

УДК 666.974:621.039

*Колесник Д.Ю., докторант,
Пушкарьова К.К., доктор технічних наук, професор,
зав. кафедри
КНУБА,
Шейніч Л.О., доктор технічних наук, зав. відділом,
ДП «НДІБК»
м. Київ, вул. І. Клименка, 5/2, тел. +38 050 388 47 73,
Denis Kolesnik <mosty@bk.ru>*

РАДІАЦІЙНО-ХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ БЕТОНУ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНАМИ РАДІАЦІЙНОГО ТВЕРДЕННЯ

Методом ІЧ спектроскопії вивчено процес твердіння органоциклоксилоксанами під дією прискорених електронів. Модифікація поверхні цементного каменю функціональними силіконами з наступним опроміненням підвищує комплекс фізико-механічних властивостей дослідних зразків.

Ключові слова: бетон, цементний камінь, органоциклоксилоксани, прискорені електрони, міцність, водопоглинання.

Шляхом радіаційної полімеризації олігомерів в масі бетону вдається отримати унікальні матеріали. В промисловому масштабі в основу радіаційних технологій для полімербетонних матеріалів закладені акрил-стирольні похідні. Відомі результати вивчення радіаційної полімеризації органосилоксанових мономерів і полімерів «in vitro» - в склі, однак вони не систематизовані і зустрічаються суперечливі факти. Практично відсутні відомості про радіаційну полімеризацію силіконів в бетоні, при широкій практиці їх використання в якості модифікаторів та гідрофобізаторів цементних матеріалів.

Метою роботи є вивчення полімеризації кремнійорганічних циклічних мономерів під дією радіаційного випромінювання прискорених електронів, в модельних умовах «in vitro» та в масі цементного каменю «in situ» з метою отримання бетонів з підвищеними фізико-механічними властивостями.

Вибір мономерів обумовлений рядом міркувань. Вінілгексаметилциклотетрасилоксан (ВЦС) представляє собою рухому низьков'язку рідину, що здатна до глибокого проникнення в поровий простір матеріалу, що імпрегнується. Наявність вінільної групи дозволяє припустити здатність циклоорганосилоксана до полімеризації під дією опромінення за ненасиченим зв'язком, крім того, існує висока вірогідність участі метилсилільних груп в процесі радіаційної зшивки молекул характерної для полідиметилсилоксанів. Не виключалася вірогідність полімеризації силоксанових циклів під енергетичним впливом. Таким чином, в молекулі вінілгексаметилциклотетрасилоксану існує три потенційних центра здатних до хімічних перетворень під радіаційним впливом, що може приводити до полімерних сполук. Октаметилциклотетрасилоксан (D4) є основним мономером в промисловому синтезі поліорганосилоксанів, його хімічні потенціальні здатності до перетворень близькі до ВЦС за виключенням наявності вінільної групи.

Радіаційнохімічне твердіння силіконів викликали іонізуючим випромінюванням використовуючи типовий прискорювач електронів.

Опромінення проводили при наступних параметрах: енергія прискорених електронів 4...5 МеВ, щільність струму електронів 200 - 400 мА/см², діапазон доз 25 – 300 кГр.

При опроміненні «in vitro» зразки силіконів поміщалися в циліндричні скляні герметичні кювети діаметром 15 мм і висотою 20 мм. В залежності від дози опромінення та складу суміші утворювалися продукти реакції в рідкому, желеподібному або склоподібному стані.

На спектрографі Tenson-37 фірми Bruker були отримані ІЧ спектри вихідних сполук та їх сумішей після впливу різних доз прискорених електронів.

Деякі зміни профілю смуг деформаційних коливань силілметильних груп в області $650 - 950 \text{ см}^{-1}$, свідчить про їх участь в реакції зшивки макромолекул. Поява смуги 910 см^{-1} , що спостерігалось нами в опроміненних зразках, відповідає виникненню $\equiv\text{SiCH}_2\text{Si}\equiv$ зв'язку. На підставі спектроскопічних досліджень можна припустити, що при малих дозах опромінення основним напрямком реакції є радикальна полімеризація вінілциклосилоксану.

При збільшенні поглиненої дози в процесі хімічного перетворення залучаються метильні групи у атомів кремнію, що входять в силоксановий цикл. Судячи з інтенсивності поглинання смуги 910 см^{-1} дана реакція є побічною в умовах експерименту, що проводиться.

Наявність значної кількості нерозчинної фази (гель-фракції) у опроміненого нами ВЦС може однозначно свідчити про протікання радіаційної міжмолекулярної зшивки. Розведення ВЦС мономером D4 знижує гель-фракцію продуктів реакції отриманих опроміненням суміші. Характер кривих дозволяє зробити висновок, що D4 бере участь в реакції зшивки по силілметильним групам.

Збільшення дози опромінення призводить до радіаційної активації метилсилільних груп, як у ВЦС, так і в D4. Цей факт підтверджується тим, що D4 при дозі в 200 кГр перетворюється на зшитий твердий еластичний продукт. Характер залежності гель-фракції від складу суміші ВЦС та D4 свідчить про значно більшу активність вінільної групи в реакції зшивки молекул, порівняно з метилсилільною.

