

УДК 691.53:666.92:666.96

ВИКОРИСТАННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ЯК ПОРИЗУЮЧОЇ ДОБАВКИ ДО СУХИХ БУДІВЕЛЬНИХ СУМІШЕЙ

В. П. Очеретний, В. П. Ковальський, А. В. Бондар

Охарактеризовано поверхнево-активні речовини (ПАР) та їх використання як поризуючої добавки у виготовленні сухих будівельних сумішей. Обґрунтована актуальність розробки складів сухих будівельних сумішей для теплоізоляційних матеріалів. Експериментально досліджено властивості сухих будівельних сумішей з доданням ПАР.

Охарактеризировано поверхностно-активные вещества (ПАВ) и их использование в качестве поризирующей добавки в изготовлении сухих строительных смесей. Обоснована актуальность разработки составов сухих строительных смесей для теплоизоляционных материалов. Экспериментально исследованы свойства сухих строительных смесей с добавлением ПАВ.

General description of surface-active surfactants (SAS) and their use as additives in the dry mortars manufacture is given. Actuality of working on dry mortars for heat-insulating materials is proven. Experimentall researches on the properties of dry mixes with the addition of surface-active surfactants (SAS) has been carried out.

Вступ

Номенклатура сучасних сухих будівельних сумішей (СБС) для теплоізоляційних робіт обмежується оздоблювальними і вирівнювальними складами зі зниженою щільністю, а також складами для приклеювання теплоізоляційних матеріалів [1-2]. Практично відсутні сухі сплучуючі суміші для виготовлення поробетону неавтоклавного твердження і заповнення багат шарових огорожувальних конструкцій при проведенні теплоізоляційних робіт в умовах будівельного майданчика [3-5]. Тому актуальною є розробка та дослідження складів неорганічних модифікованих сухих будівельних сумішей із місцевої сировини для теплоізоляційних матеріалів, у яких як поризуюча добавка вираховуються поверхнево-активні речовини (ПАР).

Мета досліджень

Виходячи з проаналізованих літературних джерел та попередньопроектних випробовувань, метою проведення даних досліджень був підбір розрахунково-експериментальним шляхом оптимального складу СБС на основі місцевої сировини і відходів промисловості, встановлення основних залежностей властивостей даних СБС від вмісту компонентів, їх гранулометричного складу та подальша поризація отриманих складів СБС різними піноутворювачами з метою отримання поризованих теплоізоляційних сухих сумішей.

Основна частина

Аналіз поверхнево-активних речовин як добавок до СБС. Поверхнево-активні речовини (ПАР, сурфактанти, детергенти) – хімічні речовини, молекули або йони яких концентруються під дією молекулярних сил (адсорбуються) біля поверхні поділу фаз (рідина (вода) – повітря (пара), рідина (вода) – рідина (масло), рідина – тверда поверхня), знижують поверхневу енергію, поверхневий натяг рідини, полегшують розтікання. Поверхнево-активні речовини зазвичай амфифільні органічні сполуки (містять як гідрофільні, так і гідрофобні групи). Через таку будову вони розчинюються як у неполярних жирах і органічних розчинниках, так і в полярній воді. Найбільше застосування у будівництві знаходять ПАР на основі лігносульфонатів, мелясної барди, нафталін-, меламін-, формальдегідних смол, полікарбоксилатних та поліакрилових сполук [5-7].

Аналіз ПАР як добавок до будівельних сумішей показує такі можливості їх використання: гідрофобізація поверхонь пор; диспергування; емульгація та піноутворення; пластифікація; регулювання піноутворення; стабілізація емульсії та суспензій. ПАР – поліфункціональні

(комплексні) добавки [8]. Це дозволяє підсилювати основний ефект добавки і нейтралізувати її негативний побічний ефект [9].

