

## ГЕЛЬПОЛИМЕР В БЕТОНЕ

*Гельполимерди бетондо колдонуу бюнча изилдөөлөрдүн жыйынтыгы берилген.*

*Приведены результаты исследований по использованию гельполимеров в бетоне.*

*Results of researches on use geliopolymers in concrete are resulted.*

### 1. Гельполимер в цементном бетоне

Снижение физико-механических показателей бетона объясняется, в основном, протеканием в нем физических, химических деструктивных процессов при гидратации вяжущего, причиной которых являются большие величины влагопотерь. В результате этого бетон уже в раннем возрасте приобретает дефектную структуру, характеризующуюся пластической усадкой, снижением степени гидратации цемента, повышенным содержанием микротрещин, микромакропор и т.п. Выполнено много работ, указывающих на возможные нарушения структуры бетона, твердевшего в разных температурно-влажностных условиях. Однако в литературе сведения о формировании структуры бетона, твердевшего с гельполимерами, незначительны /1/.

Исходя из вышесказанного, было изучено влияние гельполимеров на формирование структуры, фазовый состав, характер порообразования, степень гидратации цемента. В качестве гельполимеров были использованы ГП-1, ГП-2, вводимые сухим способом, и гельполимерный комплекс ГПК-1, вводимый с водой затворения. Изучена степень гидратации цементного камня рентгенофазовым методом.

Структура бетона с гельполимерами значительно плотнее, чем у контрольных образцов. Микропоры равномерно распределены по высоте образца и имеют сферическую форму. Эти поры, внутри которых находятся частички гельполимера, служат резервуарами жидкой фазы для микроуровня, о чем свидетельствует более высокая степень гидратации и прирост прочности в более поздних сроках. Границы раздела фаз густо обволакиваются продуктами гидратации - новообразованиями, встречаются клинкерные зерна. Результаты исследований микроструктуры бетона полностью подтверждаются петрографическими и другими физико-химическими исследованиями /2/.

В результате проведенных дериватографических исследований установлено, что в контрольном образце наблюдался экзотермический пик, соответствующий выгоранию органической составляющей. Пики 510, 695, 840 °С соответствуют дегидрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , разложению  $\text{CaCO}_3$  при 650-840 °С. Все процессы дегидратации заканчиваются при 840 °С. Потери влаги составляют 13 %. Образцы с гельполимером ГП-1, в отличие от контрольного образца, содержат гидросиликатную воду, которая выделилась в диапазоне температур от 90 до 200 °С.

Процесс протекал с эндотермическим эффектом, что выражается пиком при 100 °С. Здесь также наблюдался экзотермический эффект выгорания органики и эндотермические процессы дегидратации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , разложения  $\text{CaCO}_3$ . Эндотермические эффекты, подавляющиеся в области от 600 °С до 800 °С, свидетельствуют о более высокой степени кристаллизации тоберморитовой фазы. Суммарные потери составили 14 %; 1,2 % влаги задерживается в капсулах гидросиликатного геля. Образец ГП-2 имеет аналогичные пики, однако процесс суммарной дегидратации закончился при 840 °С и составил 15,3 %. Сохранившаяся гидратная вода составляет 1,7 %. Результаты позволяют утверждать, что гельполимеры не только хорошо удерживают влагу в микроструктуре бетона, но и участвуют в самом процессе структурообразования, обеспечивая последнюю стадию гидратации высокой степенью кристаллизации гидратных составляющих цемента.

Электронно-микроскопические исследования проводили методом прямых реплик с поверхности свежего скола образца. При больших увеличениях на контрольных образцах структура рыхлая, пронизана трещинами. Поры в воде сообщающихся каналов и капилляров направлены к поверхности бетона. Фронт распространения отрицательного влияния влагопотерь наблюдается даже при изучении структуры нижнего слоя контрольного образца. Структура нижнего слоя рыхлая, но более плотная, чем у среднего слоя. Довольно четко наблюдаются пути миграции влаги. Гидросиликатная часть представлена аморфизированной структурой менее плотно упакованного тоберморита в виде чешуек, мелких округлых зерен, видны микротрещины и микропоры.

Введение гелеполимеров приводит к уплотнению структуры гидросиликатов. В микропоре наблюдается пленка, покрывающая поверхность поры, по-видимому, влияющая на процесс направленного структурообразования с получением пор удлиненной формы.

