

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Хіміко-технологічний факультет
Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів

«На правах рукопису»

УДК 666.942

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри ХТКМ

В.А. Свідерський

«17» 05 2018 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

спеціальність

161-Хімічні технології та інженерія

на тему

Гідрогородні добавки на основі
алімінів для полідисперсних
в'язких матеріалів

Виконав (-ла) студент (-ка) II курсу, групи ХК - 61,м

Тарбуз Анастасія Сергіївна

(прізвище, ім'я, по батькові)

Ref-

(підпис)

Науковий керівник

доц. ктн. Токарчук В.В.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

[Signature]

(підпис)

Рецензент

доц. каф. ХТКС, к. т. н. Гавленко В.М.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

[Signature]

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент

Ref-

Київ - 2018 року

565 к.м

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Хіміко-технологічний факультет
Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо - науковою програмою

Спеціальність

161-Хімічні технології та інженерія

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ХТКМ

В.А. Свідерський

“ 23 ” 07 2018 р

З А В Д А Н Н Я
НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ СТУДЕНТУ

Гарбуз Анастасії Сергіївни

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Гідроксидні добавки на основі
алюмінів для полідисперсних в'язких матеріалів
Науковий керівник дисертації Жокарчук Валодимир Ізяславич ктн, доц,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від “23” квітня 2018 року № 1208-с

2. Термін подання студентом дисертації 17 травня 2018

3. Об'єкт дослідження: цемент, модифікований добавками
на основі алюмінів

4. Предмет дослідження: оцінка впливу вибраних добавок
на основі алюмінів на фізико-механічні та
гідродинамічні властивості отриманих цементів.

5. Перелік питань, які потрібно розробити: встановити критерії
ефективності та визначити оптимальні дози добавок;
визначити вплив добавок на основі алюмінів на
процес полуму цементу; дослідити основні фізико-
механічні властивості цементів з різними добавками;
визначити ефективність використання добавок в експерименті
гідродинамічних.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу: мікроскопічна
картина з додшками; діаграма швидкості
з додшками; зображення сорти вологи
чемесів з додшками

7. Орієнтовний перелік публікацій: збірник матеріалів XVIII
Всукраїнської науково-практичної конференції
"Science and Technology of the XXI Century"; збірник
тез доповідей I Міжнародної наукової конференції
сучасників, аспірантів та молодих учених "Неорганічне
матеріалознавство"; збірник тез доповідей VII Міжнародної
конференції сучасників, аспірантів та молодих учених
"Хімічні процеси спорошення".

8. Дата видачі завдання 15.09.2016

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1.	Вибір та затвердження теми	31.09.2016	
2.	Вороток літ. дисертації за темою	25.12.2016	
3.	Написання вступних мат-лів	25.03.2016	
4.	Написання чемесів з додшками	25.04.2017	
5.	Написання аналізу дисертації	25.05.2017	
6.	Написання мат-лів до розв'язання	29.09.2018	
7.	Написання фіз-хім. аналізу	25.10.2018	
8.	Вибір літературних джерел	30.03.2018	
9.	Формулювання висновків	30.04.2018	
10.	Написання доповіді та підсумків	14.05.2018	
11.	Захист магістерської роботи	22.05.2018	
	Нормоконтроль	14.05.2018	

Студент

(підпис)

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація на тему: «Гідрофобні добавки на основі амінів для полідисперсних в'язучих матеріалів» містить 94 с., 20 рис., 13 табл., 45 джерел, 3 додатки.

Хімічні добавки широко використовуються у виробництві цементів та бетонів. Основною причиною їх використання є зниження економічних та енергетичних затрат (саме на помел клінкеру), а також покращення властивостей цементів і бетонів та надання їм спеціальних властивостей.

Наразі важливою проблемою є зберігання цементу. Під час транспортування та зберігання цемент поглинає вологу з навколишнього середовища, в результаті чого втрачає свою активність. Також при помелі клінкеру адсорбована волога сприяє налипанню частинок цементу на стінки млина, що погіршує процес помелу. З метою подовження терміну зберігання цементу та уникнення негативного впливу води до його складу вводять спеціальний вид добавок – гідрофобізуючі.

Добавки на основі амінів широко використовуються у виробництві цементу, насамперед, як інтенсифікатори помелу та прискорювачі тужавлення та тверднення.

Метою науково-дослідної роботи є дослідження впливу добавок на основі амінів різної будови та складу на процес помелу клінкеру, гідратацію цементного каменю, а також встановлення можливості їх використання в якості гідрофобізуючих добавок.

Об'єкт дослідження – цемент, модифікований добавками на основі амінів.

Предмет дослідження – оцінка впливу вибраних добавок на основі амінів на фізико-механічні та гідрофобні властивості отриманих цементів.

Методи дослідження: визначення залишку на ситі та питомої поверхні матеріалів; визначення фізико-механічних властивостей: нормальної густини, термінів тужавлення та міцності; проба на гідрофобність; визначення

крайового кута змочування; дослідження сипучості та гігроскопічності матеріалів.

Публікації: наукові результати магістерської дисертації опубліковано у збірнику матеріалів XVIII Всеукраїнської студентської науково-практичної конференції «Science and Technology of the XXI Century» та у збірнику тез доповідей I Міжнародної наукової конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». Також була взята участь в очній VII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Неорганічне матеріалознавство».

ОРГАНІЧНІ ДОБАВКИ, ТРИЕТИЛАМІН, ДИЕТИЛЕНТРИАМІН,
ЕТИЛДИІЗОПРОПЛАМІН, ТЕТРАБУТИЛАМОНІЮ БРОМІД,
ТРИЕТАНОЛАМІН, ГІДРОФОБНИЙ ЦЕМЕНТ.

ABSTRACT

Master's dissertation on the subject: "The amines-based hydrophobic admixtures for poly-dispersive binders" contains 94 pages., 20 fig, 13 tabl., 45 sources, 3 appendixes.

Chemical admixtures are widely used in the manufacture of cements and concretes. The main reason for their use is the reduction of economic and energy costs (namely clinker milling), as well as the improvement of the properties of cements and concrete and giving them special properties.

Nowadays, cement storage is an important issue. Cement absorbs the humidity of the environment, which is leading to, activity loss during transportation and storage. Also, the adsorbed moisture contributes to sticking particles of cement to the walls of the mill, during milling process, which worsens the grinding process. In order to extend the storage of cement and to avoid the negative influence of water on its composition, a special type of admixtures is added.

Amine-based admixtures are widely used in the production of cement, primarily as grinding intensifiers and boosters and curing agents.

The purpose of the research work is the influence of amines-based admixtures of different structure and composition in the process of milling of clinker, hydration of cement stone investigation, and the research of possibility of their use as hydrophobic admixtures.

The object of the study is cement modified with amine-based admixtures.

The subject of the study is the evaluation of the influence of selected additives amines-based on the physical, mechanical and hydrophobic properties of the cements obtained.

Research methods are determination dispersity of the materials; determination of physical and mechanical properties: normal density, setting time; hydrophobic test; definition of the contact angle; study of the flowability and hygroscopicity of materials.

Publications: scientific results of the master's dissertation are published in the collection of materials of the XVIII All-Ukrainian Student Scientific and Practical Conference "Science and Technology of the XXI Century" and in the collection of abstracts of the I International Scientific Conference for students and young researchers "Current Chemical Problems". Participation in the VII International Conference of Students and Young Scientists "Inorganic Materials Science" was also attended.

ORGANIC ADMIXTURES, TRIETHYLAMINE, DIETHYLENETRIAMINE, ETHYLDIISOPROPYLAMINE, TETRABUTHYLAMMONIUM BROMIDE, TRIETHANOLAMINE, HYDROPHOBIC CEMENT.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	11
ВСТУП	12
1 СТАН ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ ХІМІЧНИХ ДОБАВОК	13
1.1. Класифікація добавок	13
1.2 Поверхнево-активні речовини	17
1.3 Гідрофілізуючі ПАР	19
1.4 Гідрофобізуючі ПАР	24
1.5 Гідрофобний цемент	26
1.6 Механізм гідрофобізації	31
1.7 Огляд гідрофобізуючих добавок	33
1.8 Способи гідрофобізації будівельних матеріалів	38
1.9 Мета та завдання дослідження.	40
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАНИХ ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	41
2.1. Характеристика об'єктів дослідження	41
2.2. Методи дослідження	43
3 ВПЛИВ ДОБАВОК НА ОСНОВІ АМІНІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТІВ	54
3.1 Дисперсність цементів з добавками	54
3.2 Фізико-механічні властивості цементів с добавками	59
3.3 Вплив добавок на сипучість цементів	69
3.4 Гідрофобні властивості цементів з добавками на основі амінів	70
3.5 Гігроскопічність цементів з добавками на основі амінів	72

	10
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	78
ВИСНОВКИ	80
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	82

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

TEA-1 – триетиламін

DETA – диетилентриамін

ЕДІПА – етилдиізопропіламін

ТБАБ – тетрабутиламонію бромід

TEA-2 – триетаноламін

ВСТУП

Розвиток будівельної індустрії в останні десятиліття здійснюється під впливом зростаючих вимог до ефективного та раціонального використання сировинних та енергетичних ресурсів. Серед різноманітних заходів ресурсозбереження, які знайшли широке використання при виробництві цементу та бетону, найпопулярнішим є використання хімічних добавок. Їх вводять до складу цементів та бетонів з метою економії сировинних матеріалів та покращення їх властивостей.

Наразі важливою проблемою є зберігання цементу. Під час транспортування та зберігання цемент поглинає вологу з навколишнього середовища, в результаті чого втрачає свою активність. Також при помелі клінкеру адсорбована волога сприяє налипанню частинок цементу на стінки млина. Далі, в процесі виготовлення бетонних сумішей цемент іммобілізує надлишок води, що збільшує пористість цементного каменю та негативно впливає на його міцність та стійкість.

Мінімізувати цей вплив можна введенням гідрофобізуючих добавок, які надають гідрофільним стінкам пор і капілярів гідрофобних властивостей, тим самим зменшуючи шкідливу дію води.

Ще однією з причин необхідності вивчення гідрофобізуючої здатності органічних добавок різного походження та їх вплив на цемент є сучасна тенденція збільшення тонини їх помелу. На даний час відбувається підвищення дисперсності цементів, що призводить до суттєвого зниження строку зберігання цього матеріалу без втрати міцності.

При виборі добавок для покращення тих або інших показників цементів та бетонів необхідно звернути увагу на вид та положення функціональних груп; природу радикалу; довжину вуглеводневого ланцюга; молекулярну масу добавки; характер продуктів взаємодії з рідкою фазою цементу, що гідратується та ін..

1 СТАН ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ ХІМІЧНИХ ДОБАВОК

1.1 Класифікація добавок

За визначенням [1] добавка для бетонів та розчинів – хімічний продукт природного або штучного походження, що додається під час приготування бетонної або розчинової суміші для модифікації її властивостей.

Термін «добавка», як відомо, охоплює хімічні і мінеральні речовини органічної та неорганічної природи, розчинні та нерозчинні, інертні та здатні вступати в реакцію, тверді та рідкі, у тому числі у дисперсному стані. Окрім терміна «добавки» у нормативній та науково-технічній літературі найчастіше використовують термін «модифікатори». У стандартизованій міжнародній термінології [2] розрізняють: *admixtures* – добавки, які вводять у кількості до 5 %, та *additives* – більше 5 % від маси цементу.

Добавки – речовини органічної або неорганічної будови, складного або простого складу. Вони можуть вводитися до складу цементів при помелі клінкеру або до бетонів разом з водою замішування. Вони можуть бути твердими, рідкими та пастоподібними.

Введення хімічних добавок при виробництві цементу забезпечує, насамперед, зниження енергетичних та економічних затрат, так як тільки при помелі клінкеру витрачається близько 40 % енергії. Також добавки використовують для зменшення витрати клінкеру, інтенсифікації помелу, надання цементам міцності та для подовження термінів їх зберігання.

На сьогоднішній день не існує єдиної класифікації хімічних добавок для цементів, бетонів та розчинів.

Добавки до цементів класифікують наступним чином [3]:

- компоненти речового складу;
- технологічні;
- регулятори строків тужавлення;
- прискорювачі тверднення;

- добавки, які підвищують міцність;
- пластифікатори;
- водоутримуючі;
- гідрофобізатори;
- добавки, які покращують декоративні властивості цементів;
- добавки, які регулюють густину цементного тіста та розчинів тампонажних цементів.

Досвід іноземних країн показує, що більше 70 % усього об'єму бетону укладається з використанням хімічних добавок. Використання добавок економічно виправдано через покращення технологічних параметрів та експлуатаційних властивостей бетонів та розчинів.