Гідрофільна дія ПАР полягає у їх сприянні диспергуванню цементного тіста як колоїдної системи, що значно підвищує її текучість і звичайно рухливість розчинової суміші. Добавки гідрофобного типу втягують у розчинову суміш дуже дрібні бульбашки повітря. Молекули ПАР, які входять до складу цих добавок, адсорбуючись на поверхні розділення «повітря – вода», знижують поверхневий натяг води (розклинюючий ефект) [7] і стабілізують дрібні бульбашки повітря в цементному тісті. Це дозволяє регулювати структуроутворення пінобетонної суміші і покращує її стійкість. Пластифікуюча дія добавок ПАР полягає в зменшенні витрати води, а отже і цементу, при виготовленні розчинів (можна отримати розчин заданої міцності, зменшуючи кількість води і відповідно витрату цементу, не змінюючи В/Ц).

Механізм дії повітровтягуючих добавок полягає в утворенні в бетоні великої кількості повітряних бульбашок, які рівномірно розподілені в матриці з цементного каменю [9]. Втягування повітря відбувається на стадії змішування компонентів бетонної суміші, при цьому добавки тільки стабілізують повітряні бульбашки. Головне призначення введення повітровтягуючих добавок – збільшення вмісту пор повітря порівняно із сумішшю без добавок і зменшення розмірів пор, а також їх стабілізація, збереження в розчині в процесі технологічної обробки суміші (ущільнення, формування і т.п.). Молекули ПАР орієнтовані полярними функціональними групами в напрямі до води, а неполярними – в напрямі до повітряних пор, які одержують одноіменні заряди і тому відштовхуються один від одного, залишаючись на своїх місцях – в цьому і проявляється стабілізуючий ефект добавки [10].

Піноутворюючі добавки використовують при виробництві ніздрюватих бетонів для утворення рівномірно розподілених пор у вигляді сферичних пухирців, діаметр яких, як правило, складає 1...3 мм, а обсяг досягає 80...85%. Найпоширенішими є синтетичні піноутворювачі, отримані омиленням (обробкою лугом) білків, жирних, смоляних, нафтових і нафтових кислот. Обов'язковим компонентом такого піноутворювача є стабілізатор піни – столярний клей, сульфати алюмінію, заліза. На відміну від повітровтягуючих добавок, які спричиняють утворення мікропористої структури цементного каменю, піноутворюючі добавки викликають утворення в цементному камені замкнутих макропор з розмірами від 0,1 мм до кількох міліметрів. Виробництво ефективного за теплофізичними параметрами пінобетону є проблемним через складність забезпечення стабільності ніздрюватої структури при високій пористості і постійній щільності, що забезпечується лише за рахунок підвищення міцності матриці поризованого матеріалу й створення оптимальної пористої структури матеріалу [11]. Забезпечення міцності неорганічної матриці можливе шляхом підвищення хімічної активності в'язучого, зниження водоцементного відношення, використання механохімічної активації в'язучого. Створення оптимальної пористої структури залежить від кратності й стійкості піни у високомінералізованих цементних пастах [1, 4].

Характеристика сировинних матеріалів. У даній роботі як в'язучий компонент був використаний портландцемент марки ПЦ 400 виробництва ВАТ «Подільський цемент», зола-винос Ладижинської ТЕС та гіпс. Як заповнювач було вибрано пісок (П) і вапняковий порошок (ВП), отриманий з відходів вапняку. Як наповнювач – тонкомелений глиняний порошок (ВГ).

Зола-винос (ЗВ) Ладижинської ТЕС (табл. 1) являє собою дрібнодисперсний матеріал, що складається з часток розмірами від декількох мікронів до 0,14 мм.

Таблиця 1

Фізичні властивості золи-винос

Гідравлічна активність, $R_{cm}^{ЗВ}$, МПа	Густина		Питома поверхня $S_{пит}$, cm^2/g	М'якість млива – $T_{ЗВ}$	Вміст ВНЧ
	насіпна $\rho_n^{ЗВ}$, kg/m^3	істинна $\rho^{ЗВ}$, g/cm^3			
0,4	1150	1,95	2000-3000	10 %	менше 15 %

Як заповнювач використовували відходи каменерізання карбонатних порід кар'єрів

Вінницької області (табл. 2). Шляхом подрібнення та розсіювання з них отримували ефективний заповнювач для СБС. Використаний у дослідженнях карбонатний (вапняковий) заповнювач характеризується таким хімічним складом, мас. %: CaCO_3 – 90,7-95,8; MgCO_3 – 1,4-4,3; SiO_2 – 0,4-7,15; Al_2O_3 – 0,08-1,08.