Судя по дифференциальной пористости, большую часть – 68 % составляют поры от 0,01 до 0,2 мм, характерным также является наибольшее количество - 8,5 % максимально крупных пор размером от 0,5 мм и выше. Структура цементного камня, уплотненного к краям пор, состоит из блоков гидросиликатов, портландита и CaCO<sub>3</sub>, гидросиликатный гель несколько плотный, кристаллы гидросиликатов в основном расположены хаотично относительно друг друга. Исходя из результатов суммарной и дифференциальной микропористости, очевидно, что резко уменьшаются суммарная пористость и средний размер пор. При этом преимущественный размер пор для бетонов с гелеполимерами составляет 0,015...0,012 мкм относительно контрольных 2,5 мкм. Если в контрольном образце суммарная макропористость составляла 10,6 %, то в образцах с гелеполимерами - около 5,5 %. Характерным для этих составов является также отсутствие крупных пор более 0,5-0,8 мм. Очевидно, наличие гелеполимеров влияет не только на общее количество и дифференциальную макропористость, но и характер образования и формирования самих пор, а также распределение их в объеме образца. Если в верхней части полимерного образца мы видим в основном поры вытянутой формы с «равными» неровными контурами, часто или даже цепочкообразными тонкими перемычкообразными пластинами, то здесь, главным образом, встречаются изолированные, как бы рассеянные на микроканалы, практически не соединенные между собой поры с гладкими краями, достаточно о равномерно распределенные в объеме образца.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы:

- гелеполимеры удерживают влагу в микроструктуре бетона и участвуют в процессе структурообразования, обеспечивая последнюю стадию гидратации высокой степенью кристаллизации гидратных составляющих;

- для бетона с гелеполимерами характерна монолитно-блочная структура с направленным структурообразованием гидросиликатов и ростом тоберморитовых фаз. Отсутствие крупных пор и наличие рассеянных микропор по длине роста блоков, гидратированных фаз прослоек пленки гелеполимеров свидетельствует о распределении крупных очагов испарения в более замкнутые, мелкие микропоры сферической формы, достаточно равномерно распределенные в объеме.

## **2. Гелеполимер в полимербетоне**

Существенное влияние на структурные и прочностные свойства карбамидной композиции оказывает вода, содержание которой в смоле составляет 35-40 %. В связи с этим основным направлением в технологии карбамидных композиций является разработка эффективных способов связывания свободной воды твердеющей смеси. Вода, содержащаяся в смоле, а также выделяемая в результате реакции поликонденсации, обволакивает частицы минерального наполнителя и препятствует образованию прочных адгезионных связей в контактной зоне между смолой и наполнителем. Кроме того,

обезвоживание обуславливает понижение прочности и плотности связующих и инициирует усадку системы. Поэтому для повышения прочности и снижения усадочных деформаций карбамидной композиции необходимо часть воды химически связать в структурирующие соединения.

Одним из эффективных способов упрочнения структуры карбамидных композиций является модифицирование их водосвязующими добавками. При этом эффективность способа модифицирования определяется условием совместимости составляющих композиций и характером адсорбционно-химической активности наполнителя к связующему.

В последнее время все большее внимание исследователей привлекает класс полиэлектролитов гидрогелей с макросетчатой полимерной структурой, обладающий ионообменной активностью, способностью к многократному набуханию в воде и имеющий достаточно высокие физико-механические свойства, а также возможность их химической модификации с целью регулирования свойств.

Гельполимеры, обладающие способностью впитывать и удерживать очень большое количество влаги, иногда в сотни раз превышающее их собственную массу, получают из веществ, которые в воде не растворяются, а формируют полимерную сетку. Гельполимеры представляют собой поперечно сшитые полимеры. В своем исходном состоянии до гидратации они похожи на жесткие полимеры: негибкие, ломкие и жесткие. При погружении в воду гидроксильные группы сухого полимера притягивают молекулы воды, и полимер поглощает воду /3, 4/.

Установлено, что при расходе гельполимерной добавки 0,05, 0,09, 0,13 и 0,17 % от массы наполнителя значения предела прочности при сжатии в возрасте 90 сут. составляют 80,5, 84,5, 88 и 84 МПа соответственно. Необходимо отметить, что количество гельполимера, независимо от возраста карбамидной композиции, остается неизменным. При этом, видимо, обеспечивается более полное распределение молекул гельполимера в карбамидной смоле, что положительно влияет на прочностные свойства композиции.

По мере увеличения содержания гельполимера в карбамидной композиции постепенно снижается ее роль в пластификации на границе раздела фаз полимер-наполнитель, и при этом более существенную роль начинает играть собственная пластификация карбамидного олигомера, т.е. нарушение межмолекулярных связей в самом полимере. Однако, поскольку взаимодействие карбамидного олигомера с поверхностью происходит и при относительно большом содержании гельполимерной добавки, дальнейшее ослабление связей с поверхностью накладывается на собственную пластификацию олигомера, и общее снижение прочности в присутствии гельполимерной добавки становится больше.

Применение гельполимерной добавки в качестве водосвязующего компонента повышает прочность карбамидной композиции на 20 - 25 %.