В Україні найбільш широко використовуються добавки для модифікації властивостей бетонів та розчинів.

Залежно від основного ефекту дії їх підрозділяють на три групи.

До першої групи входять добавки, які регулюють властивості готових до використання бетонних та розчинових сумішей, які в свою чергу поділяються на три групи [1]:

а) пластифікуюча група:

- пластифікуючі/водоредукуючі
- сильнопластифікуючі/сильноводоредукуючі
- суперпластифікуючі/суперводоредукуючі;

б) стабілізуючі:

- водоутримувальні (стабілізуючі);
- добавки, що покращують перекачування;

в) поризуюча група:

- повітровтягувальні;
- піноутворювальні;
- газоутворювальні;
- регулятори строків тужавлення;
- регулятори терміну зберігання.

До другої групи відносять добавки, які змінюють властивості бетонів та розчинів: регулюють (прискорюють або сповільнюють) кінетику тверднення, підвищують міцність; знижують проникність; кольматують пори; підвищують захисні властивості щодо сталевій арматури; підвищують морозостійкість; підвищують корозійну стійкість (сульфатостійкість, стійкість проти корозії, викликані реакцією кремнезему заповнювача з лугами цементу та добавок).

Третю групу складають добавки, які надають бетонам (розчинам) спеціальних властивостей: протиморозні, гідрофобізуючі, біоцидні та ті, що підвищують стійкість до висолоутворення.

Класифікація добавок до бетонів визначається різноманітними ознаками та підходами. В якості основних принципів класифікації добавок можуть бути вибрані:

- їх механізм дії на гідратацію основних складових цементу;
- хімічний склад добавки і структура молекули;
- основний технологічний ефект дії в цементних композиціях.

Ратіновим та Розенберґ [4] було запропоновано класифікувати добавки за їх механізмом дії на процеси тужавлення та тверднення в'язучих з урахуванням можливості їх взаємодії з продуктами гідролізу та гідратації цементного клінкеру. За цією класифікацією добавки поділяють на чотири класи: 1) добавки, які змінюють розчинність в'язучих матеріалів та не вступають з ними у хімічну реакцію; 2) добавки, які реагують із в'язучими матеріалами з утворенням важко розчинних сполук; 3) добавки – готові центри кристалізації; 4) органічні поверхнево-активні речовини.

Спроба класифікувати добавки за їх функціональними ознаками була зроблена вченими Вавржином та Крчним [5]. Вони розрізняють наступні добавки: 1) регулятори тужавлення та тверднення; 2) добавки, які покращують оброблюваність матеріалів; 3) добавки, які підвищують водостійкість; 4) добавки, які підвищують морозостійкість; 5) добавки, які використовують для виготовлення ніздрюватого бетону.

В класифікації Американського інституту бетонів [6] добавки розділені на 8 груп від А до S в залежності від виду вихідних матеріалів та з урахуванням механізму дії на цементні композиції.

Згідно з європейським стандартом DIN EN 934-2 [7] прийнята наступна класифікація добавок: пластифікуючі та суперпластифікуючі; повітровтягувальні; добавки, які знижують водопроникність; прискорювачі тверднення; сповільнювачі тверднення та стабілізуючі добавки.

За здатністю інтенсифікувати технологічні процеси та покращувати властивості в'язучих матеріалів Карібаєв [8] класифікував добавки наступним чином:

- диспергуючі (аміноспирти, кремнійорганічні сполуки, сінтани та лігносульфонати магнію);
- добавки, які відбілюють білий клінкер (аміноспирти, кремнійорганічні сполуки);
- пластифікуючі (сінтани та лігносульфонати магнію);
- добавки, які активізують фосфогіпс (аміноспирти);
- коагулюючі (азотна кислота, азотна кислота + ПАР).

При дослідженні кремнійорганічних сполук і розробці модифікаторів багатоцільового призначення, Батраковим був реалізований підхід, заснований на взаємозв'язку будови та властивостей хімічних добавок з їх впливом на технологічні властивості бетонів та розчинів [9]. За взаємодією поверхнево-активних речовин з рідкою фазою цементного клінкера було виділено три основні групи:

- добавки, які коагулюють у присутності електролітів;
- добавки, які утворюють важкорозчинні продукти;
- добавки, які хімічно не взаємодіють.

Хігерович та Байєр запропонували поділяти добавки за їх функціональною дією на цементні системи: пластифікуючі; гідрофобно-пластифікуючі; повітровтягувальні; регулятори тужавлення та тверднення; інтенсифікатори помелу цементу [10].

Перераховані вище добавки за хімічною природою поділяються на органічні та неорганічні. Органічні добавки представлені низько- та високомолекулярними поверхнево-активними речовинами (спирти, органічні кислоти та їх солі, аміни та ін.), неорганічні – переважно солями лужних та лужноземельних металів (нітрати, хлориди, карбонати та ін.).

1.2 Поверхнево-активні речовини

Поверхнево-активні речовини (ПАР) – речовини з асиметричною молекулярною структурою, молекули яких містять одну або декілька гідрофільних груп та один або декілька гідрофобних радикалів.

ПАР здатні адсорбуватися на поверхні поділу фаз і значно знижувати поверхневий натяг. За характером адсорбції та механізмом стабілізації дисперсних систем ПАР поділяють на 2 великих класи [8]:

- низькомолекулярні;
- високомолекулярні.

До першого класу відносять сполуки дифільного характеру, які містять гідрофільну частину та гідрофобний радикал. Гідрофільна частина містить одну або декілька полярних груп: $-OH$, $-COOH$, $-COOMe$, $-NH_2$; гідрофобна представляє собою аліфатичний ланцюг, який іноді містить і ароматичну групу.

Дифільні молекули адсорбованих речовин орієнтуються у поверхневому шарі: полярна група міцно зв'язується з поверхнею цементних частинок, а також із їх продуктами гідратації; при цьому вуглеводневі ланцюги розташовуються назовні, утворюючи захисний шар, в результаті чого цемент не змочується водою.

Для більшості низькомолекулярних ПАР характерна лінійна будова молекул, довжина яких значно перевищує поперечні розміри.

Другому класу належать високомолекулярні ПАР, в яких чергуються гідрофільні та гідрофобні групи. До них відносяться полівінілові спирти, поліакриламід, смоли, казеїн, кремнійорганічні сполуки та ін.

Найважливіша властивість поверхнево-активних речовин полягає у тому, що молекули таких речовин здатні адсорбуватися на поверхні тіл, утворюючи дуже тонкі плівки.

Значний вплив має довжина вуглеводневого ланцюга [11]. Зі збільшенням його довжини (неполярної частини) розчинність у воді зменшується, так як через свою неполярність вуглеводневий ланцюг не схожий з водою. Таке розміщення адсорбованих молекул у поверхневому шарі зменшує асиметричність силового поля, зменшує його поверхневий натяг. Це і є причиною утворення тільки мономолекулярного шару.

Таким чином, адсорбційні шари - орієнтовані полярні молекули, які характеризуються низьким поверхневим натягом. Ці шари характеризуються деякою поверхневою міцністю. Від неї головним чином залежить захисна та стабілізуюча дія.

Однак властивість цементу не змочуватися не повинна перешкоджати виготовленню бетонних (розчинових) сумішей звичайним шляхом. Зачинення цементу можливе лише тоді, коли в процесі перемішування він змочується водою. Для нормального змішування необхідно, щоб гідрофобна оболонка не була суцільною і щоб вона легко руйнувалася в процесі виготовлення бетонної суміші. Необхідно, щоб захисна плівка на зернах цементу мала «сітчасту» будову, тоді достатньо незначних порушень її цілісності, щоб почалася гідратація цементу.

Сучасні класифікації поверхнево-активних речовин (ПАР) ґрунтуються на двох основних механізмах: на їх молекулярній будові, або на їх фізико-хімічній дії, але основна класифікація ПАР ґрунтується на їх хімічній будові.

За цією класифікацією ПАР можна розділити на наступні класи [12]:

1. Іоногенні:
 - аніонактивні;
 - катіонактивні;
2. Неіоногенні;
3. Амфолітні (амфотерні).

За дією на дисперсні системи хімічні речовини поділяють на три групи [8]:

- Захисні колоїди;
- Структуроутворювачі;
- Коагулятори.

Пащенко [13] розширив номенклатуру в'язучих матеріалів та розробив нові поліконденсаційні в'язучі, які мають високі діелектричні показники, термостійкість та корозійну стійкість у різних агресивних середовищах.

Також Ребіндер [14] розділив ПАР на 3 групи:

1. Неорганічні електроліти, які можуть викликати коагуляцію частинок цементної суспензії;
2. Гідрофілізуючі органічні ПАР, адсорбція яких на зернах цементу викликає додаткову пептизацію агрегатів, диспергацію частинок цементу;
3. Гідрофобізуючі органічні ПАР, адсорбція яких супроводжується хімічною фіксацією полярних груп добавки з утворенням нерозчинних у воді кальцієвих мил на поверхні частинок цементу.

За механізмом дії ПАР можна розділити на дві основні групи: гідрофілізуючі та гідрофобізуючі [4].

1.3 Гідрофілізуючі ПАР

Основною ознакою гідрофілізуючих ПАР є пластифікуючий ефект – ступінь зміни рухливості цементного тіста та бетонної (розчинової) суміші при введенні в них пластифікатора.

Пластифікуючі добавки поділяють на дві групи:

- Помірно ефективні;
- Високоефективні.

До помірно ефективних відносять пластифікатори, до високоефективних – суперпластифікатори. Поверхнево-активні речовини, які

знижують водопотребу в межах 5-20 % відносять до пластифікаторів, а ПАР, які знижують водопотребу на 20-30 %, - до суперпластифікаторів.

Суперпластифікатори за своєю природою можна умовно розділити на чотири групи [15]: 1) сульфовані меламіноформальдегідні смоли та комплексні добавки на їх основі; 2) продукти конденсації нафталін-сульфо кислоти і формальдегіду та комплексні добавки на їх основі; 3) модифіковані лігносульфонати та комплексні добавки на їх основі; 4) добавки на основі полікарбоксилатів та ін..

Згідно сучасних уявлень, пластифікуюча дія гідрофілізуючих ПАР полягає в утворенні на поверхні твердих частинок колоїдальних адсорбційних плівок гідрофільного характеру, які послаблюють сили молекулярної взаємодії між частинками твердої фази водо-цементної суспензії. Утворені таким чином адсорбційно-гідратні оболонки підвищують рухливість бетонів (розчинів). Крім цього, між твердими частинками утворюється гідродинамічна змазка, яка забезпечує зниження коефіцієнта внутрішнього тертя. За рахунок цього, а також завдяки фізичній адсорбції в мікрощілинах та мікротріщинах клінкеру і згладжуванні шерхуватостей мікрорельєфу зерен бетонна суміш пластифікується, що призводить до зменшення водопотреби та зниження витрати в'язучого, зменшення розшарування бетонної (розчинової) суміші та сповільнення швидкості тверднення.

Пластифікуючі добавки навіть при невеликих концентраціях сповільнюють процес гідратації цементу за рахунок екранування зерен цементу адсорбційними шарами та за рахунок збільшення дифузійного опору між частинками цементу та рідини замішування.

Найвідомішими представниками пластифікаторів є органічні продукти, такі як сульфітно-спиртова барда (ССБ) та сульфітно-дріжджева бражка (СДБ), лігносульфонати, гідроксикарбонові кислоти (лимонна, винна, гептонова та ін.), та деякі ефіри та речовини, які містять значну кількість функціональних груп різної полярності.

В якості прискорювачів тверднення використовують хлорид кальцію, сульфат натрію, нітрит-нітрат-хлорид кальцію. Також використовують прискорювачі тверднення, які не містять у своєму складі хлор: алюмінати, форміат кальцію, карбонати, триетаноламін, формальдегід та ін..

При помелі клінкеру відбувається агрегування частинок, що ускладнює роботу млина та попереджає зростання питомої поверхні. Тому, для запобігання цього негативного явища вводять гідрофілізуючі ПАР, що інтенсифікують помел на стадії виготовлення цементу.

Якщо твердому тілу дати навантаження, яке перевищує в окремих точках межу його міцності, на тілі з'являться тріщини – «зона диспергування». Механізм дії ПАР як інтенсифікатора полягає у його проникненні в зародкові тріщини твердого тіла, що сприяє розвитку дефектів структури, тому для руйнування знадобиться значно менше зусиль [8].

