

информационно-аналитический журнал

ТОРФ и БИЗНЕС

№ 1(7) 2007



Разработка метода гидрофобной модификации строительных материалов органическими добавками на основе торфа

Мисников О.С., к. т. н., доц.,

Тверской государственной технической университет

Белугин Д.Ю., начальник строительного управления ФГУП «Кремль»

Управления делами Президента РФ



Актуальность разработки минеральных вяжущих составов и строительных материалов с высокими водоотталкивающими характеристиками отмечается многими учеными и специалистами, занимающимися проблемами строительного производства [1, 2]. В первую очередь, улучшение гидрофобных свойств необходимо для различных цементов, а также сухих строительных смесей на их основе. Известно, что даже при невысокой относительной

влажности воздуха цемент поглощает незначительное количество паров воды и углекислый газ, которые приводят к образованию на его поверхности гидратов и карбоната кальция. В результате этих процессов минеральное вяжущее комкуется, слеживается, и при его применении происходит существенное снижение прочности цементных растворов и бетонов. Уже через три месяца хранения прочность изделий на основе такого цемента

снижается на 15–20 %, через шесть месяцев на 20–30 %, а активность быстротвердеющих и тонкомолотых цементов через 3–4 недели не превышает значений обычных вяжущих [1, 3]. Проблема еще больше обостряется при использовании стройматериалов в регионах с высокой относительной влажностью воздуха.

Другой важной предпосылкой использования гидрофобизованных смесей является то, что приготовленные на их основе бетонные и цементные растворы обладают пониженными водопоглощаемостью и водопоглощением и, как следствие, повышенной морозостойкостью.

Известные методы гидрофобизации строительных материалов основаны на использовании различных видов модифицирующих добавок. Они отличаются способами создания водоотталкивающих покрытий на минеральных частицах, стойкостью к внешним воздействиям, долговечностью, стоимостью и другими важными характеристиками. Однако, несмотря на широкий спектр выпускаемых промышленностью водоотталкивающих составов, на настоящий момент на внутреннем рынке строительных материалов существует дефицит дешевых, простых в использовании и в тоже время достаточно эффективных гидрофобизаторов [4].

Уникальность физико-химических свойств торфяного сырья вызвана тем, что в его состав входит большое количество различных химических соединений. Однако основой их часть относится к гидрофильным компонентам (гуминовые и фульвовые кислоты, целлюлоза, лигнин) и лишь незначительная доля приходится на гидрофобные соединения – битумы, состоящие из восков, парафинов и смол.

Теоретической основой для создания гидрофобизирующих добавок на основе торфа являются исследования отечественных ученых [5, 6], в которых были выявлены изменения в групповом химическом составе торфа при его термической обработке. Известно, что при естественной (или) искусственной сушке торфа в нем происходят необратимые изменения, которые приводят к значительному снижению водопоглощительной способности. Причем характер этих изменений зависит от величины и продолжительности термического воздействия. Условно (т.к. многие процессы будут зависеть и от других параметров – относительной влажности воздуха, давления, наличия окислителя и т.п.) можно выделить следующие температурные диапазоны, используемые в основных технологиях добычи и переработки торфа:

1. 20–45°C – сушка в «мягком» режиме;
2. 45–105°C – сушка в «жестком» режиме;
3. 105–300°C – низкотемпературный пиролиз;
4. 300–550°C – среднетемпературный пиролиз;
5. 550–1100°C – высокотемпературный пиролиз.

На природу процессов, вызывающих появление гидрофобных свойств в торфе, и качество этих свойств, влияет множество факторов. Однако на настоящий момент установлено, что, прежде всего, они зависят от температурного режима. При сушке торфа в полевых условиях от начальной $W_n = 75–80\%$ до конечной $W_k = 40–45\%$ влажности и ниже [1 диапазон] гидрофобные свойства появляются в основном из-за сорбции воздуха на структурных элементах торфяных частиц и некоторых незначительных физико-химических изменений на макромолекулярном уровне (проявление окислительных процессов из-за контакта с кислородом воздуха). Поэтому, если поместить высушенный таким образом торф в воду, она через некоторое время вытеснит воздух и произойдет намокание материала. Во втором диапазоне (который обычно используется в лабораторных экспериментах при определении влажности материала, и на начальном этапе заводской сушки) еще более активизируются процессы окисления и водоотталкивающие свойства системы увеличиваются.