Таблиця 2

Фізичні властивості карбонатів

Густина			Пори- стість в шматку, $P_{ш}$	Пустот- ність фракції 0-5 мм, V_n^{0-5}	Масове водопо- глинання, W_m	Коефіці- єнт розм'як- шення, K_p	Міцність на стиск	
насіпна фракція 0-5 мм ρ_n , кг/м ³	істина ρ , г/см ³	в шматку $\rho_{ш}$, г/см ³					кубикова, $R_{ст}^{куб}$ МПа	циліндрична, $R_{ст}^{цил}$, МПа
1342	2,38	1,85	22 %	31 %	12 %	0,7	3,0-5,0	1,5-3,5

Як в'яжуче використовували портландцемент ПЦ 400 Кам'янець-Подільського цементного заводу (табл. 3-4) із такими характеристиками: нормальна густина – 23,6 %; термін тужавлення: початок – 1,5 год., кінець – 3,8 год.; істинна густина – 3,1 г/см³; ; насіпна густина – 1200 кг/м³; активність – 39,4 МПа. Фізичні властивості сировинних матеріалів наведені в табл. 5.

Таблиця 3

Хімічний склад цементу

Вид цементу	Вміст оксидів, %						
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MnO	MgO
ПЦ 400 Кам'янець-Подільський	66,29	25,9	3,4	2,17	0,21	0,52	1,51

Таблиця 4

Мінералогічний склад клінкера

Вид цементу	Вміст мінералів			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
ПЦ 400 Кам'янець-Подільський	49,12	39,24	5,3	6,43

Таблиця 5

Фізичні властивості матеріалів, що використовувались

Властивості	Матеріал					
	ВП	ВП	ГП	ГП	П	ЗВ
Насіпна густина, ρ_n , кг/м ³	1110	940	910	1070	1410	1130
Крупність (№ сита)	0,315	0,63	0,315	0,63	1,2	0,14

Експериментальне дослідження фізико-механічних властивостей проєктованих складів сухих будівельних сумішей. Підбір оптимального складу СБС виконувався розрахунково-експериментальним шляхом. В табл. 6 наведені основні властивості розчинних сумішей, приготованих на основі проєктованих складів СБС, а також фізико-механічні властивості цих складів.

В проєктованих складах варіюються компоненти, їх вміст та гранулометрія при мінімальному вмісті цементу. Виготовлені серії зразків зберігалися у вологому середовищі для набору міцності, і піддавались лабораторним випробуванням у віці 7, 14 і 28 діб. Збільшення крупності заповнювача (вапняковий пісок – ВП) і мікронаповнювача (глиняний порошок – ГП) зменшує рухливість, водопотребу суміші і майже не позначається на середній густині. Збільшення вмісту ГП в суміші негативно впливає на рухливість розчину і не позначається на середній густині

і В/Ц. Збільшення крупності заповнювача викликає збільшення міцнісних характеристик розчину. Далі дані склади піддавали поризації.

Таблиця 6

Фізко-механічні властивості проєктованих складів СБС

Номер складу СБС	Фізко-механічні властивості розчинової суміші			Фізко-механічні властивості СБС у віці 28 дів		
	Середня густина ρ_m , кг/м ³	Рухливість, см	В/Ц	Середня густина ρ_m , кг/м ³	Міцність на згин $R_{зг}$, МПа	Міцність на стиск $R_{ст}$, МПа
1	2210	8,1	0,30	1840	1,3	2,65
2	1910	7,1	0,18	1920	1,5	2,18
3	2210	5,2	0,30	2120	1,7	3,7
4	2210	6,8	0,24	1920	1,8	4,6
5	2100	8,6	0,17	1990	2,0	5,6
6	1900	6,0	0,14	2180	2,9	8,2
7	2240	6,3	0,26	1920	2,0	4,4
8	2160	5,1	0,20	2000	2,4	6,1