В результаті хімічної взаємодії ПАР з подрібнювальним матеріалом (хемосорбція) інтенсивно зменшується міцність матеріалу, тому процес диспергування пришвидшується. Максимальне зниження твердості досягається при введенні оптимальної кількості ПАР, яка відповідає мономолекулярному адсорбційному шару. Останній має правильну орієнтацію молекул на поверхні подрібнювального матеріалу. Значне перевищення оптимальної кількості ПАР знижує ефект диспергування, що зумовлено утворенням другого адсорбційного шару з протилежною орієнтацією молекул гідрофобними радикалами всередину і гідрофільними назовні.

Ефективними та широко відомими інтенсифікаторами помелу є багатоатомні спирти та алканоламіни. В якості ПАР також використовуються: ССБ, соапсток, лігнін, стеарат натрію, етиловий спирт, ацетон.

Інтенсифікуючий ефект жирних кислот та лужних солей тим вищий, чим менша довжина ланцюга вуглеводневого ланцюга.

Характеристика інтенсифікаторів помелу наведена у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Основні характеристики інтенсифікаторів помелу

Тип	Скорочене позначення	Назва інтенсифікатора	Особливості структурної формули
Аміни	TEA	Триетаноламін	Короткі розгалужені ланцюги
	TIPA	Триізопропаноламін	
Гліколі	DEG	Діетиленгліколь	Короткі нерозгалужені ланцюги
	PEG	Поліетиленгліколь	Довгі нерозгалужені ланцюги
	PPG	Поліпропіленгліколь	Довгі розгалужені ланцюги
ПАР	LS	Лігносульфонати	Складні довгі ланцюги з активними радикалами
	PNS	Полінафталінсульфонати	Складні довгі ланцюги з активними радикалами та розгалуженими боковими ланцюгами
	PCE	Полікарбоксилати	
	PA	Поліакрилати	

Азотовмісні добавки є багатофункціональними і можуть інтенсифікувати помел, прискорювати тужавлення та тверднення, підвищувати міцність

Аміни належать до похідних аміаку, в якому атоми водню заміщені вуглеводневими залишками. В амінах атом азоту має неподілена електронна пара, яка визначає дипольний момент зв'язку C – N. Аміни легко реагують з іонами різноманітних металів з утворенням донорно-акцепторних комплексів, в яких аміни виступають в якості донора [16].

У роботі [17] досліджено вплив поверхнево-активних речовин на властивості цементів. Використовувалися наступні добавки у кількості 0,05, 0,1 та 0,15 мас. %: спирти (ізопропанол, етиленгліколь, пропіленгліколь, гліцерин); алканоламіни (діетаноламін, триетаноламін); жирні кислоти

(олеїнова та стеаринова); сульфосполуки (додecilбензосульфат натрію, лауретсульфат натрію).

В роботі виявлено, що найефективнішими інтенсифікаторами помелу є багатоатомні спирти та диетаноламін, а жирні кислоти надають клінкеру гідрофобних властивостей.

Триетаноламін є багатофункціональною добавкою для цементу, оскільки він здатен прискорювати помел клінкеру, прискорювати тужавлення та тверднення, а також збільшувати міцність [18], причому дані властивості триетаноламіну дуже сильно залежать від вмісту його в цементі та виду цементу.

Триетаноламін залежно від концентрації здатен прискорювати або сповільнювати гідратацію цементу. При цьому відбувається прискорення гідратації C_3A , реакції взаємодії C_3A з гіпсовим каменем, перетворення еттрингіту в низькосульфатну форму, утворення гексагональних гідроалюмінатів та їх перетворення в кубічні форми, але сповільнення гідратації аліту через утворення комплексних сполук на поверхні зерен силікатних складових, що призводить до збільшення тривалості індукційного періоду.

Подібними до триетаноламіну властивостями характеризуються і моно- та диетаноламін. Тому існує ряд методів по модифікуванню складу поверхнево-активних речовин, наприклад, лігніну диетаноламіном, який у складі комплексних добавок переводить їх у клас інтенсифікаторів помелу та прискорювачів тужавлення і тверднення [18].

Триізопропаноламін також є багатофункціональною сполукою, оскільки здатен прискорювати помел клінкеру, тужавлення і тверднення цементу, збільшувати марочну міцність. Добавка триізопропаноламіну (ТІПА) значно збільшує міцність цементу у віці 7-28 діб. ТІПА прискорює процес гідратації алюмоферритної фази та сприяє утворенню менш поруватого та щільнішого гелю.

На основі алканоламінів отримують поліфункціональні добавки нового

покоління – полімери з сильно розгалуженою будовою молекули (поліаміди).

1.4 Гідрофобізуючі ПАР

Гідрофобізуючі добавки – це речовини, які надають стінкам пор і капілярів в бетоні гідрофобних (водовідштовхувальних) властивостей. Основною ознакою гідрофобізуючих ПАР є різка асиметрія їх молекул, які збалансовані таким чином, що забезпечується виражена дифільність.

Гідрофобізуючі ПАР за здатністю до втугування поділяють на 2 групи:

- з підвищеним повітровтягуванням (мила смоляних, нафтових та жирних кислот та відходи, які містять дані компоненти – милонафт, абієтат натрію, підмільний луг, відходи соапстоків);
- з помірним повітровтягуванням (синтетичні жирні кислоти з 10-20 атомами вуглецю в молекулі та кубові залишки, які отримують при виробництві даних кислот).

В наш час відомо дві основні групи добавок, які підвищують водовідштовхуючі властивості цементів, сухих сумішей та будівельних розчинів. До першої групи належать добавки, які з самого початку мають гідрофобні характеристики. Їх отримують із тваринної та рослинної сировини, а також деяких видів корисних копалин і називають їх «гідрофобними». До другої групи, яка носить назву «гідрофобізуючі добавки» входять матеріали і хімічні сполуки, які на початку не мають гідрофобних властивостей, але набувають їх у процесі взаємодії з мінеральними в'язучими речовинами.

Але найбільше розповсюдження отримали гідрофобізатори на основі кремнійорганічних сполук (КОС). В структурі КОС реалізуються зв'язки $\text{Si} - \text{O}$ та $\text{Si} - \text{C}$, які визначають їх проміжне положення між органічними та неорганічними сполуками. У більшості цих сполук атом кремнію зв'язаний тільки з двома атомами кисню, а інші зв'язки заміщені органічними групами CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 та ін., що і визначає їх еластичність. Ступінь еластичності

кінцевих продуктів залежить не тільки від числа органічних радикалів, а й від їх будови та молекулярної маси.

Як гідрофобізатори можуть використовуватися кремнійорганічні сполуки від мономерів до полімерних рідин. Кремнійорганічні мономери використовують в основному в якості вихідних компонентів для виробництва кремнійорганічних полімерів.

Кремнійорганічні полімери умовно поділяють на дві групи [19] - олігомери і високомолекулярні сполуки. Кремнійорганічні гідрофобізатори можуть бути застосовані для підвищення морозостійкості бетонів та їх корозійної стійкості, зниження водопотреби та втягування повітря у бетонну суміш, підвищення атмосферостійкості будівельних матеріалів і виробів - цегли, гіпсових виробів, кам'яних матеріалів, фарбувальних і штукатурних складів, захисту стиків і фасадів великопанельних будинків, декоративно-захисної обробки будівель та споруд і т. д.

У будівельній практиці застосовуються не всі існуючі кремнійорганічні гідрофобізатори, а лише найбільш дешеві й доступні з них. До них відносяться, наприклад, алкілхлорсилани і кубові залишки від їх ректифікації.

Алкілхлорсилани – перші КОС, які були використані для гідрофобізації будівельних матеріалів. Для цієї мети раніше використовувалися метилтрихлорсилан (МТС), етил-трихлорсилан (ЕТС), етилдихлорсилан (ЕДС) та технічний диметилдихлорсилан. Поряд з алкілхлорсиланами широко застосовуються кубові залишки від їх ректифікації на заводах-виробниках.

Широке розповсюдження для гідрофобізації будівельних матеріалів отримали водні розчини омилення натрієвих (рідше калієвих) метилсиліконатів (МСН), етилсиліконатів (ЕСТ) і фенілсиліконатів (ФСП) – технічні назви яких, відповідно ГКЖ-10, ГКЖ-11, ГКЖ-12. Перераховані КОС мають ряд переваг перед іншими кремнійорганічними гідрофобізаторами: допускається використання в формі водних розчинів, які,

як правило, не мають запаху, досить універсальні та дешеві, так як найчастіше виготовляються з відходів виробництва.

1.5 Гідрофобний цемент

Гідрофільність цементу, тобто здатність його в порошкоподібному стані добре змочуватися водою призводить до багатьох небажаних наслідків. Наприклад, при помелі клінкеру адсорбована волога сприяє налипанню найдрібніших частинок на помольні тіла, що ускладнює роботу млина. В процесі виготовлення бетонних та розчинових сумішей цемент іммобілізує значний надлишок води, що збільшує поруватість цементного каменю та негативно впливає на його міцність і стійкість.

Також цемент має негативну властивість – втрачає сипучість (злежується) при зберіганні та довготривалому транспортуванні. Злежуваність обумовлена фізичними та хімічними процесами, які призводять до контактної взаємодії між частинками цементу. наявність водяних парів, які знаходяться у навколишньому середовищі прискорює процес його злежування.

Тому, з метою обмеження негативного впливу води на всіх етапах виготовлення та застосування цементу використовують спеціальний вид цементу – гідрофобний.

Хігеровичем та Скрамтаєвим був розроблений гідрофобний цемент, який отримують введенням спеціальних гідрофобізуючих добавок у кількості 0,06-0,3 мас.% по масі цементу, у перерахунку на суху речовину при помелі портландцементного клінкеру [10]. Крім того, вже готовому цементу можна надати гідрофобних властивостей шляхом його повторного домелу в млинах у присутності гідрофобізаторів.

Перші спроби не тільки знайти раціональний спосіб гідрофобізації, але й дати йому наукове обґрунтування були зроблені у 1934 році ЦНИИПС-ом при дослідженні капілярного натягу води в цементній суміші, яка була гідрофобізована кам'яно-вугільним пеком. Вперше було доведено, що

головною специфічною особливістю гідрофобізованих будівельних розчинів є понижений капілярний тиск. Також було встановлено, що в результаті гідрофобізації розчинів зменшується їх гігроскопічність, змочуваність, водопроникність та підвищується хімічна стійкість. У той же час були розроблені способи введення при помелі клінкеру органічних хімічних добавок, які не змочуються водою.

У процесі досліджень виявилось, що особливої уваги заслуговують саме гідрофобізуючі добавки, а не гідрофобні.

Гідрофобні парафін, кальцієві солі вищих жирних кислот, стеаринова кислота при змішуванні з цементом не реагують, а залишаються у вигляді мінеральних домішок, тому вони не здатні захистити його від поглинання вологи з повітря та грудкування, в результаті чого знижується міцність цементу.

Гідрофобізуючі водорозчинні мила жирних, смоляних, нафтових кислот самі по собі не гідрофобні, але утворюють гідрофобні речовини. Вони містять полярні молекули, і здатні при адсорбції на поверхні цементних зерен до взаємодії з іонами кальцію та магнію. В результаті такої взаємодії утворюються кальцієві та магнієві гідрофобні солі, орієнтовані полярними частинами до зерен цементу, а вуглеводневими радикалами в поровий розчин, тому цемент має низьку гігроскопічність, що попереджує грудкуванню та втраті міцності.

Таким чином, принциповою умовою отримання гідрофобного цементу є використання не гідрофобних добавок, а гідрофобізуючих. При правильному виборі гідрофобізуючих добавок отриманий цемент не змочується водою, мало гігроскопічний і може тривалий час зберігатися без втрати активності. Це пояснюється тим, що кожне зерно цементу оточене вуглеводневими радикалами, які розташовані назовні.

Загальні та спеціальні властивості цементів, бетонів та розчинів залежать від дії води при виготовленні, твердненні та під час служби

конструкції. По відношенню до води цемент має протилежні властивості. Так як цемент є в'язучою речовиною, він має спорідненість із водою.

Гідрофобізуючі поверхово-активні добавки адсорбуються на зернах цементу у вигляді найтонших (мономолекулярних) шарів і утворюють на їх поверхні водовідштовхувальну плівку, що надає цементу ряд особливих властивостей [20]. Однак, навіть в таких малих кількостях ПАР можуть суттєво впливати на властивості цементу, а саме на його текучість у дисперсному стані, на реологічні властивості та на процес гідратації. При недостатній кількості введеної добавки цемент набуває специфічних властивості лише частково, а при надмірній кількості збільшується пористість цементного каменю і зниження його міцності внаслідок посиленого залучення повітря в бетонну або розчинну суміш.