Диапазоны 1 и 2 представляют небольшой интерес с точки зрения использования их в технологических процессах производства органических гидрофобизирующих составов. Наиболее перспективным является применение для этих целей характерного свойства торфа – его термической неустойчивости. При нагреве этого биогенного материала органическая масса претерпевает сложные превращения, комплекс которых принято называть термической деструкцией, в результате чего образуются твердые, жидкие и газообразные продукты. При термическом воздействии на органическое вещество торфа его составные части деструктурируются с образованием новых соединений. В этой связи необходимо обратить основное внимание на тот факт, что при термическом распаде органической составляющей торфа появляются значительное количество дополнительных гидрофобных веществ, наличие которых не фиксировалось в первоначальном сырье.

Кроме группового химического состава, частицы входящие в торфяное сырье отличаются и по физическим свойствам. Эксперименты по коксуванию торфа, проводимые В.Е.Раковским [5], показали, что в температурном диапазоне 150–500°C торф обладает пластичными свойствами. Оценить эти свойства позволили опыты с измерением диаметра отпечатка от действия шарика, находящегося под определенной постоянной нагрузкой. По мере повышения температуры диаметр отпечатка увеличивается до определенной величины и достигает максимума при температурах 280–320°C (в зависимости от вида торфа).

На основании полученных экспериментальных данных В.Е.Раковский делает вывод [5, 6], что торф при термическом воздействии проходит стадию размягчения, результатом которого является развитие реакций конденсации ароматических соединений. То есть торфяное сырье состоит из двух частей, одна из которых плавится, а другая остается твердой и не изменяет своего агрегатного состояния при действии таких температур. Расплавившаяся масса, источником которой являются смолы битумов, некоторые водорастворимые соединения и лигнин, пропитывает неплавкую часть, обволакивает частицы и заполняет пространство между ними. Максимальное размягчение по его данным наблюдается примерно при 300°C. Затем при повышении температуры происходит конденсация ароматических соединений и, как следствие, затвердевание массы и образование полукокса. Исследования В.Е.Раковского явились логическим продолжением работ немецких ученых Г.Агде и Л.Линкера [7], в которых проводился анализ процессов, происходящих при получении кускового кокса из угля. В них утверждается, что при термической обработке каменного угля выделяется «маслянистый битум», который обуславливает способность угля к спеканию, и «твердый битум», являющийся носителем способности материала к вспучиванию (битумы, по мнению авторов, находятся в угле в коллоидной и гелеподобной формах). В зависимости от сорта исследуемого ими угля, температура начала кипения маслянистого битума составляла примерно 130–140°C, а температура плавления твердого битума лежала в диапазоне 130–210°C. Причем температура разложения последнего была примерно на 10°C выше температуры плавления.

Интересные данные были получены при коксовании битумов с индифферентными отщепляющими примесями (морской песок, пемза, кизельгур, коксовая мелочь). Результатом этих экспериментов стал вывод о том, что пористые отщепляющие примеси повышают выход и образуют плотный прочный кокс. Это происходит вследствие того, что дисперсные минеральные и органические компоненты всасывают, за счет капиллярных эффектов, образующийся при термической переработке растворенный битум, и, благодаря достаточно высокой энергии связи, могут удерживать его длительное время. Большое значение в процессах коксования отводится именно маслянистому битуму, так как он снижает температуру плавления всего содержащегося в угле битума и на начальной стадии коксования является растворителем для твердого битума.