Поризовані сухі будівельні суміші. При проведенні досліджень як піноутворювач використовували розчин «СОФІР» – концентровану рідину, що є біорозкладним піноутворювачем, малотоксичний, відповідає 4 класу небезпеки, вибухобезпечний, незаймистий [1] (табл. 7). Витрата піноутворювача складає 0,9 – 1,2 л на виготовлення 1 м³ пінобетону. Вартість: 16 грн/л.

Таблиця 7

Властивості піни, яку дає «СОФІР»

Осадка піни	Відхід води (стійкість піни)	Кратність піни	Щільність при 20 °С	pH	Температура застигання	Стійкість піни
8 мм через 1 год	75 см ² через 1 год	18	1080 кг/м ³	8,5	0 °С	254 сек

У другій серії випробувань як піноутворювач використовувалася модифікована смола деревна омилена (СДО, SDO-LP). СДО є продуктом омилення лугом деревних пеків переробки хвойних і листяних порід на оцтову кислоту (табл. 8).

Таблиця 8

Характеристики добавки СДО

1. Фізико-хімічні характеристики	Речовина чорного кольору в'язкої, напівтвердої або порошкоподібної консистенції. Піноутворююча здатність 62 см ³ , масова частка речовини не більше 4 %.
2. Введення	Готують розчин підвищеної концентрації 5-10 % при температурі води 90-95 °С і механічному перемішуванні, а потім розбавляють до робочої концентрації 2-5 %. При застосуванні порошку або пастоподібної добавки СДО вводять безпосередньо в змішувач через дозатор, додають воду і перемішують розчин.
3. Завод виробник, вартість	Ветлужський лісохімкомбінат, Сявський лісохімкомбінат (Росія). Вартість – 25 грн. за 1 кг.
4. Техніка безпеки	Не має подразнюючої дії на шкіру. У приміщенні, де проводяться роботи зі смолою, повинна бути припливно-витяжна вентиляція.

СДО недорогий і доступний піноутворювач, у складі якого завжди присутня деяка кількість омилених жирних кислот. Разом з гідроксидом кальцію, шляхом заміщуючих реакцій за кальцієм, вони переходять у водонерозчинні кальцієві мила, які додатково зміцнюють стінки бульбашки піни – відбувається свого роду полімеризація. Витрата добавки СДО для забезпечення

обсягу залученого в суміш повітря від 5 до 15 % складає від 0,1 до 0,3 від ваги цементу в залежності від виду заповнювачів і типу змішувача.

Змішування сировинних матеріалів відбувалось у лабораторній ємності об'ємом 1 літр, за допомогою промислового міксеру протягом 2-3 хвилин. Після додавання піноутворювача загальне перемішування відбувалось ще протягом 3-5 хвилин. Отриману суміш уклали у металеві форми-балочки розміром 40×40×160 мм і зберігали у повітряно-вологих умовах впродовж 1 доби, а потім у повітряно-сухих умовах (температура повітря (20±2)°C і відносна вологість (55±5) %).

На рис. 1 показана структура пінобетону, отриманого на основі поризованих СБС. Частина складів мала неправильну стуктуру і нерівномірне розподілення пор. Ефект поризації залежав від гранулометричного і кількісного складу компонентів, концентрації піноутворювача, часу змішування та кількості обертів міксеру.

На рис. 2 подана залежність властивостей отриманого матеріалу від вмісту піноутворювача «СОФІР». Залежність міцнісних характеристик та середньої густини від концентрації піноутворювача SDO-L подані на рис. 3, відповідно.