При правильному виборі гідрофобізуючої добавки отриманий гідрофобний цемент має невелику гігроскопічність, не змочується водою та здатен тривалий час зберігатися навіть у вологому середовищі без втрати активності. Це пояснюється тим, що орієнтовані на поверхні вуглеводневі радикали утворюють захисний шар. Положення краплі води на гідрофобізованому порошку зображено на рис. 1.1.

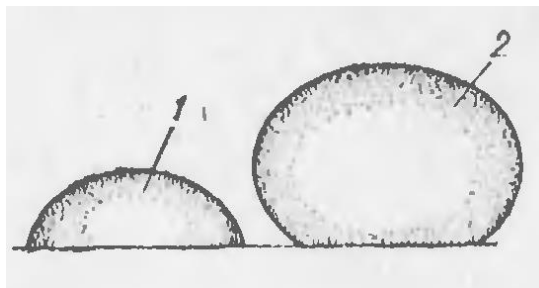


Рисунок 1.1 – Положення краплі води на гідрофобізованому порошку:
1 – порошок слабо гідрофобізований; 2 – порошок добре гідрофобізований

Однак властивість цементу не змочуватися не повинна перешкоджати виготовленню бетонних (розчинових) сумішей звичайним шляхом. Зачинення цементу можливе лише тоді, коли в процесі перемішування він змочується водою. Для нормального змішування необхідно щоб гідрофобна

оболонка не була суцільною і щоб вона легко руйнувалася в процесі виготовлення бетонної суміші. Потрібно, щоб захисна плівка на зернах цементу мала «сітчасту» будову, тоді достатньо незначних порушень її цілісності, щоб почалася гідратація цементу.

Реагуючи з водою, зерно гідрофобного цементу розкривається на багатьох площинах. При цьому гідрофобна оболонка руйнується.

У процесі дослідження встановлено, що використання гідрофобізуючих добавок (технічних мил, у т.ч. смоляних) супроводжується втягуванням повітря у цементні системи. Тому не рекомендується використовувати гідрофобний цемент для виготовлення важких бетонів.

В гідрофобний портландцемент дозволяється вводити активні мінеральні або інертні добавки тих же різновидів і в тій же кількості, що і в портландцемент [21].

Важливою умовою виготовлення цього цементу є точне дозування гідрофобної добавки. Попередньо експериментальним шляхом із врахуванням якості клінкера і мінеральних добавок встановлюють ту кількість гідрофобної добавки, яку необхідно ввести в цемент при помелі.

Слід мати на увазі, що при недостатній кількості гідрофобної добавки цемент (якість якого практично не погіршується) не буде гідрофобним. При введенні надлишкової кількості добавки розчини будуть характеризуватися підвищеною пористістю, так як в них буде захоплюватися підвищена кількість повітря. Як наслідок – міцність їх зменшиться.

Гідрофобна добавка інтенсифікує процес помелу цементу. з підвищенням температури у млині приблизно до 200° С гідрофобні добавки можуть вигорати, тому при помелі гідрофобного цементу необхідно слідкувати за температурою цементу і не допускати перегріву млина вище 150° С. Зниження температури цементу може бути досягнуто або охолодженням клінкера, покращенням аспірації, введенням води у камеру тонкого помелу, або зрошенням корпусу млина холодною водою.

Гідрофобізуючі добавки є адсорбційними понижувачами твердості матеріалів. Вони перешкоджають злипанню частинок цементу та налипанню їх на мелючі тіла, тим самим інтенсифікують процес помелу.

Гідрофобні плівки на зернах цементу гальмують процеси гідратації та тверднення. Однак практично за рахунок пониженої водопотреби, а також підвищеної тонини помелу міцність гідрофобних цементів майже не поступається міцності звичайного портландцементу.

Для гідрофобного цементу характерні наступні властивості, що відрізняють його від звичайного цементу [10]:

- підвищена дисперсність внаслідок інтенсифікації помелу клінкеру з гідрофобізуючими добавками, що запобігають злипанню частинок цементу і налипанню їх на мелючі тіла;
- низька гігроскопічність, завдяки чому цемент зберігає свою активність при тривалому зберіганні навіть у вологих умовах (звичайні цементи особливо високих марок, тонкомолоті за 1-4 міс. зберігання втрачають до 25-30 % первісної активності);
- пластифікуюча здатність у бетонних (розчинних) сумішах дозволяє знизити витрату гідрофобного цементу в бетонах у порівнянні зі звичайним цементом тієї ж марки на 6-12 %, без погіршення легкоукладальності та міцності.

Завдяки негігроскопічності гідрофобний цемент здатний зберігати свою активність навіть при тривалому перебуванні у вологих умовах. При безпосередньому короткочасному контакті з водою гідрофобний цемент не грудкується. Бетони та будівельні розчини на гідрофобному цементі характеризуються пониженими капілярним поглинанням, вологопоглинанням і водопроникністю та підвищеними морозостійкістю і довговічністю.

Застосовується для виконання робіт, пов'язаних з довготривалим транспортуванням цементів; виготовлення конструкцій для гідротехнічного,

аеродромного та інших видів будівництва, що вимагають бетонів підвищеної водонепроникності і морозостійкості.

Не рекомендується застосовувати при виготовленні конструкцій і будівельних розчинів, які експлуатуються в сухому кліматі, а також піддаються дії поперемінного замерзання та відтавання [22].

1.6 Механізм гідрофобізації

Гідрофобізація – здатність матеріалів та виробів погано змочуватися водою та водними розчинами при збереженні паро- та газопроникності.

Механізм дії гідрофобізуючих ПАР розглядають як взаємодію води з вуглеводневими радикалами та гідрофобну взаємодію самих молекул ПАР, які адсорбовані на зернах цементу [23]. Основним принципом гідрофобізації є блокування потенційного шару клінкерних мінералів (попередження злипання зерен, підвищення рухливості цементного тіста). Роль таких ПАР полягає в утворенні нерозчинних плівок, які покривають мономолекулярними оболонками поверхню пор та капілярів.

Розглянуто фактор взаємодії води з вуглеводневими радикалами гідрофобізуючих ПАР, які адсорбовані на зернах цементу. Цей фактор зумовлює прискорення висолювання розчинених у воді іонів або молекул гідратних новоутворень, що призводить до збільшення кількості зародків і формуванню дрібнодисперсної структури. Для гідрофобізуючих ПАР, які мають яскраво виражену дифільність, фізична адсорбція є тільки початковою стадією, за якою йде основна для них хемосорбція і навіть хімічна реакція в об'ємі. Для добавок цієї групи характерне втягування гідрофобною частиною молекул неполярних бульбашок повітря та їх диспергування.

Змочування твердих тіл рідиною – результат взаємодії на межі поділу трьох фаз: твердої, рідкої та газоподібної. Ступінь змочування характеризується ступенем розтікання краплі рідини на поверхні твердого тіла. Останнє, в свою чергу, визначається відношенням між адгезією та когезією самої рідини [19]. Кількісною оцінкою змочування слугує крайовий

кут, утворений дотичною до поверхні краплини, з поверхнею твердого тіла у точці зіткнення трьох фаз. Для матеріалів, які змочуються водою крайовий кут менше 90° , а для матеріалів, які не змочуються водою – більше 90° .

Хігерович показав, що при проведенні експериментів по вимірюванню крайового кута змочування було встановлено, що на зернах гідрофобного цементу існують оболонки, які складаються з орієнтованих крупних асиметрично полярних молекул, радикали яких розташовуються назовні.

В результаті проведених досліджень [24] найбільш гідрофобним був цемент з добавками олеїнової кислоти та асидол-милонфту. Цементи без добавок виявились абсолютно гідрофільними.

Явища хемосорбції ПАР на поверхні гідрофільних твердих тіл вивчав Ребіндер. Ним було розвинуто представлення про орієнтоване розташування молекул та встановлений вплив хімічної фіксації полярних груп на таку орієнтацію. Спрямовані назовні вуглеводневі ланцюги взаємодіють один з одним, утворюючи гідрофобні оболонки.

В основу теоретичних положень про механізм дії гідрофобізуючих добавок закладені уявлення про можливості взаємодії гідрофобізатора та інших інгредієнтів модифікатора з неорганічними сполуками (цемент) в яких присутня реакційноздатна група.

Не зважаючи на те, що гідрофобізуючі речовини відрізняються один від одного походженням та складом, характерним для них є те, що кожна з них містить реакційноздатну групу та гідрофобний радикал. При цьому виникає найбільш вигідний стан системи: гідрофільні групи взаємодіють з гідрофільними іонами, які виділяються у процесі гідролізу мінералів цементного клінкера і хемосорбційно зв'язуються з гідратованою поверхнею цементу, а гідрофобні радикали в результаті взаємного відштовхування впливають на формування цементного каменю в бетоні. Полярно-активні групи гідрофобізованих речовин мають схильність до асоціації, так як між ними існує сильний силовий зв'язок. Між вуглеводневими ланцюгами молекул, навпаки, існує слабе силове поле. З цих причин площини, утворені

метальними групами є площинами ковзання, якщо існує внутрішнє напруження, дотичне до цих площин (рис.1.2).

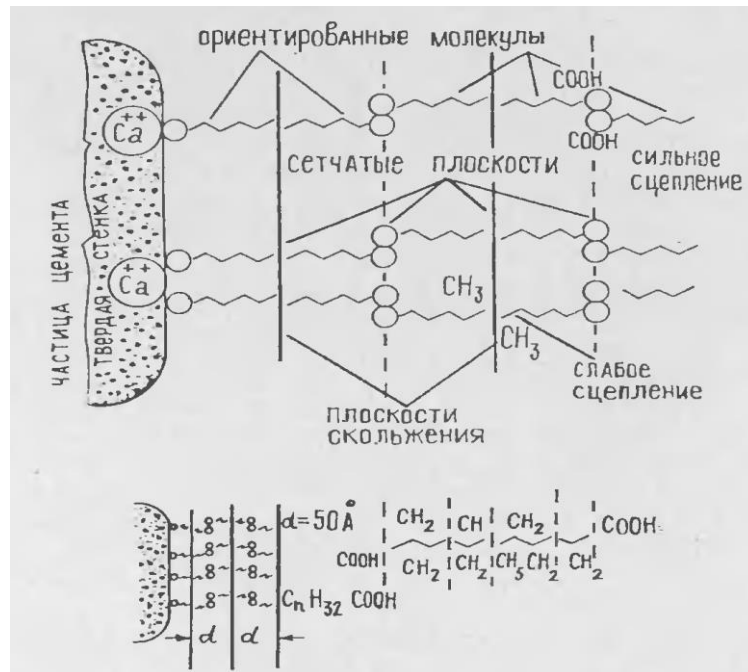


Рисунок 1.2 – «Шарувата» структура тонких орієнтованих плівок (за Хігеровичем)

Хігерович прийшов до висновку, що гідрофобно-пластифікуючі добавки підвищують стійкість бетону в умовах капілярного підсосу та випаровування розчинів солей, а також періодичного зволоження, замерзання та відтавання.

1.7 Огляд гідрофобізуючих добавок

В наш час відомо дві основні групи добавок, які підвищують водовідштовхуючі властивості цементів, сухих сумішей та будівельних розчинів. До першої групи належать добавки, які з самого початку мають гідрофобні характеристики. Їх отримують із тваринної та рослинної сировини, а також деяких видів корисних копалин і називають їх «гідрофобними». До другої групи, яка носить назву «гідрофобізуючі добавки» входять матеріали і хімічні сполуки, які на початку не мають гідрофобних властивостей, але набувають їх у процесі взаємодії з мінеральними в'язучими речовинами.

Автор [25] пропонує в якості гідрофобізуючо-кольматуючої добавки використання відпрацьованої глини масляного виробництва. Відпрацьована глина на 50-60 % складається з бентоніту і на 40-50 % - із органічних речовин.

Авторами [26] розроблена порошкоподібна гідрофобна добавка ПРИМ -1 – продукт реакції взаємодії вапна з мазутом.

В роботі [27] розглянуто вплив парафінових дисперсій на властивості цементного каменю. В даній роботі в якості добавки використовується водна дисперсія парафіну, яка стабілізована стеариноювою кислотою та диетаноламіном. Результати дослідження показали, що внаслідок гідрофобізації поверхні капілярних пор цементний камінь з добавкою модифікованої парафінової емульсії має вищу корозійну стійкість у 3 %-му розчині сульфату магнію за рахунок зниження швидкості проникнення кородуючого розчину в цементний камінь по системі капілярних пор.