При разработке различных технологий комплексной переработки торфа предлагалось последовательное извлечение требуемых химических соединений. В одной из них, после экстракции

битумных веществ, остаток органического вещества подвергался температурному воздействию ($T = 250^\circ\text{C}$) в течение 2 часов. После обработки торф приобретал высокие гидрофобные свойства и не увлажнялся. Он применялся в качестве наполнителя пластмасс, добавок к фенолформальдегидным смолам и т. п. [8]. Таким образом, при нагреве торфа до температур 200–500°C и выше, в нем значительно увеличивается содержание гидрофобных веществ. Важной задачей является разработка метода, при котором будут использоваться не только конечные гидрофобные материалы, получаемые из торфа, но и промежуточные жидкие вещества, выделяемые при его термической деструкции.

Исходя из анализа различных способов получения гидрофобных добавок на основе органических и минеральных материалов, широко освещенных в специальной литературе, в Тверском техническом университете совместно с ООО «Стройстрим» был разработан способ получения органической гидрофобизирующей добавки на основе торфа. Она представляет собой тонкодисперсную фракцию модифицированного торфяного сырья со строго определенными природными характеристиками. Основные параметры [температура, влажность, давление, расход окислительного реагента и др.] физико-химической модификации зависят от вида минерального вяжущего материала, а также конечных характеристик, предъявляемых к строительному материалу на его основе.

Простое механическое перемешивание органической добавки с минеральным вяжущим не позволяет формировать защитные водоотталкивающие пленки на поверхности цементных частиц, несмотря на достаточно значительную гидрофобность торфа. При стандартных испытаниях торфоцементная смесь некоторое время находится на поверхности воды (рис. 1 а); затем, спустя 15–30 минут, начинается смачивание цемента с опусканием его на дно емкости, а органическая добавка остается на поверхности (рис. 1 б). Поэтому для по-

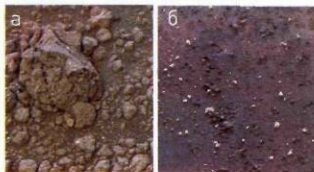


Рис. 1. Разделение двухкомпонентной торфоцементной смеси на водной поверхности:
а) в начале эксперимента;
б) через 30 минут после начала эксперимента

лучения высокого водоотталкивающего эффекта в органоминеральной торфоцементной композиции важной научной задачей является не только извлечение из органического компонента гидрофобизирующих соединений, но и нанесение их на поверхность минеральных частиц материала.

В разработанном методе формирования водоотталкивающих пленок предлагается осуществлять методом физической ад- и абсорбции жидких продуктов пиролиза, представленных в основном битумной фракцией на минеральных зернах цементных частиц. В то же время, твердые остатки органического вещества торфа приобретают дополнительные водоотталкивающие свойства, пропитываясь наиболее «тяжелой» частью оставшихся в них битумов, при перемешивании создают дополнительные водо- и парозащитные «барьеры» в строительном материале. Анализ снимков частиц контрольного образца портландцемента и этого же цемента после модификации добавкой на основе верхового торфа, сделанных при помощи растрового электронного микроскопа «CamScan-4» в режиме регистрации вторичных электронов (рис. 2), позволяет обнаружить качественные изменения их поверхности [9]. Рыхлый белый налет на цементных зернах (рис. 2 а) после обработки исчезает, и частицы приобретают более монолитный вид с хорошо заметными твердыми органическими компонентами на их поверхности (рис. 2 б). Жидких сорбированных продуктов пиролиза методом электронной микроскопии обнаружить не удалось, что связано с необходимостью применения других методик их регистрации.

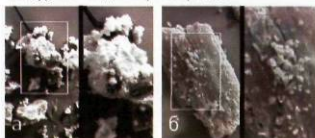


Рис. 2. Частицы контрольного образца портландцемента [а] и гидрофобно-модифицированного цемента [б]. Увеличение 1000*

В результате формирования на цементных частицах гидрофобных оболочек из сорбированных на их поверхности жидких смолистых продуктов пиролиза и твердых компонентов органического вещества торфа, цементный порошок приобретает высокие водоотталкивающие свойства (рис. 3). Эффективность разработанного метода гидрофобизации достаточно высока. Практически во всех экспериментах наблюдается превышение времени смачивания поверхности цемента водой, регламентируемое ГОСТ 10178-85, более чем в 100 раз.