Рис. 1. Структура бетону: а – непоризований склад; б – поризований склад

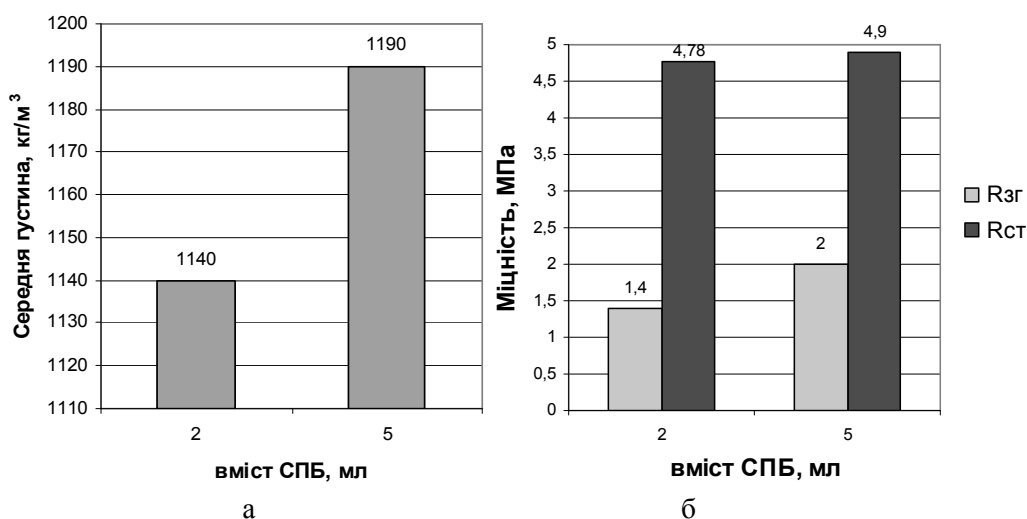


Рис. 2. Залежність від вмісту піноутворювача «СОФІР»: а - середньої густини; б – середньої міцності

Підвищений вміст піноутворювача «СОФІР» приводить до збільшення середньої густини зразків і міцності зразків на згин. Це пов'язане з тим, що при меншій концентрації СПБ пор утворюється менше і вони не так рівномірно розподіляються по всьому об'єму розчинової суміші.

Результати лабораторних випробувань показують, що збільшена концентрація добавки SDO-L призводить до різкого зниження міцності, значної усадки розчину та збільшення строків тужавлення.

Проведене порівняння непоризованих і поризованих різними піноутворювачами складів СБС (табл. 9) подане на рис. 4.

Підвищена концентрація піноутворювача SDO-L знижує міцність суміші, збільшує її густину і негативно впливає на початковий період набирання міцності. Суміші, в які вводився піноутворювач СПБ, дають зразки з вищими показниками міцності у порівнянні із сумішами, для яких як піноутворювач використовувалась SDO-L. Проте поризувати суміші, у яких як в'язуче використовувалась гіпс, доцільніше синтетичним піноутворювачем «СОФІР».

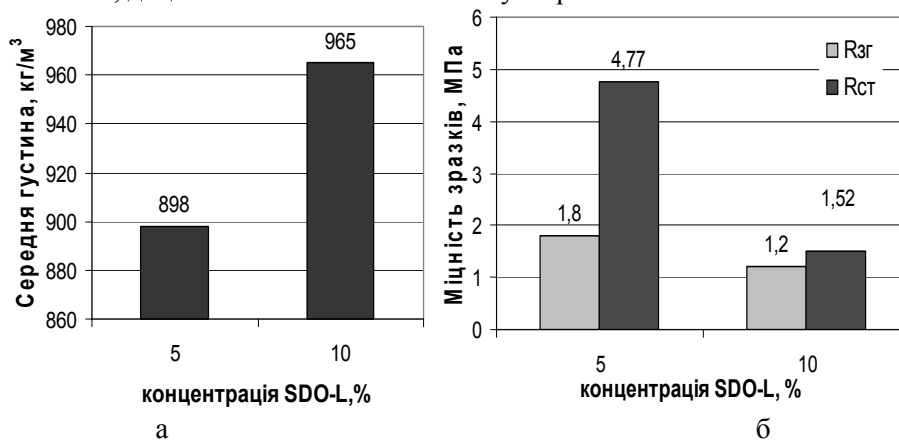


Рис. 3. Залежність від концентрації піноутворювача SDO-L: а – середньої міцності; б – середньої густини