Крім розглянутих вище сполук, до числа розповсюджених в технологіях будівельних матеріалів гідрофобізуючих добавок відносяться бітуми, які зазвичай вводять у вигляді емульсій типу «олія у воді», кремнійорганічні рідини, насамперед, поліетилгідросилоксани та їх модифікації, водорозчинні метил- та етилсиліконати натрію, деревний пек, неомилена та омилена нейтралізована абієтинова смола і деякі продукти хімічної переробки деревини [24].

На практиці використовують різноманітні синтетичні гідрофобізатори [28]. Найбільш розповсюджені – кремнійорганічні або силіконові гідрофобізатор на основі алкілсиліконатів калію, алкоксисиланів гідровмісних силоксанів. Серед сучасних гідрофобних матеріалів можна виділити поліоргансилоксани: рідини (поліметилгідридсилоксани), алкілсилоксанати лужних металів, смоли (поліметилфеніл- та поліметилгідридсилоксани), а також композиції на їх основі та еластомери.

В роботі [29] була оцінена можливість використання композиційних гідрофобно-модифікуючих добавок (ГМД) на основі торфу для виробництва портландцементу та матеріалів на його основі.

Дослідження проводилися з наступними добавками з концентрацією диспергований і термомодифікований торф; суміш торфу (90 %) з етилгідросилоксаном (10 %); суміш торфу (85 %) з етилгідросилоксаном ГКЖ-94 (15 %) та композиція торфу (80 %) з олеїною кислотою (20 %). Результати дослідження показали, що стійкий гідрофобний ефект спостерігається при використанні торфу у кількості більше 2 %. Усі інші збагачені добавки надають цементу гідрофобних властивостей при концентрації 0,2-0,3 %.

У роботі [30] вивчався вплив гідрофобних домішок фталевої кислоти і стеарату натрію на міцність при стиску, фазовий склад і мікроструктуру каменю на основі дво- і три кальцієвого силікату, трикальцієвого алюмінату, чотирикальцієвого алюмофериту та портландцементу Миколаївського цементного заводу. Дослід показує, що добавка фталієвої кислоти та стеарату натрію тільки в перший тиждень гідратації дещо уповільнює зростання міцності портландцементного каменю. В подальшому, аж до 20-ти років, міцність каменю з добавками на 6-10 % вища, ніж без добавок.

Автори [31] розробили гідрофобізуючу акрилсилансилоксанову композицію «Дельфін-С», яка являє собою багатофункціональну композицію, що має високу проникність, та призначенням якої є захист кам'яних, керамічних, цегляних, штукатурних, гіпсових та інших поверхонь від проникнення в них вологи або пару.

Окрім вищеназваних гідрофобізуючих речовин широко використовуються продукти та відходи нафтохімічного синтезу, масложирової та целюлозно-паперової галузей промисловості.

Авторами [32] розроблена добавка-суперпластифікатор для бетонів (розчинів), яка є продуктом переробки відпрацьованої соняшникової олії. Добавка складається з діетаноламиду жирних кислот, метилового ефіру та

солей жирних кислот, діетаноламіну та гліцерину. При введенні добавки-суперпластифікатора забезпечується суттєве розрідження або зменшення водопотреби бетонної/розчинової сумішей чи цементного тіста. Залежно від концентрації добавки-суперпластифікатора діаметр осадки міні-конусу цементно-піщаного розчину збільшується на 138-225 %, а нормальна густина цементного тіста зменшується на 2-48 %.

Найбільш розповсюджені гідрофобізатори такого типу - окислений петролатум, кубові залишки жирних кислот, бітумні дисперсії, соапстоки рослинних олій та ін.. Ці речовини відрізняються походженням та складом, але у всіх є одна спільна особливість – наявність молекули з різко вираженою асиметрично-полярною будовою.

Запропоновано [33] новий склад та спосіб отримання комплексної добавки на основі карбонових нанотрубок (КНТ), гіперпластифікатора та гідрофобізатора, який полягає в ультразвуковій дії на КНТ у середовищі гіперпластифікатора та гідрофобізатора. Дана добавка дозволяє значно підвищити міцність цементних композитів, морозостійкість та водонепроникність важких бетонів.

Автор [34] пропонує використовувати в якості гідрофобізуючих добавок поліметилсиліконат калію (ПМСК) та поліетилгідроксисилоксан (ПЕГС), які попередньо адсорбували на дрібнодисперсних носіях – мікрокальциті, тальку, мікрокремнеземі, опоці.

Було встановлено, що здатність адсорбувати ПМСК і ПЕГС найкраща у мікрокальциті та найгірша у тальку.

Модифіковані добавки ПМСК і ПЕГС вводили до складу в'язучого у кількості від 0,01 до 0,05 % від маси цементу; кількість мінерального носія – 3-5 % від маси цементу.

Досліди показали, що добавки, адсорбовані на мінеральних носіях введені у кількості більше 0,03 % від маси цементу сповільнюють гідратацію та знижують міцність на 6-20 % порівняно з бездобавочним цементом.

Найкращий результат спостерігався у ПМСК, адсорбованому на мікрокальциті.

Для запобігання сповільнення гідратації добавками, адсорбованими на поверхні мінеральних носіїв запропоновано покривати носій оболонкою капсулюючого агенту для створення капсульованої гідрофобізуючої добавки (КД).

В якості капсулюючих агентів використовували: желатин, крохмаль, ефір целюлози, водно-бітумна емульсія. Готову КД, яка складається з носія – мікрокальциту, гідрофобізатор – ПМСК та капсулюючого агента у співвідношенні, мас. %, 94 : 1 : 5, вводили до цементу при перемішуванні.

Найкращі гідрофобні властивості мають зразки затверділого цементу з модифікованою гідрофобізуючою добавкою, де в якості капсулюючого агенту використовувалася водно-бітумна емульсія.

Встановлено, що оптимальна кількість капсулюючого агента – бітума – у складі КД складає 5 % від маси цементу.

Введення до складу в'язучого капсульованої добавки оптимального складу сприяє покращенню ряду властивостей: міцність зразків, морозостійкість, корозійну стійкість і т.д.

В якості гідрофобізатора пропонується використовувати окислений атактичний поліпропілен (ОАПП) – побічний продукт при виробництві поліпропілену [35].

В якості зразків будівельних матеріалів використовувалися: цементний та гіпсовий камінь, силікатна цегла. Гідрофобізацію досліджуваних зразків проводили із розплав методу занурення в окислений атактичний поліпропілен при температурі 180 °С протягом двох годин.

В результаті експерименту виявилось, що нанесення ОАПП на поверхню досліджуваних будівельних матеріалів дозволяє знизити водопоглинання на 90-98 %.

Широкого розповсюдження при виробництві водостійких будівельних матеріалів набули порошкоподібні металоорганічні гідрофобізатори.

Авторами [36] показано, що стеарати цинку та кальцію є ефективними, лужностійкими гідрофобізаторами порівняно зі стеаратами магнію, алюмінію як для лужних композиційних матеріалів, так і для традиційних цементних систем.

Гідрофобізуючі добавки перед застосуванням в бетон, як правило, переводять в водорозчинний стан. Також вони дещо сповільнюють процеси гідратації цементів та бетонів (розчинів). Ці властивості можна віднести до їх недоліків.

1.8 Способи гідрофобізації будівельних матеріалів

Розглядаючи методи гідрофобізації будівельних матеріалів з метою їх захисту від негативної дії води, насамперед слід зауважити різницю між водонепроникністю, водостійкістю та гідрофобністю [37].

Водонепроникними є матеріали, які мають суцільну поверхню, яка не містить відкритих пор та не пропускає воду, а також інші рідини, пари та гази навіть під високим тиском. Завдяки цьому при контакті з водою вони поглинають її поступово, доки не заповняться всі пори та мікропори, доступні для проникнення води.

Гідрофобними (водовідштовхувальними) називають матеріали, поверхня яких не змочується водою. Пори, які мають гідрофобну внутрішню поверхню ускладнюють проникнення води, але вони легко пропускають повітря та водяну пару.

Водостійкі матеріали не руйнуються при довготривалій дії на них води. Це зумовлено тим, що ці матеріали в більшій або меншій мірі взаємодіють з водою або розчиненими в ній речовинами. Таке руйнування під дією води називають «корозією» будівельних матеріалів.

Гідрофобні водонепроникні матеріали завжди є водостійкими, так як вони практично нерозчинні у воді та руйнуються тільки процесі хімічних процесів, які викликають гідрофілізацію поверхні. Водостійкість пористих

будівельних матеріалів тим вища, чим меншу кількість відкритих пор вони мають.

Можна зробити висновок, що гідрофобність – поняття, відмінне від водостійкості та водонепроникності. Тим не менш, гідрофобізація підвищує водонепроникність та водостійкість будівельних матеріалів настільки, що подібний захист від шкідливої дії води набуває практичного значення.

На сьогодні існує два поширених способи захисту споруд від вологи: гідроізоляція та гідрофобізація. Перший спосіб здійснюють за допомогою нанесення на поверхню матеріалу водонепроникного шару. Недоліком цього способу є те, що гідроізолюючий шар перекриває пори, в результаті чого утворюються тріщини, які призводять до руйнування.

Існують такі гідроізоляційні матеріали [38]: краски та замазки, рулонні матеріали (азбестовий картон, руберойд та ін.); штукатурки; матеріали із пластиків (вінілпласт, поліетиленові та інші плівки).

Другий спосіб – гідрофобізація – процес нанесення на конструкцію спеціального розчину, завдяки чому проникнення вологи всередину матеріалу блокується.

Існує декілька способів гідрофобізації будівельних матеріалів [39]:

- об'ємна – гідрофобізуючі речовини вводять разом з водою затворення або закачують розчин у спеціальні отвори, просвердлені у виробі. Також існує спосіб примусове просочування будівельних виробів гідрофобізуючою речовиною.

- поверхнева – на поверхню оброблюваного матеріалу наносять гідрофобізуючі речовину. На гідрофобізовану поверхню наносять водо дисперсійні та органорозчинні фарби, які здатні до адгезії.

- відсічна – при примусовому просочуванні стін в їх товщині просвердлюють отвори під кутом від 30 до 40°, глибина яких може досягати 85 % товщини виробу. Після цього під тиском (до 0,5 МПа) вводять гідрофобізуючих розчин, потім отвір заповнюють цементом.

1.9 Мета та завдання дослідження.

Об'єктом дослідження є цемент, модифікований органічними добавками на основі амінів.

Предметом дослідження є оцінка впливу вибраних добавок на основі амінів на фізико-механічні та гідрофобні властивості отриманих цементів.

Метою науково-дослідної роботи є дослідження впливу добавок на основі амінів різної будови та складу на процес помелу клінкеру, гідратацію цементного каменю, а також встановлення можливості їх використання в якості гідрофобізуючих добавок.

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити такі задачі:

1. Встановити критерії ефективності та визначити оптимальні дози добавок на основі амінів.
2. Вивчити вплив органічних добавок на основі амінів на процес помелу цементів.
3. Дослідити основні фізико-механічні властивості цементів з даними добавками.
4. Визначити ефективність використання добавок в якості гідрофобізуючих при виробництві цементів.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖУВАНИХ ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Характеристика об'єктів дослідження

У роботі були використані: клінкер, природний гіпсовий камінь, хімічні добавки.

Для дослідження був використаний клінкер ПАТ «ВолиньЦемент», мінералогічний склад яких наведений у табл. 2.1., фракційний склад клінкеру – табл. 2.2.

Таблиця 2.1 – Мінералогічний склад цементів

Найменування матеріалу	Мінералогічний склад, мас. %			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Клінкер ПАТ «ВолиньЦемент»	58,62	21,79	7,06	12,53

Таблиця 2.2 – Фракційний склад вихідного клінкеру

Найменування клінкеру	Фракційний склад, мас. %				
	< 0,5	0,5-1,0	1,0-2,0	2,0-3,0	3,0-5,0
ПАТ «ВолиньЦемент»	19,7	3,2	8,0	12,5	56,6

Для регулювання термінів тужавлення застосовано гіпсовий камінь 1 сорту з вмістом CaSO₄·2H₂O 95 мас. % та кристалізаційної води 19,88 мас. %.

В якості хімічних добавок застосовувалися: триетаноламін (ТЕА-2), триетиламін (ТЕА-1), диетилентриамін (ДЕТА), етилдиізопропіламін (ЕДІПА), тетрабутиламонію бромід (ТБАБ) виробництва ТОВ НВП «СНАМІН».