Как указывалось выше, одной из основных задач при гидрофобизации минеральных вяжущих и сухих строительных смесей на их основе является увеличение сроков хранения без потери физико-химических характеристик. Взаимодействие влаги с порошком цемента носит хемосорбционный характер [10, 11]. На первой стадии происходит адсорбция влаги и ее капиллярная конденсация. Затем в конденсированной влаге растворяются компоненты цемента и его зерно покрывается слоем гидратов. В дальнейшем происходит карбонизация извести, выделяющейся при гидролизе трехкальцевого силиката C_3S , и уплотнение пленки гидратов. После образования первой пленки гидратов процесс продолжается в результате роста микротрещин и конденсации в них влаги. В пределе процесс может происходить до полной гидратации цемента. Таким образом, гидратация при хранении вяжущего во влажных условиях снижает содержание в нем активных компонентов. Кроме этого, потеря активности происходит из-за замедления взаимодействия цементных зерен с водой вследствие тормозящего действия пленок гидратов.

Гидрофобизация по методу М.И. Хигеревича позволяет достаточно надежно изолировать цемент от жидкой воды. Но углекислый газ и вода проникают через изоляционные оболочки и вступают во взаимодействие с зернами вяжущего. Вместе с тем, масса водяного пара, проникающего к гидрофобизованным частицам существенно меньше, чем в

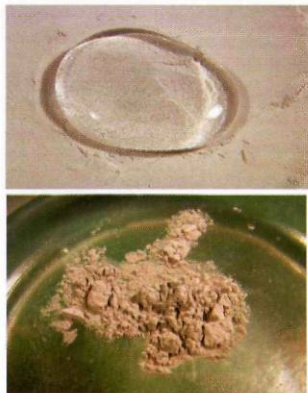


Рис. 3. Пробы на гидрофобность гидрофобно-модифицированного портландцемента

контрольных образцах. Автор приводит [10] следующие количественные показатели: при 3–6 месячном хранении во влажной атмосфере гидрофобный цемент увеличивает свой вес на 2,5–3,5 %, а у обычных портландцементов привес составляет от 6 до 14 % при увеличении содержания углекислого газа в 8–12 раз. В глиноземистом цементе этот показатель еще выше, причем эффект от гидрофобизации проявляется не так эффективно: в контрольном образце приращение массы составило 18,3%, в гидрофобных от 6,4 до 14,4%. Это объясняется тем, что защитные оболочки на цементных зернах имеют не сплошное, а прерывистое «сетчатое» или «мозаичное» строение, и через них возможно проникновение пара.

Эксперименты по сорбции водяного пара гидрофобно-модифицированными торфяными добавками минеральными вяжущими, проводились с цементом ISIDAC 40 (производство Турции). Контрольные и модифицированные образцы цемента в чашках Петри помещались в эксикатор и хранились при относительной влажности воздуха $\Phi = 100\%$. Приращение массы определялось на электронных весах с точностью измерения до 0,001 г. Результаты экспериментов по кинетике поглощения пара (рис.4) свидетельствуют, что в течение первых суток общие закономерности процесса примерно одинаковы. Приращение массы в этот период в гидрофобно-модифицированном цементе уменьшается незначительно (от 5 до 35%). Начиная со вторых суток нахождения во влажной атмосфере контрольный образец цемента начинает интенсивно набирать влагу, и на седьмые сутки значение его водопоглощения достигает 3,4%.

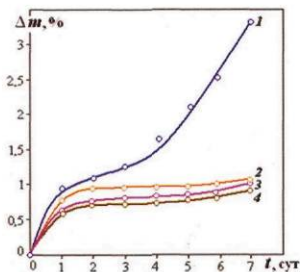


Рис. 4. Кинетика сорбции водяного пара (Δm) цементом ISIDAC 40 без добавок (1) и гидрофобно-модифицированным органическими добавками на основе верхового торфа концентрацией: 1 % (2), 3 % (3), 4 % (4) при хранении в течение 7 суток

В модифицированных цементах эта величина не превышает 1%.