Установлено, что при введении гельполимера в состав карбамидной композиции наблюдается повышение жизнеспособности и удельной ударной вязкости в 1,5-2,5 раза. Это объясняется тем, что гельполимерная добавка оказывает пластифицирующее действие, а также, абсорбируясь на поверхности частиц наполнителя, способствует образованию смазочных оболочек, которые препятствуют агрегированию частиц и вызывают пентизацию. Связывание свободной воды гельполимерной добавкой в карбамидной композиции способствует ослаблению сил сцепления между отдельными частицами и предельного напряжения сдвига смеси, в результате чего снижается полимероёмкость при повышении жизнеспособности.

При введении в карбамидную композицию гельполимерных добавок в ИК-спектрах выражаются следующие полосы поглощения (рис.1): в области  $3000-3600\text{ см}^{-1}$  - валентные колебания ( $\nu$ ) ассоциированных водородными связями ОН, NH-групп,  $1620-1640\text{ см}^{-1}$  - деформационные колебания ( $\delta$ ) гидратной воды,  $1537\text{ см}^{-1}$  - скелетные колебания бензольного сальеда,  $1378\text{ см}^{-1}$  - валентные колебания карбоксилат иона ( $\text{COO}^-$ ), в области

1250-900  $\text{cm}^{-1}$  - соответствует поглощению асимметричных валентных колебаний  $\text{SiO}_2$ , максимум 774  $\text{cm}^{-1}$  - характеризует симметричные валентные колебания  $\text{SiO}_2$ .

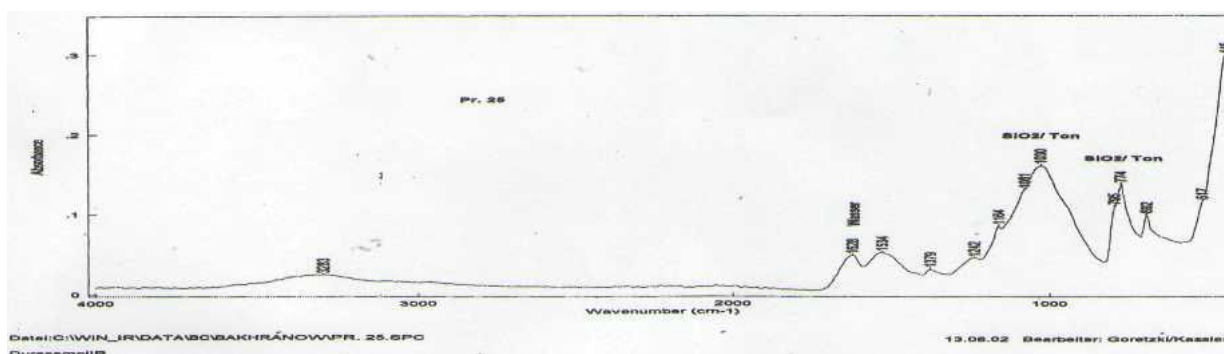


Рис. 1. ИК-спектр разработанной карбамидной композиции

При содержании гелеполимерных добавок в количестве 0,05, 0,09, 0,13 и 0,17 % по массе наполнителя, как показывают ИК-спектры, не происходит существенных изменений в структуре карбамидных композиций. Однако в спектре композиций с содержанием гелеполимерных добавок 0,05, 0,09 и 0,13 % по массе наполнителя наблюдается смещение полос поглощения в низкочастотную область, относящихся к поглощению ОН-групп, ассоциированных водородными связями ( $\nu = 3283 \text{ cm}^{-1}$ ) и характеризующих деформационные колебания воды ( $\nu = 1628 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ), по сравнению с композицией, содержащей 0,17 % гелеполимерных добавок ( $\nu_{\text{ОН}} = 3306 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{ОН}} = 1631 \text{ cm}^{-1}$ ). В то же время наблюдается более высокое значение частоты асимметричных валентных колебаний  $\text{SiO}_2$ , входящих в состав кварцевого песка ( $\nu_{\text{ас}} = 1030 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ) в композициях 0,05-0,13 % с содержанием гелеполимерных добавок по сравнению с композицией 0,17 % с содержанием гелеполимерных добавок по массе наполнителя ( $\nu_{\text{ас}} = 1027 \text{ cm}^{-1}$ ).

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что при максимальном абсорбировании свободной воды гелеполимерными добавками образуются менее прочные водородные связи с участием ОН - групп воды и более прочные водородные связи с участием атомов кислорода двуокиси кремния.

Наиболее приемлемой для исследования структуры наполненных композиций является методика электронного микрофотографирования [4]. Методика электронного микрофотографирования является необходимой, так как при получении тонких срезов на ультрамикротоме структура наполненного полимера искажается, происходит выкашивание наполнителя и, кроме того, структура тонких пленок может отличаться от структуры наполненного полимера в блоке. Электронная микрофотография, снятая с поверхности образца карбамидной смолы, наполненной кварцевым наполнителем, указывает на ярко выраженные границы раздела между частицами комплекса и карбамидной смолы (рис.2).