Модифікуючу здатність дослідних сумішей оцінювали на зразках цементного каменю. Для цього з цементного тіста нормальної густини В/Ц 0,27 з портландцементу марки 500 тип І виготовляли циліндри висотою та діаметром рівними 22 мм, їх витримку проводили в умовах лабораторії. У віці 28 діб цементні зразки висушували при температурі $105 \text{ }^\circ\text{C}$ до постійної маси і занурювали в дослідні рідини на 24 години. За вказаний час ВЦС заповнює 61,8 % вільних пор цементного каменю, а D4 – 70,4 %, причому змочування розчинами відбувається на всю глибину зразків.

Просочення цементних зразків силіконовими мономерами з наступним опроміненням призводить до підвищення їх міцності. При малих дозах опромінення $D=25 \text{ кГр}$ в порах утворюється еластичний полімерний продукт, котрий зміцнює цементний камінь в 1,5 рази порівняно з контрольним зразком. Міцність контрольного зразка складала 23 МПа при кімнатній вологості. Причому величина зміцнення мало залежить від складу просочуючого засобу. Заповнюючи пори та мікротріщини еластичний силікон бере участь у перерозподілі внутрішніх напруг, що виникають при зовнішньому навантаженні зразка, чим і можна пояснити підвищення їх міцності при стиску.

В межах вивчених доз опромінення 50-200 кГр характеристики міцності зразків модифікованого цементного каменю дуже близькі. Введення до ВЦС мономеру D4 в кількості 25 % сприяє підвищенню міцності зразків в 1,52 – 1,74 рази. Очевидно, що D4 в кількості 25% виступає в якості активного мономеру – пластифікатору в реакційній суміші. Подальше збільшення концентрації D4 призводить до падіння міцності зразків. З одного боку, як показано ІЧ спектроскопічними дослідженнями D4 є менш активним мономером, ніж ВЦС і збільшення його вмісту не сприяє утворенню жорсткого полімеру. З другого боку збільшення

доз опромінення активізує не лише реакції зшивки мономерів, але і процес радіаційної деструкції. Всі ці процеси викликають зміну структури полімеру, що утворюється в поровому просторі цементного каменю та відповідно зміну міцнісних характеристик зразків. При цьому максимальної міцності вдається досягнути при відношенні ВЦС/D4=3.

Водопоглинення контрольних цементних зразків складало 7,7 %. Імпрегнування цементу мономерами та їх опромінення дозою від 25 до 200 кГр знижує водопоглинення зразків до 0,5 – 1,0 %, ця закономірність характерна практично для всіх вивчених сумішей мономерів. Цей факт може бути пояснений ущільненням цементного каменю за рахунок заповнення порового простору продуктами реакції.

Екстремуму на механічних кривих відповідає дуже компактне розташування точок водопоглинання зразків при введенні в ВЦС 25 % D4, у всьому діапазоні вивчених доз. Даний факт, вірогідно пояснюється найбільш щільною структурою полімеру, що утворюється в порах. Збільшення концентрації D4 і дози опромінення сприяє, очевидно, розрихленню полімера, як за рахунок пластифікації, так і за рахунок деструктивних процесів характерних для радіаційної хімії при накопиченні дози. Таке «розхитування» структури полімеру може викликати мікротріщини в його фазі, що призведе до підвищення водопоглинання зразків.

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено:

1. Полімеризація вінілгексаметилциклотетрасилоксану і октраметилциклотетрасилоксану під дією прискорених електронів в діапазоні доз 25 – 300 кГр протікає по вінільній і метильній групам у атома кремнію, без розкриття силоксанового циклу.
2. За допомогою радіаційно-хімічної модифікації вдається підвищити міцність цементного каменю в 1,5 - 1,7 рази та одночасно знизити його водопоглинання приблизно в 10 разів.
3. Оптимальний імпрегнуючий склад містить ВЦС – 75 % і D4 – 25 %.
4. Для радіаційно-хімічної модифікації захисного шару цементобетонну (20... 25 мм) залізобетонних виробів достатньо енергетичного впливу прискорених електронів дозою 25 кГр.

МОДИФИКАЦІЯ ПОВЕРХНОСТІ БЕТОНА ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНАМИ РАДІАЦІОННОГО ОТВЕРЖДЕННЯ

© Колесник Д.Ю. Пушкарева Е.К., Шейнич Л.А.

Методом ИК спектроскопии изучен процесс отверждения органоциклоксилоксанов под действием ускоренных электронов. Показано, что модификация поверхности цементного камня функциональными силиконами с последующим облучением повышает комплекс физико-механических свойств опытных образцов.

Ключевые слова: бетон, цементный камень, органоциклоксилоксаны, ускоренные электроны, прочность, водопоглощение.

THE MODIFICATION OF THE CONCRETE SURFACE BY ORGANOCYCLOSILOXANES RADIATION CURING

Kolesnyk D.Y., Professor Pushkareva E.K., Professor Sheinich L.O.

The process of organocyclosiloxanes curing under the influence of accelerated electrons was investigated by the use of IR method. The modification of the cement stone surface by the functional silicones with further radiation increases the complex of physicommechanical properties of the experimental models.

Keywords: concrete, cement stone, organocyclosiloxanes, accelerated electrons, strength, water absorption.