Если проследить эту зависимость на протяжении более длительного промежутка времени, то у контрольного образца явно прослеживается значительное повышение поглощения пара – до 26% (50 суток) и сравнительно небольшое увеличение этого показателя в течение следующих 80 суток с явной тенденцией к стабилизации процесса. Такой характер кривой (рис.5), по-видимому, свидетельствует о том, что 25 % поглощаемого пара (воды) химически связывается с минеральным вяжущим и идет для осуществления его гидратации. Оставшуюся массу воды в основном можно отнести к категории физико-химически связанной.

В гидрофобно-модифицированных образцах цемента количество сорбированной влаги умень-

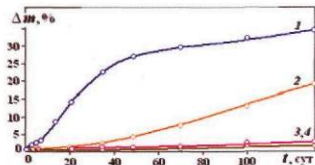


Рис. 5. Кинетика сорбции водяного пара (Δm) цементом ISIDAC 40 без добавок (1) и гидрофобно-модифицированным органическими добавками на основе верхового торфа концентрацией: 1 % (2), 3 % (3), 4 % (4) при хранении в течение 130 суток

шается в 1,75–22 раза (рис. 5) в зависимости от концентрации гидрофобного модификатора. Более того, это физико-химически связанная влага,

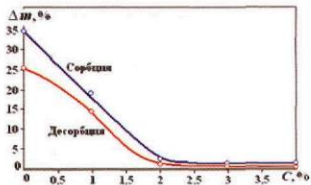


Рис. 6. Зависимость максимального содержания влаги в образцах при хранении цемента в течение 130 суток (сорбция) и последующей сушке (десорбция) в зависимости от концентрации гидрофобного модификатора на основе верхового торфа

удалить которую можно высушиванием образцов при температуре $T = 105^{\circ}\text{C}$ [рис. 6].

Контрольный образец [0 %] при сушке уменьшил массу с 34,4 до 25,5%; гидрофобизованный [1%] – с 19 до 14,5%; гидрофобизованный [2%] – с 2,66 до 0,012%; гидрофобизованный [3%] – с 2,54 до 0,009%; гидрофобизованный [4%] – с 2,25 до 0,006%. После этого модифицированные цементы практически полностью восстанавливают свои свойства⁴, а приращение массы контрольного образца можно уменьшить всего на 10%. Причем это полностью гидратированный цемент, для восстановления свойств которого необходимо применять высокотемпературную обработку с последующим помолом.

В отличие от традиционных методов гидрофобизации, в которых количество сорбированного водяного пара уменьшается с возрастанием концентрации гидрофобизатора, при использовании торяных гидрофобных добавок существуют оптимальные концентрации последних. Вероятнее всего, это связано с наличием в органическом компоненте, даже после проведения химической модификации, компонентов, способных поглощать определенное количество воды. Предельное содержание этих компонентов, кроме прочего, зависит от удельной поверхности минерального вяжущего: при увеличении удельной поверхности необходимо повышение концентрации добавки. Таким образом, для глиноземистого цемента ISIDAC 40 оптимальная концентрация добавки на основе верхового торфа находится в диапазоне 2–4 %. С увеличением концентрации, в системе появляется дополнительное количество центров сорбции, которые способны поглощать влагу при длительном взаимодействии (от 14 суток и выше).