Таблиця 9

Порівняльна характеристика складів СБС

№ складу	Середня густина непоризованих складів ρ_m , кг/м ³	Середня густина складів, поризованих СПБ ρ_m , кг/м ³	Середня густина складів, поризованих SDO-L ρ_m , кг/м ³
1	1840	860	680
2	1780	710	510
3	2120	1150	960
4	1800	790	650
5	1990	1110	790
6	2180	1160	980
7	1920	1000	740
8	2000	1120	890

Використання ПАР як поризуючі добавки до сухих будівельних сумішей дає змогу знизити їх середню густину на 880-1270 кг/м³. Із порівняння двох піноутворювачів різної природи (рис. 4) можна зробити висновок, що смола деревна омилена SDO-L є ефективнішою поризуючою ПАВ для СБС у порівнянні із синтетичними піноутворювачами і в результаті сухі суміші, в які вводиться SDO-L, мають кращі показники теплопровідності.

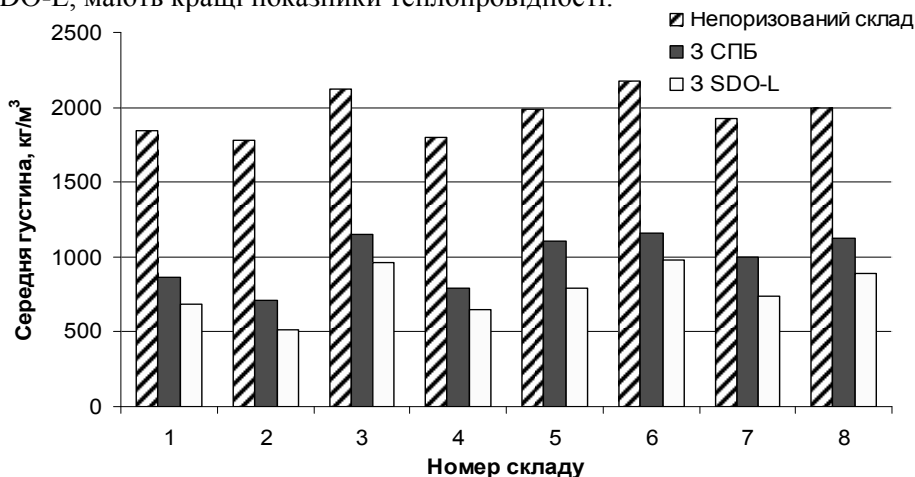


Рис. 4. Залежність середньої густини від виду піноутворювача

Технологічна схема виробництва і приготування поризованих СБС наведена на рис. 5.