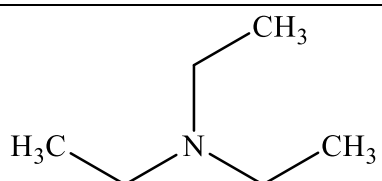
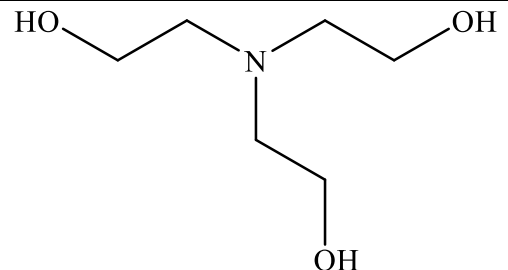
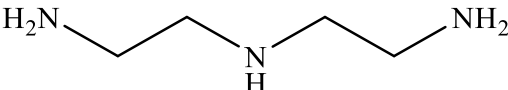
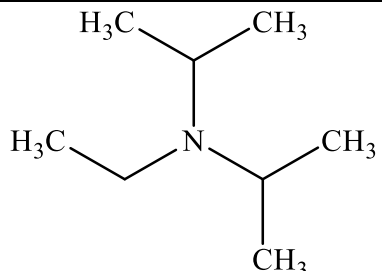
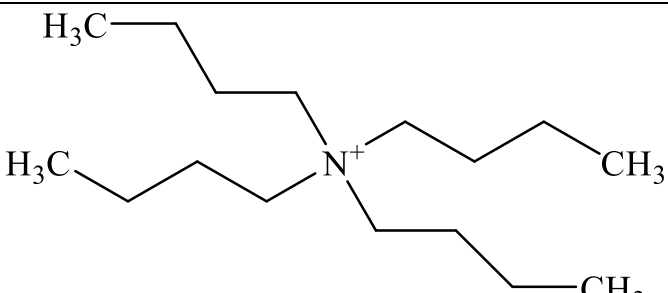
В якості еталонного гідрофобізатора використовувалася олеїнова кислота. Усі перераховані хімічні добавки застосовувалися у хімічно чистому вигляді. Фізичні властивості вищеназваних добавок наведені у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Фізичні властивості хімічних добавок

Назва сполуки	Молекулярна формула	Агрегатний стан	Густина, г/см ³	Молярна маса, г/моль	Розчинність у воді
Триетиламін	$C_6H_{15}N$	Безбарвна, прозора рідина із запахом аміаку	0,725	101,19	Розчинна
Триетаноламін	$C_6H_{15}NO_3$	Блідо-жовта або коричнева масляниста рідина	1,124	149,19	Розчинна
Диетилентриамін	$C_4H_{13}N_3$	Прозора безбарвна рідина, гігроскопічна	0,961	103,17	Розчинна
Етилдіізопропіламін	$C_8H_{19}N$	Прозора безбарвна рідина маслянистої консистенції	0,782	129,25	Розчинна
Тетрабутиламонію бромід	$C_{16}H_{36}BrN$	Білий кристалічний порошок	1,039	322,38	Розчинна

Структурні формули добавок наведені у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Структурні формули хімічних добавок

Назва сполуки	Структурна формула
1	2
Триетиламін	
Триетаноламін	
Диетилентриамін	
Етилдіізопропіламін	
Тетрабутиламонію бромід	

2.2. Методи дослідження

Помел клінкеру, гіпсового каменю та змішування цементів з хімічними добавками проводилися в лабораторному кульовому млині. В якості молільних тіл застосовувався керамічний або металевий цильпес. Змішування цементу з добавками відбувалося протягом 7 хвилин.

Визначення ступеню дисперсності цементу проводилося методами ситового аналізу та методом Блейна.

Ситовий аналіз. Визначення залишку на ситі №008 здійснювалося за методикою, наведеною у [40]. Досліджуваний зразок матеріалу перемішують,

потім зважують приблизно 10 г з точністю до 0,01 % і поміщають його в сито, уникаючи втрат. Накривають сито кришкою. Надають сити кругові, планетарні та лінійні рухи доти, доки тонкий матеріал в основному не перестане проходити крізь сито. Видаляють та зважують залишок. Виражають його масу R_1 в процентах від кількості маси, поміщеної в сито, з точністю до 0,1 %. Обережно зчищають щіткою весь тонкий матеріал з основи сита в піддон.

Повторюють всю процедуру з новою наважкою 10 г для отримання R_2 . Потім обчислюють залишок R як середнє R_1 та R_2 в процентах з точністю до 0,1 %.

Істинна густина досліджуваного матеріалу визначається за допомогою пікнометра. В якості нереакційноздатної рідини використовувався гексан.

Метод Блейна. Питома поверхня цементу визначалася за методом повітропроникності (методом Блейна) за допомогою пневматичного поверхнеміра Гіпроцементу типу Т-3.

Досліджуваний зразок матеріалу перемішують щоб досягти рівномірного розподілу фракцій.

Масу проби, яку необхідно засипати в гільзу обчислюють за формулою:

$$Q = \rho \cdot V(1-m),$$

де ρ - питома вага цементу, г/см³;

V - об'єм шару цементу в гільзі, см³;

m – коефіцієнт пористості (приймається $0,484 \pm 0,01$ та перевіряється обчисленням).

Для цементів з великою питомою поверхнею, а також цементів з додатками масу проби краще визначати дослідним шляхом, досягаючи в гільзі при пресуванні проби щільного шару. Тоді величину коефіцієнта пористості m розраховують за рівнянням:

$$m = \frac{V \cdot \rho - Q}{V \cdot \rho}$$

Поміщають перфорований диск на виступ біля дна камери і кладуть на нього новий кружок фільтрувального паперу. Простежують, щоб він повністю покривав перфорований диск, для чого притискають його чистим сухим стержнем. Поміщають в камеру відважену кількість досліджуваного матеріалу m_1 , уникаючи втрат. Постукують по камері, щоб вирівняти поверхню шару матеріалу. Кладуть другий новий кружок фільтрувального паперу на шар матеріалу. Вводять плунжер у камеру до контакту з кружком фільтрувального паперу. Натискають на плунжер обережно, але твердо, доки нижня поверхня голівки не торкнеться поверхні камери. Повільно витягують плунжер приблизно на 5 мм, повертають його на 90° і обережно, але твердо знов натискають на шар, доки голівка плунжера не торкнеться камери. Тепер шар досліджуваного матеріалу ущільнений і готовий для випробування на повітропроникність. Повільно витягують плунжер.

Вставляють конічну поверхню камери в конічний патрон манометра, застосувавши, якщо необхідно, трохи легкого мастила, щоб забезпечити повітронепроникне з'єднання. Слідкують за тим, щоб не порушити шар досліджуваного матеріалу.

Закривають верх циліндра підходящою пробкою. Відкривають запірний кран і обережним всмоктуванням піднімають рівень рідини в манометрі до найвищої вигравіруваної лінії. Закривають кран і стежать, щоб рівень рідини в манометрі залишався постійним. Якщо він падає, заново встановлюють з'єднання камера/манометр та перевіряють кран. Повторюють випробування до забезпечення постійного рівня рідини. Відкривають кран і обережним всмоктуванням встановлюють рівень рідини на найвищій вигравіруваній лінії. Закривають кран. Виймають пробку з циліндра. Рідина в манометрі починає текти. Вмикають таймер, коли рідина дійде до другої вигравіруваної лінії, і зупиняють його, коли рідина дійде до третьої

вигравірованої лінії. Записують час t з точністю до 0,2 с і температуру з точністю до 1 °С.

Повторюють процедуру з використанням того ж самого шару матеріалу і записують додаткові значення часу й температури. Готують новий шар із другого зразка того ж досліджуваного матеріалу згідно з цією ж процедурою або, якщо кількість матеріалу недостатня, розпушують перший шар і повторюють дослід.

Проводять випробування на повітропроникність на другому шарі двічі, записуючи значення часу і температури, як раніше.

Питому поверхню S обчислюють в квадратних сантиметрах на грам за допомогою формули:

$$S = \frac{K}{\rho} \cdot \frac{\sqrt{m^3}}{(1-m)^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{\eta}} \cdot \sqrt{t}$$

де K - константа приладу;

e - пористість шару;

t - вимірний час, с;

ρ - густина цементу, г/см³;

η - в'язкість повітря при температурі випробування (таблиця 2.2), Па · с.

Таблиця 2.5 - Густина повітря η та величина $\sqrt{\frac{1}{\eta}}$ як функція температури

Температура, °С	Густина повітря, $\eta \cdot 10^{-5}$, пз	$\sqrt{\frac{1}{\eta}}$
1	2	3
8	17,49	75,61
10	17,59	75,41
12	17,68	75,21
14	17,78	75,00
16	17,88	74,79

Продовження таблиці 2.5

1	2	3
18	17,98	74,58
20	18,08	74,37
22	18,18	74,16
24	18,28	73,96
26	18,37	73,78
28	18,47	73,58

Дослідження розподілу частинок цементів, модифікованих добавками проводилося мікроскопічним методом [41]. Пробу досліджуваного порошку після ретельного перемішування поміщують на предметне скло у вигляді моно шару. Для попередження агрегування частинок допускається легке механічне розтирання або рідке диспергування з використанням поверхнево-активних речовин. В якості диспергуючої рідини застосовувався пропіленгліколь.

Із проби для дослідження готують два препарати та порівнюють їх під мікроскопом. Якщо вони співпадають, то вимірювання проводять на одному з них.

Розміри частинок вимірюють при безперервному переміщенні препарату або при спостереженні окремих полей зору

Зображення за допомогою об'єктиву мікроскопа потрапляє до відеокамери, де перетворюється у відеосигнал. Цей сигнал поступає до комп'ютера на плату оцифровки, перетворюється в растрове зображення та зберігається в буфері обміну. За допомогою програми Score Image створюється новий графічний файл, в який вставляється зображення з буферу обміну. Далі графічний файл оброблюється за допомогою програми Score Image, де і відбувається обробка отриманих даних про розмір частинок. Схема для автоматизованого дослідження дисперсного складу порошків зображена на рис. 2.1.

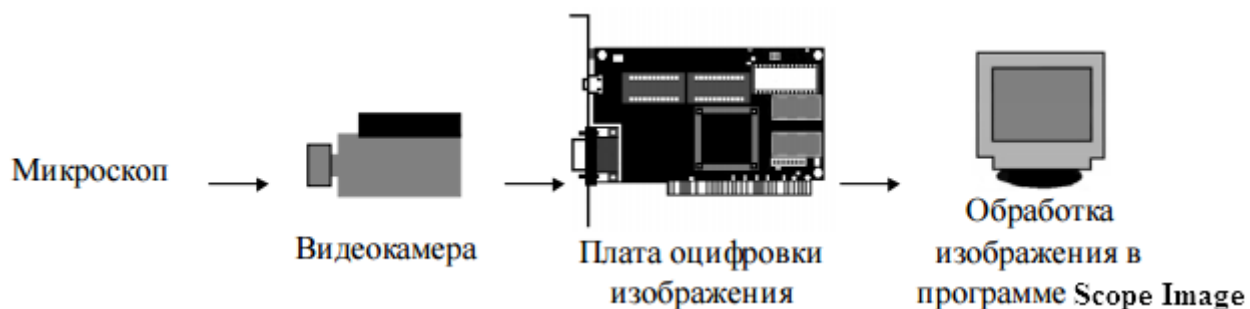


Рисунок 2.1 – Схема-установка для автоматизованого дослідження дисперсного складу порошків

Визначення сипучості цементу проводилося за результатом вимірювання кута природного укосу. Пристрій складається з двох суміжних вертикальних стінок розміром 395×195 мм. Стінки пристрою вироблені з органічного скла і змонтовані на горизонтальній площині розміром 395×395 мм. На одну зі стінок нанесена шкала в градусах. Металічна воронка містить конус з кутом нахилу 60°. Наважку досліджуваного матеріалу масою 200 г обережно засипають у пристрій через воронку. Кут природного укосу визначають відповідно до нанесених на бокову стінку пристрою градусів. Ступінь сипучості та відповідний йому кут нахилу наведений у табл. 2.3.

Таблиця 2.6 – Ступінь сипучості порошків і відповідний кут природного відкосу

Ступінь сипучості	Кут природного відкосу, α , град
Дуже хороша	25-30
Хороша	31-35
Задовільний	36-45
Незадовільний	46-55
Поганий	56-65
Дуже поганий	Більше 65

Оцінка гідрофобності цементу. Гідрофобні властивості цементу оцінювалися за чотирма методиками.

Мікроскопічний метод.

Для безпосереднього вимірювання крайового кута змочування застосовувався мікроскопічний метод [42]. Згідно з цим методом, краплі води наносили на попередньо спресовану таблетку з досліджуваного матеріалу.