Косвенным подтверждением этого предположения являются результаты экспериментов по длительному хранению (в течение 3 лет) гидрофобизованных цементов. При хранении во влажных условиях не происходило комкования. Но в некоторых точках на поверхности образовались центры сорбции, которые поглощали молекулы воды из окружающей среды с образованием достаточно

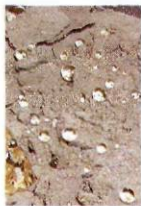


Рис. 7. Поверхность портландцемента М-500, гидрофобизованного добавкой из верхового торфа ($C = 2\%$) при хранении его во влажных условиях ($\varphi = 100\%$) в течение 3 лет

* Гидрофобно-модифицированные торфяной добавкой цементы и без сушки полностью готовы к употреблению. Сушка позволяет значительно улучшить их эксплуатационные свойства.

больших (объем примерно 0,5 мл) капель жидкости [рис. 7]. Причем они оставались на поверхности вяжущего на протяжении всего эксперимента, что свидетельствует о высокой степени его гидрофобизации. При концентрациях органического компонента до 4 % капли оставались светлыми, а при повышении концентрации более чем на 5 % примерно через год с момента начала эксперимента происходит экстракция водорастворимых компонентов добавки (органического вещества торфа). В результате этого жидкость окрашивается в характерный светло- и темно-коричневый цвет, который обычно придают воде растворенные

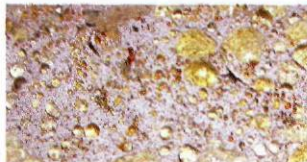


Рис. 8. Портландцемент М-500, гидрофобизованный добавкой из верхового торфа ($C = 5\%$) при хранении его во влажных условиях ($\varphi = 100\%$) в течение 3 лет

в ней фульвовые кислоты [рис.8]. Однако, несмотря на достаточно большое количество гидрофильных компонентов, за довольно продолжительное время не произошло проникновение воды внутрь слоя цемента. За время проведения эксперимента контрольный образец полностью потерял активность и скомковался [рис.9].



Рис. 9. Контрольный образец портландцемента М-500 после хранения его во влажных условиях ($\varphi = 100\%$) в течение 3 лет

В связи с тем, что органическое вещество торфа является природной композицией полимерных соединений, добавки которого предлагается применять для гидрофобизации цемента, сухих смесей и строительных материалов, необходимо оценить степень его влияния на конечные свойства модифицированных органоминеральных систем.

Концентрации модифицирующих добавок в цемент и цементосодержащие смеси могут изменяться в пределах от сотых долей процента до 20% и выше. Это зависит от взаимного влияния компонентов на физико-химические процессы, происходящие при твердении, а также на конечные свойства получаемого материала. Добавки традиционных гидрофобно пластифицирующих компонентов вносятся в небольших концентрациях при помеле клинкера, и поэтому существенного влияния на конечную прочность материала не оказывают. Исходя из оценки свойств торфяного сырья [6], концентрация добавок на их основе должна быть существенно выше и приближаться по своим значениям к искусственным высокомолекулярным модификаторам. Применяемые полимерные модификаторы делятся на четыре основных класса, различающиеся составом и способами получения [12]:

- высокомолекулярные соединения, полученные способом цепной полимеризации;
- высокомолекулярные соединения, продукты поликонденсации и ступенчатой полимеризации;
- природные химически модифицированные полимеры;
- природные и нефтяные асфальты и смолы, продукты деструкции разных органических веществ.

Так как для получения торфяных гидрофобизирующих добавок используются методы химической модификации и термической деструкции, а сам торф относится к органическим полимерным соединениям, то разрабатываемые модификаторы занимают промежуточное положение между третьим и четвертым классом (точнее, их можно отнести и к третьему, и к четвертому классу).

Торф по своей природе является хорошим органическим связующим, активность которого, при прочих равных условиях, повышается при увеличении степени разложения и механической переработки. Однако в связи с тем, что он принадлежит к коллоидным системам, твердеющим за счет коагуляционного структурообразования [6] при сушке, а для цемента характерны реакции гидратации и гидrolитической диссоциации, 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. То есть минеральное и торфяное связующее химически не реагируют друг с другом, а возникающие связи не влияют на взаимодействие компонентов. Поэтому возможно создание бетонных и цементных раство-

ров на основе гидрофобизованных торфяными добавками вяжущих, которые по своим прочностным характеристикам не будут уступать образцам из немодифицированных материалов. В этом случае 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 [13]. Более того, отрицательное влияние гидрофобно-модифицирующих добавок на прочность 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 [10]. Таким образом, 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. Это важно 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 снизить влияние добавок на прочность материала. Так, применение в качестве исходного сырья верхового торфа средней степени разложения для модификации портландцемента позволяет при концентрациях 1–2% повышать прочностные характеристики образцов (рис. 10).