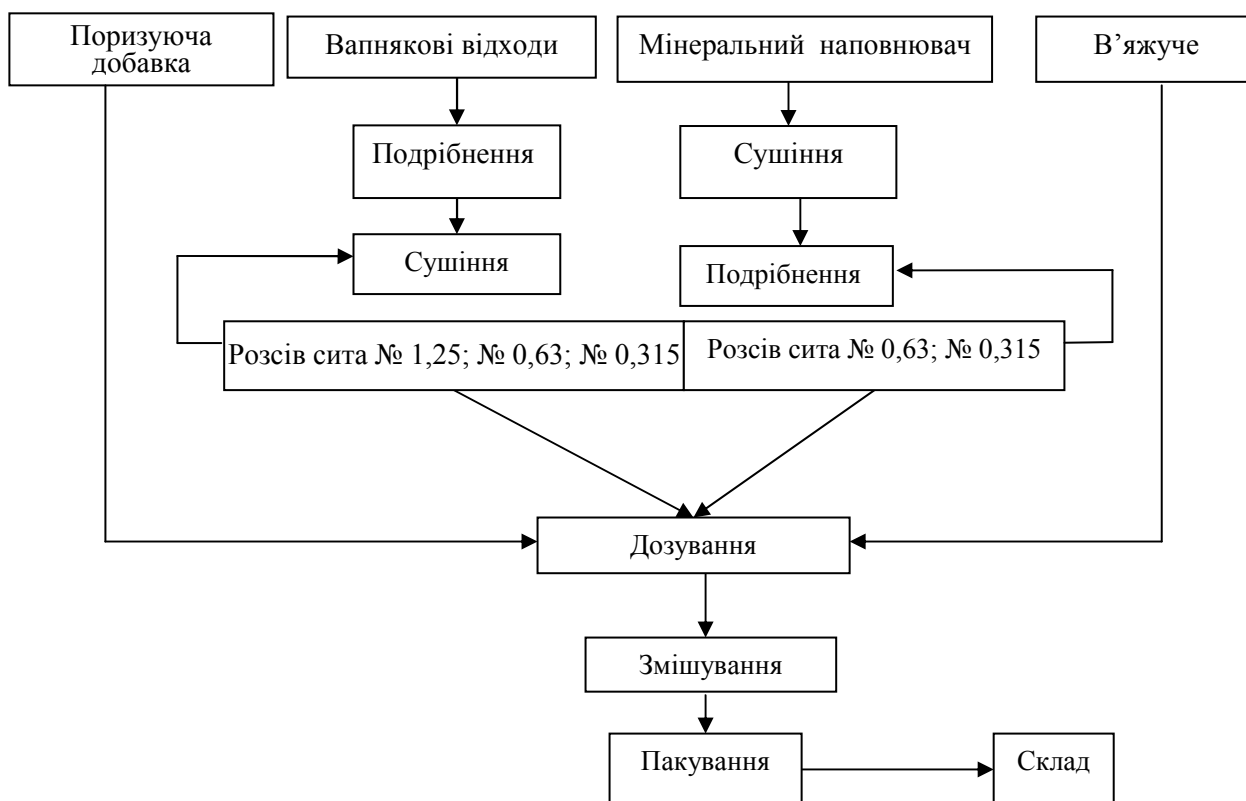


Рис. 5. Технологічна схема виробництва поризованих СБС

В сировинній базі України наявні в достатній кількості мінеральні в'язучі (портландцемент, вапно, гіпс), заповнювачі та наповнювачі (піски, глини, відходи промисловості), а також компоненти хімічних добавок для організації виробництва сухих будівельних сумішей. Використання досить дешевих вітчизняних піноутворювачів замість дорогих закордонного виробництва, місцевої сировини та відходів промисловості дозволяє значно зменшити собівартість сухих будівельних сумішей, зменшити частку їх імпорту із-за кордону, а також отримувати на основі поризованих СБС теплоізоляційні матеріали та вироби власного виробництва марки 25 і вище з коефіцієнтом теплопровідності 0,13-0,15 Вт/мК.

Висновки

- Аналіз інформації та літературних джерел із теплоізоляційних матеріалів і із застосування поверхнево-активних речовин як піноутворюючих добавок та проведені експериментальні-дослідження дають змогу отримати ефективні поризовані СБС на основі вітчизняних ПАР, місцевих сировинних матеріалів та відходів промисловості.
- Підбір оптимального складу СБС виконувався розрахунково-експериментальним шляхом. Було виконано проектування ряду складів, в яких варіюються компоненти, їх вміст та гранулометрія при сталому мінімальному вмісті цементу. Для розробки сухих будівельних сумішей для теплоізоляційних матеріалів використовувались матеріали: портландцемент, глиняний порошок, вапняковий порошок, гіпс, пісок та зола-винос і ПАР як піноутворюючу добавку. На основі лабораторних випробувань встановлені такі залежності:
 - поєднання глиняного порошку і золи-виносу збільшує водопотребу суміші в 1,5-2 рази;
 - склади з поєднанням глиняного порошку, золи-виносу і піску дають розчини з рухливістю вищою в 1,2-1,7 разів;
 - вміст піску в суміші знижує В/Ц у 1,5-2,5 раза, у поєднанні з тонкодисперсними наповнювачами (глиняний порошок, зола-винос) середню густину нижчу на 80-340 кг/м³;