В металічну форму засипають приблизно 10 г матеріалу і притискають плунжером. Форму ставлять під гідравлічний прес та стискають при 15 МПа. На поверхню спресованої таблетки наносять краплю води та визначають крайовий кут змочування. Якщо останній становить більше 90° , то матеріал гідрофобний, а якщо менше 90° - гідрофільний.

Проба на гідрофобність.

Досліджуваний матеріал вирівнюють тонким шаром на поверхні скла і наносять на нього декілька крапель води. На гідрофобному порошку вода повинна знаходитися у вигляді краплі, яка вільно пересувається, не менше 5 хв. [43].

Визначення крайового кута змочування за рівнем капілярного підняття. Для визначення крайового кута змочування за рівнем капілярного підняття використовувався метод Уошборна, який можна виразити наступним рівнянням [42]:

$$\frac{h^2}{t} = \frac{r \cdot \sigma \cdot \cos\theta}{2\eta}$$

де h – висота капілярного підняття, м; t – час підняття, сек.; r – радіус капіляру, м; $\cos\theta$ – косинус кута змочування; η – динамічна в'язкість змочуючої рідини, Па·с; σ – поверхневий натяг рідини, що змочує порошок, Н/м.

Перетворюючи це рівняння отримуємо:

$$\frac{2\eta \cdot h^2}{r \cdot \sigma \cdot t} = \cos\theta$$

Враховуючи, що поверхневий натяг рідини та її динамічна в'язкість є постійними при даній температурі, висоту підняття та час можна визначити безпосередньо з експерименту, залишається одне невідоме – радіус капілярів порошку. Його визначають використовуючи в якості змочуючої речовини такі як гексан, гептан, бензол. Вважається, що кут змочування ними мінеральних поверхонь складає 0° , тобто $\cos\Theta = 1$. Таким чином, з рівняння Уошборна можна розрахувати радіус капілярів.

Суть методики полягає у нанесенні тонкого шару гідрофобного цементу на скляну пластинку. Пластину занурюють у ємність з рідиною і заміряють час підняття рідини на певну висоту. Дослідження проводять для однієї пластини у двох різних рідинах: воді та гексані. Вимірювання у гексані дають змогу розрахувати радіус капіляру, а вимірювання у воді дають змогу чисельно розрахувати крайовий кут змочування водою.

Кінетика сорбції вологи з повітря.

Поглинання водяної пари цементним порошком є складним процесом, в результаті якого відбувається не тільки адсорбція вологи в чистому вигляді, але і капілярна конденсація (рис. 2.2), а також хімічна взаємодія з цементом. До того ж в результаті гідролізу і гідратації клінкерних мінералів з'являються новоутворення, гігроскопічність яких менша, ніж частинок цементу, що не прореагували [44].

При визначенні та оцінці вмісту вологи в досліджуваному порошкоподібному матеріалі необхідно враховувати різноманітні форми зв'язку вологи з матеріалом, а також здатність матеріалу поглинати або віддавати вологу.

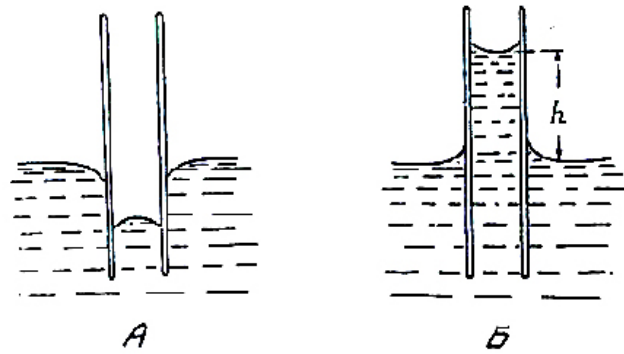


Рисунок 2.2 – Рівень води в гідрофобному (А) та гідрофільному (Б) капілярах

Гігроскопічність цементу визначається за значенням приросту маси [11] при зберіганні в умовах підвищеної вологості (80-85 %). Зразки досліджуваного матеріалу масою 10 г з точністю до 0,0001 % розміщують тонким шаром на дні стаканів та ставлять в ексикатор та витримують 3-6 місяців. Приріст маси визначають за формулою:

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \%,$$

де, m_1 – маса зразка на початку досліджу;

m_2 – маса зразка після витримки у вологому середовищі.

Для гідрофобних цементів приріст маси становить 2,5-3,5 %, для звичайного портландцементу – 6-14 %.

Визначення нормальної густоти цементного тіста проводилося за допомогою міні-приладу Віка [45]. Для цього в фарфорову чашу та зважують 40 г цементу та вливають певну кількість води. Перемішують 2 хв. Після замішування тіста кільце міні-приладу Віка за один прийом заповнюють цементним тістом та 5-6 разів струшують його, стукаючи пластинкою по твердій поверхні. Залишок тіста прибирають ножом та поміщають кільце до приладу так, щоб товкачик знаходився по центру кільця. Відразу після цього стрижень із товкачиком опускають до торкання з поверхнею цементного тіста у центрі кільця та закріплюють стрижень опорним пристроєм, потім швидко звільняють його та дають товкачику вільно занурюватися в тісто.

За нормальну густоту цементного тіста приймають таку його консистенцію, при якій товкачик міні-приладу Віка, занурений у кільце цього приладу, заповнене тістом, не доходить на відстань від 3 до 5 мм до пластинки, на якій встановлене кільце.

За умови отримання невідповідної консистенції цементного тіста змінюють кількість води і знову замішують тісто, доки не буде досягнуто занурення товкачика на потрібну відстань.

Для визначення строків тужавлення було також використано міні-прилад Віка [45]. Для цього готують цементне тісто нормальної густоти. Голкою приладу торкаються поверхні цементного тіста, в цьому положенні закріплюють стрижень стопорним пристроєм, потім звільняють стрижень та дають змогу голці занурюватися в тісто. Голку занурюють через кожні 10 хв., пересуваючи кільце після кожного занурення.

Початком строку тужавлення цементного тіста нормальної густоти визначають строк, який минув від початку замішування тіста до того часу, коли голка при зануренні в тісто не доходить до пластинки на відстань 0,5-1 мм.

Кінцем строку тужавлення вважають строк від початку замішування тіста до часу, коли голка занурюється в тісто не більше ніж на відстань 1 мм.

Визначення міцності на стиск. Міцність на стиск визначалася для зразків-кубиків $20 \times 20 \times 20$ мм за методикою [45] визначення міцності на стиск для малих зразків. Для проведення досліду готують тісто нормальної густоти. Форми попередньо змащують мастилом. Цементне тісто укладають у форму та струшують. Залишки тіста збирають ножем. Після цього, зразки зберігають у формах 24 години у вологому середовищі (накривають вологою мішковиною). Після 24 годин зразки дістають з форм, маркують та поміщають у воду. Зразки випробовують на тому ж пресі, що використовують для стандартних зразків.

Міцність малих зразків цементу при стиску приблизно у 1,5-2 рази нижча, ніж стандартних зразків і обчислюється за формулою:

$$R_{cm} = \frac{F_{cm}}{S} ,$$

де $F_{ст}$ – руйнівне навантаження, Н;

S – площа робочої поверхні пластини, мм².

3 ВПЛИВ ДОБАВОК НА ОСНОВІ АМІНІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТІВ

При проведенні процесу помелу використовують добавки, які інтенсифікують цей процес, а також надають кінцевому продукту деякі спеціальні властивості. Тому досліджувався вплив вибраних добавок не тільки на гідрофобні властивості цементів, але і на процес помелу, фізико-механічні властивості, а також і сипучість цементів.

3.1 Дисперсність цементів з добавками

Ефективність впливу добавок на процес помелу цементів досліджувалася шляхом введення їх до лабораторного млина під час помелу клінкеру та гіпсу. Час помелу цементу з використанням усіх добавок був однаковий.

Залишок на ситі № 008 при помелі цементу наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Дисперсність цементів (ситовий аналіз)

Цемент з добавкою	Залишок на ситі № 008, %, при концентрації добавки, мас. %			
	0,00	0,05	0,10	0,15
ТЕА-1 (триетиламін)	7,4	10,0	9,2	6,2
ДЕТА (диетилентриамін)	7,4	0,7	2,0	4,9
ЕДІПА (етилдізопропіламін)	7,4	5,4	5,3	4,1
ТБАБ (тетрабутиламонію бромід)	7,4	5,7	3,2	2,4
ТЕА-2 (триетаноламін)	7,4	1,7	1,4	1,4

Встановлено, що усі добавки є непоганими інтенсифікаторами помелу.

При введенні 0,05 та 0,10 мас. % добавки ТЕА-1 залишок на ситі порівняно з цементом без добавки збільшується на 35 та 23 % відповідно. Введення 0,15 мас. % триетиламіну сприяє зменшенню залишку на 17 %, порівняно зі звичайним цементом. Отже, оптимальною концентрацією ТЕА-1 є 0,15 мас. %

Аналізуючи залишок на ситі цементу з добавкою ДЕТА, можна помітити, що при збільшенні кількості добавки відбувається поступове збільшення залишку на ситі. Але, загалом, введення ДЕТА в кількості 0,05-0,15 мас. % сприяє зменшенню залишку на ситі у середньому на 33-91 %. Оптимальною концентрацією ДЕТА є 0,05 мас. %, так як в такій кількості вона сприяє зменшенню залишку на ситі на 91 %, порівняно з залишком цементу без добавки.

При введенні ЕДПА до складу цементу спостерігається наступна залежність: при збільшенні кількості добавки залишок на ситі зменшується в середньому на 27-45 %. Оптимальною концентрацією добавки є 0,15 мас. %, так як залишок на ситі зменшується на 45 % порівняно з залишком на ситі цементу без добавки.

Аналогічний ефект спостерігається і в дослідженні цементу з добавкою ТБАБ. При збільшенні кількості добавки залишок на ситі зменшується на 23-67 %. Оптимальною концентрацією добавки є 0,15 мас. %, так як залишок на ситі зменшується на 67 % порівняно з залишком на ситі цементу без добавки.

Аналізуючи цемент з добавкою ТЕА-2, можна зробити висновок, що збільшення концентрації добавки не значно впливає на величину залишку на ситі. В середньому спостерігається зменшення залишку на 77-81 %. Оптимальними можна вважати концентрації 0,10 та 0,15 мас. %, при цьому відбувається зменшення залишку на ситі на 81 % порівняно з залишком на ситі цементу без добавки.

Оцінюючи добавки за величиною залишку на ситі можна зробити висновок, що усі добавки здатні прискорювати процес помелу. Особливо слід звернути увагу на такі добавки як ДЕТА та ТЕА-2. Введення оптимальних кількостей цих добавок сприяє зменшенню залишку на ситі на 81-91 %, порівняно з залишком на ситі цементу без добавки. Збільшення залишку на ситі при збільшенні концентрації ДЕТА може пояснюватися значною

тониною отриманого цементу і, як наслідок, певною агрегацією дрібних частинок цементу.

Добавки ЕДПА та ТБАБ характеризуються проміжними результатами, тобто зменшують залишок на ситі на 45-67 %.

Найгірші показники залишку на ситі виявилися у цементу з добавкою ТЕА-1. Введення оптимальної концентрації добавки зменшує залишок на ситі лише на 17 %, порівняно з залишком на ситі цементу без добавки.

На рис.3.1 показані результати ситового аналізу цементів при оптимальних концентраціях.

