный технический университет (г. Тверь). Область интересов – физико-химическое обоснование новых технологий добычи и переработки торфа и сапропеля. Автор

более 60 научных статей и 7 изобретений



Пухова Ольга Владимировна, кандидат технических наук, доцент. Место работы – Тверской государственный технический университет (г. Тверь). Область интересов – биологические и физико-химические свойства торфяного сырья. Автор более 30 научных статей и 1 изобретения



Исаева Елена Юрьевна, студентка магистратуры по направлению «Горное дело». Место учебы – Тверской государственный технический университет (г. Тверь). Область интересов – новые направления глубокой переработки торфяного сырья



Белугин Дмитрий Юрьевич, генеральный директор ООО «Стройстрим» (г. Москва). Область интересов – системы комплексной защиты и гидроизоляции строительных конструкций и сооружений. Автор 2 научных статей и 1 изобретения