- збільшення крупності заповнювача (вапняковий порошок) і мікронаповнювача (глиняний порошок) зменшує рухливість та водопотребу суміші на 10-15 % і майже не позначається на середній густині;
 - збільшення крупності заповнювача (вапняковий порошок) викликає зростання міцнісних характеристик розчину у 2,5-3 рази.
- Проведена поризація даних складів різними піноутворювачами: синтетичним „СОФІР” та органічним SDO-L. Виконане порівняння характеристик поризованих будівельних сумішей за В/Ц відношенням, значеннями середньої густини і міцнісними характеристиками та запропонована технологічна схема виробництва і приготування поризованих СБС. Найоптимальнішими складами є: 1-й – ПЦ – 20 %, ГП – 20 %, П – 20 %, ЗВ – 20 % та 2-й – ВП – 70 %, ПЦ – 10 %, ЗВ – 20 %. Дані склади мають середню густину $\rho_m = 740-790 \text{ кг/м}^3$, міцність $R_{ct} = 2-4,5 \text{ МПа}$ та теплопровідність у межах 0,13-0,15 Вт/мК. Отже, дані поризовані СБС відповідають вимогам ДБН В.2.6.-31:2006 та ДСТУ Б В.2.7-45-96 та є теплоізоляційними матеріалами.

Список літератури

1. Теплоізоляційно-конструкційний пінобетон з підвищеними експлуатаційними характеристиками / [Г. М. Шабанова, О. П. Васильчук, А. М. Корогодська та ін.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія ” Збірник наукових праць – 2009 – Випуск № 40 – С. 169-176.
2. Белков В. В. Модифицирование сухих поробетонных смесей на основе техногенных вторичных ресурсов / В. В. Белков, Ю. Ю. Курятников // Строительные материалы – 2008. – № 2. – С. 6-7.
3. Кудяков А. И. Смеси сухие растворные цементные с микрогранулированной воздухововлекающей добавкой / А. И. Кудяков, А. М. Даминова // Строительные материалы – 2010. – № 1 – С. 52-53.
4. Моргун В. Н. Теоретическое обоснование закономерностей конструирования структуры пенобетонов / Моргун В. Н. // Труды международного конгресса «Наука и инновации в строительстве SIB-2008». Современные проблемы строительного материаловедения и технологии. – Воронежский ГАСУ, 2008. – Т. 1 – С. 29-35.
5. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. / В. Г. Батраков. – М., 1998. – 768 с.
6. Иванов Ф. М. Добавки в бетон и перспективы применения суперпластификаторов / Ф. Н. Иванов // Бетон с эффективными суперпластификаторами. – М. : НИИЖБ, 1979. – С. 6-21.
7. Ратинов В. Б. Добавки в бетон / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.
8. Гельфман М. И. Коллоидная химия / Гельфман М. И., Ковалевич О. В., Юстратов В. П.. – [4-е изд.] – М. : Лань, 2008. – 336 с.
9. Файнер М. Ш. Новые закономерности в бетоне и их практическое приложение / Марк Шикович Файнер – К. : Наукова думка, 2001. – 448 с.
10. Файнер М. Ш. Добавки до бетонних сумішей та будівельних розчинів (стан та концепція розвитку) / Марк Шикович Файнер // Будівництво України. – 2007. – № 2-3. – С. 3-7.
11. Гірштель Г. Б. Додавка поліфункціональної дії для цементних розчинів та сухих будівельних сумішей / Г. Б. Гірштель, С. В. Глазкова // Будівництво України. – 2009. – № 4. – С. 19-22.

Очеретний Володимир Петрович – к.т.н., доцент кафедри містобудування та архітектури, Вінницький технічний національний університет,

Ковальський Віктор Павлович – к.т.н., доцент кафедри містобудування та архітектури, Вінницький технічний національний університет,

Бондар Альона Василівна – аспірант кафедри містобудування та архітектури, Вінницький технічний національний університет.