Для оценки влияния гидрофобной модификации цемента на свойства отвердевшего раствора на его основе были проведены исследования структуры на растворе электронного микро-

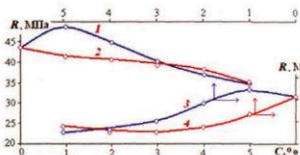


Рис. 10. Прочность на сжатие (1, 2) и на изгиб (3, 4) образцов из портландцемента М-500 с гидрофобно-модифицирующими добавками на основе верхового торфа (1, 3) и низинного торфа (2, 4) в зависимости от концентрации добавок

скопе по шлифам и сколам цилиндрических образцов [9]. Качественный анализ топографии поверхности позволил установить, что модифицирующие добавки оказывают существенное влияние на формирование структуры межзернового порового пространства. У контрольных образцов общая пористость складывается из локализованных поровых объемов округлой формы и опасных дефектов в виде микро- и макротрещин. Структура же модифицированных материалов более монолитная и практически не содержит трещин (рис.11). Межзерновое пространство во всех образцах заполнено мелкодисперсной массой глобулярного и пластинчатого типа. Фрак-

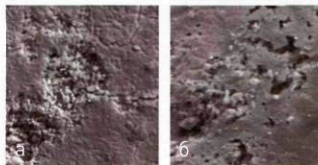


Рис. 11. Образцы (шлиф) отвержденных растворов на основе портландцемента: контрольного (а) и гидрофобно-модифицированного (б). Увеличение 1000^х

тографические исследования (рис. 12) позволили выявить некоторые особенности поведения образцов при силовом воздействии (скалывание). Контрольные образцы отличаются достаточно крупной зернистостью цементного камня, а его разрушение происходит по межзернным спайкам и дефектам.

Структура сколов модифицированных растворов отличается более плотной упаковкой частиц цементного камня на поверхности наполнителя (песка), причем дисперсность их значительно выше, чем у контрольного материала. В результате этого увеличивается количество контактов и улучшаются физико-механические характеристики структуры. Следовательно, действие модифицирующих добавок, кроме создания гидрофобных «барьеров», связано с изменением скорости схватывания цементного раствора за счет увеличения пластичности массы.

Таким образом, несмотря на высокую гидрофобность получаемых минеральных вяжущих материалов, при интенсивном механическом перемешивании гидрофобные битумные пленки «сдираются» с поверхности цементных частиц и распределяются по всему объему строительного раствора, создавая совместно с твердыми продуктами термической деструкции органического вещества торфа «защитный барьер» от проникновения влаги внутрь

образца. Эффективность этого «барьера» зависит от того, насколько равномерно и упорядочено они распределяются в растворе. Это позволяет существенно снижать влагопроводность и влагоемкость отвержденных растворов, бетонов и других строительных материалов за счет придания гидрофобных свойств их структурным элементам. Если на поверхность контрольного образца нанести несколько капель воды, то уже через 3-5 минут они

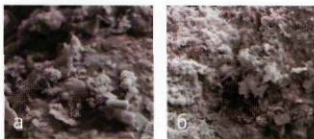


Рис 12. Образцы (скол) отвержденных растворов на основе портландцемента: контрольного (а) и гидрофобно-модифицированного (б). Увеличение 1000^х

практически полностью впитываются в цементный камень. Капли же на поверхности образца из модифицированного цемента могут находиться достаточно долго. Более того, величина угла смачивания существенно больше 90°, что свидетельствует о высокой гидрофобизации поверхности материала (рис. 12).