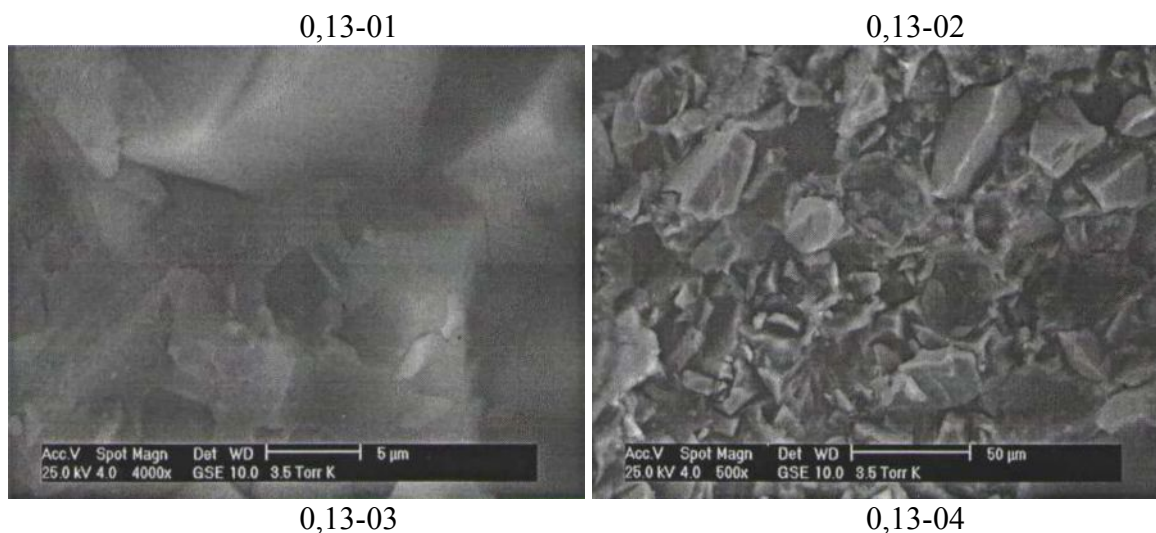


Рис.2. Микроструктура карбамидной композиции 0,13 % с содержанием гелеполимерных добавок по массе наполнителя

Появление ярковыраженной границы раздела, по-видимому, объясняется напряжениями, возникающими вследствие различных коэффициентов линейного расширения наполнителя и карбамидной смолы, а также усадкой последнего в процессе отверждения.

Введение гелеполимерных добавок в состав карбамидного вяжущего приводит к резкому изменению структуры, делает поверхность скола сравнительно гладкой, поглощая и расчлняя внутренние напряжения, возникающие между фазами. Благодаря наличию водосвязующих наполнителей в карбамидном связующем (рис.2) поверхность композита представлена глобулярными комковато-мелкими образованиями на сравнительно круглых зернах с низкими ступенчатыми участками. Особенно наглядно это видно при увеличениях  $\times 2000$  и  $\times 500$  раз во фрагментах 0,13-01 и 0,13-04, из которых видно, что кристаллы полностью врастают в массу, создавая упорядоченную параллельную блочно-декоративную микроструктуру. При увеличениях  $\times 8000$  и  $\times 4000$  раз во фрагментах 0,13-02 и 0,13-03 видно, что вязкая масса сплошная, в ней утопают единичные крупные кристаллы кварца, создавая при этом изоморфно-складчатую микроструктуру поверхности.

### Список литературы

Золотницкий И.Я. Применение депрессоров испарения на начальной стадии ухода за бетоном дорожных и аэродромных покрытий //Автом. дороги. - 1980. - С.15-16.

Samigow N., Babadshanow F: und «Struktur bilding der Gebpolimer - Betone», материалы Всемирного конгресса по строительным материалам, Ибоузил-14.-Часть 2 .-С. 2-1053. - Веймар.- ФРГ.

3. N. Samigow., A. Dshalilow, F.Babadshanow, U.Samigow, S.Jussupowa, M.Samigowa. Physikalisch-chemische Untersuchung der Struktur eines Gelpolimer-Betons. 15. Internationale Baustofftagung. Tagungsbericht-Band 2. Bauhaus-Universitat Weimar. Bundesrepublik Deutschland. 2003, 5 p.

4. Самигов Н.А., Арсланов И.К. Физико-химические исследования структуры карбамидных связующих с кварцевыми наполнителями, активированные гелеполимерами // Композиционные материалы. - 2004. -№ 4. - С. 5-10.