Эксперименты по сравнительной оценке кинетических закономерностей водопоглощения образцов, сформованных на основе глиноземистого цемента [ISIDAC 40] свидетельствуют о том, что при концентрациях 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 [14].

Предварительные исследования позволили установить, что разработанный метод успешно может применяться и для гидрофобизации других сыпучих минеральных материалов: извести, гипса, песка, глины и т. п., что открывает новые направления его использования в других отраслях промышленности. В тоже время из литературных данных известно что, например, введение традиционных гидрофобизаторов в гашеную известь при помолке не позволяет предотвратить потерю ее активности при длительном хранении [10, 11]. В настоящее время проводятся успешные эксперименты по расширению сырьевой базы гидрофобно-модифици-



Рис. 12. Капли воды на поверхности образцов, изготовленных на основе гидрофобизованного портланд-цемента

рующих добавок. Хорошие результаты получаются при использовании торфа, подвергнутого саморазогреванию, органического сапротеля, древесных остатков, извлекаемых из торфяной залежи, отходов деревопереработки и т. п.

Таким образом, проведенные исследования являются основой для развития новых технологий гидрофобизации минеральных дисперсных материалов. Они помогают выработать научные подходы к решению проблем регулирования и целенаправленного изменения структуры материалов, содержащих минеральные вяжущие вещества и органические добавки. При этом

многообразие состава и практически неограниченная сырьевая база исходного органического сырья позволяет получать строительные материалы с высокими гидрофобными характеристиками.

Литература

1. Строительные материалы / Под ред. Г.И. Горчакова. М.: Высшая школа, 1982. 352 с.
2. Бутенко А.П., Лугинина И.Г. Получение гидрофобного цемента при введении местной добавки – отхода масложировой промышленности // Цемент и его применение, 2004. № 5. С. 65–66.
3. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. Киев: Вища школа, 1975. 444 с.
4. Бетон и железобетон в третьем тысячелетии // Материалы 4 Межд. научн. практ. конф. В 2-х томах. Ростов-на-Дону: РГСУ, 2006. 595 с.
5. Раковский В.Е., Каганович Ф.Л., Новичкова Е.А. Химия пирогенных процессов. Мн.: АН БССР, 1959. 208 с.
6. Смольянинов С.И., Маслов С.Г. Термобрикетиrowание торфа. – Томск, 1975. 108 с.
7. Агде Г., Линкер Л. Процесс образования кускового кокса. Харьков: Техническое издательство, 1931. 78 с.
8. Физико-химические основы технологии торфяного производства / И.И. Лиштван, А.А. Терентьев, Е.Т. Базин, А.А. Головач. – Мн.: Наука и техника, 1983. 232 с.
9. Суворов В.И., Мисников О.С., Линно В.Ю. Исследование структуры цементных растворов модифицированных гидрофобными органическими добавками // Тез. докл. XXI Российской конф. по электронной микроскопии. Черногловка: ИПТМ РАН, 2006. С. 185.
10. Хигерович М.И. Гидрофобный цемент и гидрофобно-пластифицирующие добавки. М.: Гос. изд-во литературы по строит. материалам, 1957. 208 с.
11. Хигерович М.И., Байер В.Е. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов. М.: Стройиздат, 1979. 125 с.
12. Круглицкий Н.Н., Бойко Г.П. Физико-химическая механика цементно-полимерных композиций. Киев: Наукова думка, 1981. 239 с.
13. Мисников О.С., Белугин Д.Ю., Пухова О.В., Исаева Е.Ю. Свойства гидрофобно-модифицированных цементов и материалов на их основе // Современные технологии сухих смесей в строительстве / Сборник докладов 7 Межд. науч. техн. конф. С.-Пб.: АЛИТ, 2005. С. 28–33.
14. Мисников О.С., Пухова О.В., Белугин Д.Ю., Ащельников П.Ф. Гидрофобизация сухих строительных смесей добавками из органических биогенных материалов // Строительные материалы, 2004. № 10. С. 2–4.