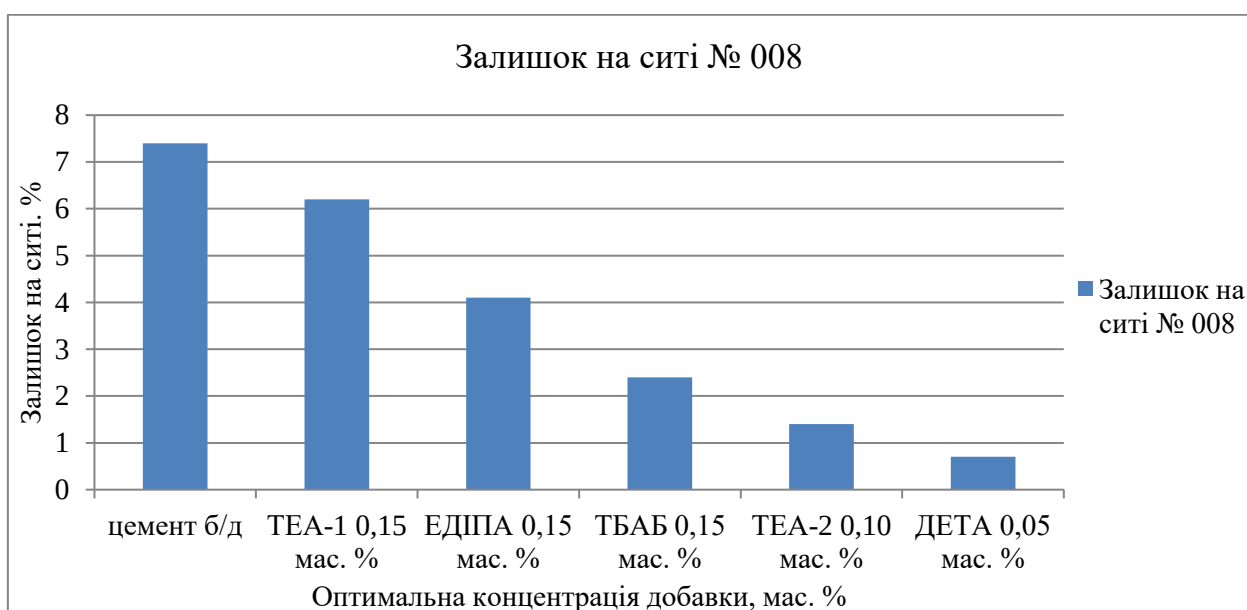


Рисунок 3.1 – Залишки на ситі № 008 цементів при оптимальних концентраціях добавок

Дані добавки можна розмістити у ряду збільшення ефективності у наступному порядку: ТЕА-1 (0,15 мас. %) – ЕДПА (0,15 мас. %) – ТБАБ (0,15 мас. %) – ТЕА-2 (0,10 мас. %) – ДЕТА (0,05 мас. %).

Величини залишків на ситі вказують на те, що ефективними інтенсифікаторами помелу є добавки, які мають аміно- або гідроксильну групу.

Однак, для більш достовірної оцінки ефективності добавок необхідно брати до уваги і їх вплив на питому поверхню цементів. Значення питомої поверхні наведені у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Вплив добавок на питому поверхню цементу

Цемент з добавкою	Питома поверхня, S, см ² /г, при концентрації добавки, мас. %			
	0,00	0,05	0,10	0,15
ТЕА-1 (триетиламін)	1800	1500	1800	1900
ДЕТА (диетилентриамін)	1800	1900	1800	1700
ЕДПА (етилдіізопропіламін)	1800	1900	1900	1800
ТБАБ (тетрабутиламонію бромід)	1800	1800	1800	1900
ТЕА-2 (триетаноламін)	1800	2200	2100	2100

Збільшення кількості добавки ТЕА-1 призводить до збільшення питомої поверхні, причому оптимальною є концентрація добавки 0,15 мас. %, що підтверджується значенням залишку на ситі.

Зростання питомої поверхні також спостерігається у цементу з добавкою ДЕТА. При підвищенні концентрації добавки показник питомої поверхні зменшується. Оптимальною концентрацією добавки ДЕТА є 0,05 мас. %.

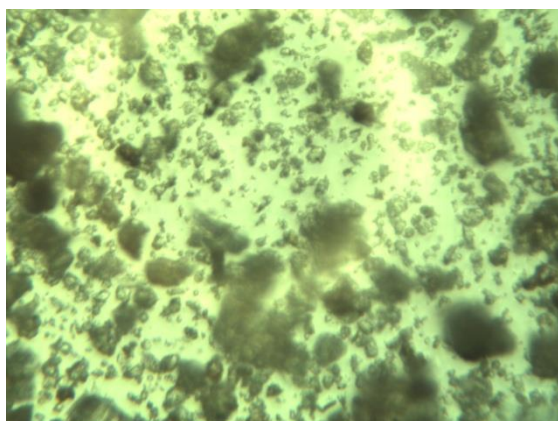
Збільшення кількості добавки ЕДПА у складі цементу сприяє зниженню питомої поверхні. При введенні до цементу 0,05 та 0,10 мас. % ЕДПА спостерігається збільшення питомої поверхні, отже дані концентрації є оптимальними, так як в однаковій мірі сприяють збільшенню питомої поверхні цементів.

Введення добавки ТБАБ до складу цементу сприяє збільшенню його питомої поверхні. Спостерігається залежність, а саме при збільшенні концентрації добавки питома поверхня зростає. Оптимальною кількістю добавки ТБАБ є 0,15 мас. %.

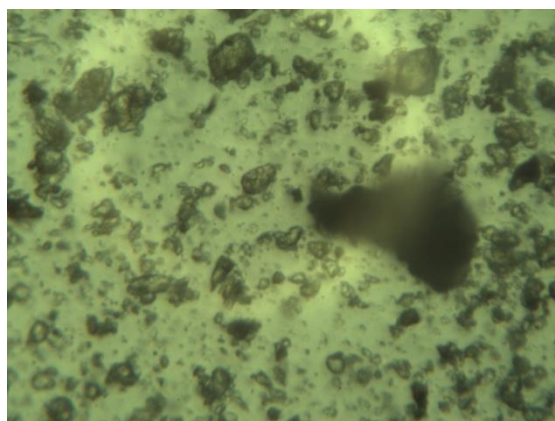
Використання добавки ТЕА-2 сприяє збільшенню питомої поверхні цементу. спостерігається закономірність: збільшення концентрації добавки ТЕА-2 сприяє зниженню питомої поверхні. Оптимальною концентрацією добавки є 0,05 мас. %.

Оцінюючи значення питомої поверхні можна зробити висновок, що усі добавки підвищують питому поверхню цементів. Найкращим інтенсифікатором виявився триетаноламін у кількості 0,05 мас. %. Введення ТЕА-2 до складу цементу сприяє збільшенню питомої поверхні у середньому на 16-22 %. Інші добавки мають проміжні значення та збільшують питому поверхню при оптимальних концентраціях приблизно на 5 %

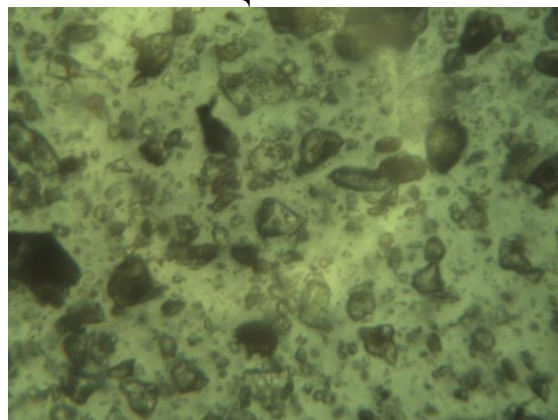
Мікроструктура цементів з добавками показана на рис. 3.2.



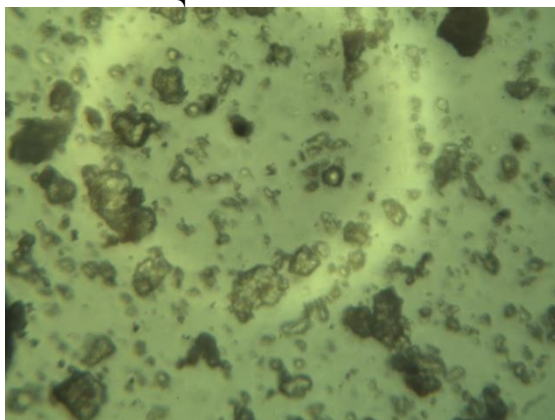
Цемент



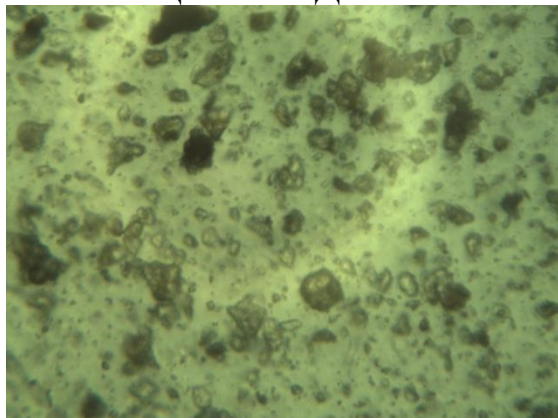
Цемент + ТБАБ



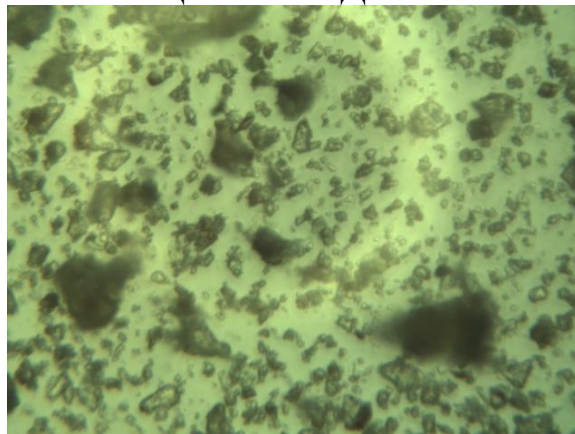
Цемент + ДЕТА



Цемент + ЕДПА



Цемент + ТЕА-2 (триетаноламін)



Цемент + ТЕА-1(триетиламін)

Рисунок 3.2 – Мікроструктура цементів з різними добавками (x 40)

Слід зазначити, що введення практично всіх добавок призводить до зменшення кількості крупних частинок клінкеру. Це добре видно на фотографіях цементів із введенням 0,10 мас. % добавок (рис.3.2).

3.2 Фізико-механічні властивості цементів с добавками

Для отриманих цементів визначали наступні характеристики: нормальну густину цементного тіста, терміни тужавлення та міцність на стиск у віці 1, 3 і 28 діб тверднення.

Для дослідження фізико-механічних властивостей цементів (табл.3.3., 3.4) з добавками було використано готовий цемент.

Таблиця 3.3 – Фізико-механічні характеристики цементів з добавками

Вміст добавки, мас. %	Нормальна густина, мас. %	Терміни тужавлення, год-хв	
		початок	закінчення
1	2	3	4
Триетиламін (ТЕА-1)			
0,00	28,0	0-50	2-20
0,05	27,0	0-10	1-45
0,10	27,0	0-10	1-55
0,15	27,0	0-10	1-40
Диетилентриамін (ДЕТА)			
0,00	28,0	0-50	2-20
0,05	26,0	0-20	1-25
0,10	26,0	0-20	1-20
0,15	27,0	1-10	2-30
Етилдиізопропіламін (ЕДІПА)			
0,00	28,0	0-50	2-20
0,05	27,0	0-15	1-35
0,10	26,6	0-10	1-40
0,15	26,0	1-00	2-00

Продовження таблиці 3.3

1	2	3	4
Тетрабутиламонію бромід (ТБАБ)			
0,00	28,0	0-50	2-20
0,05	29,0	0-20	1-30
0,10	28,0	0-15	1-25
0,15	27,0	0-10	1-20
Триетаноламін (ТЕА-2)			
0,00	28,0	0-50	2-20
0,05	27,8	0-30	1-50
0,10	28,0	0-15	0-45
0,15	28,2	0-10	0-30

Результати досліджень впливу добавок амінів показали, що їх використання не значно впливає на нормальну густину.

Дослідження впливу добавок на основі амінів на терміни тужавлення показали, що усі добавки в тій чи іншій мірі прискорюють тужавлення цементу.

Оптимальні концентрації добавки ТЕА-1 розширюються від 0,05 до 0,15 мас. %. При даних концентраціях терміни тужавлення та нормальна густина не змінюються.

Що стосується добавки ДЕТА, то оптимальними концентраціями є 0,05 та 0,10 мас. %. При даних концентраціях терміни тужавлення та нормальна густина майже не змінюються. При збільшенні кількості добавки до 0,15 мас. % спостерігається значне сповільнення тужавлення та дещо збільшується нормальна густина.

Схожі результати виявилися і в цементі з добавкою ЕДІПА. Введення 0,05-0,10 мас. % добавки пришвидшують терміни тужавлення, а збільшення концентрації до 0,15 мас. % сприяє їх сповільненню.

При введенні до складу цементу добавки ТБАБ спостерігається наступна залежність: при підвищенні концентрації добавки зменшується нормальна густина та пришвидшується тужавлення цементу.

Введення добавки ТЕА-2 до складу цементу також сприяє скороченню термінів тужавлення. Спостерігається чітка залежність, а саме при збільшенні концентрації добавки пришвидшується тужавлення, а нормальна густина збільшується.

З точки зору оцінки термінів тужавлення можна зробити висновок, що вищеназвані добавки незалежно від будови значно пришвидшують терміни тужавлення цементів.

Залежність міцності від нормальної густини та концентрації добавки наведена у табл.3.4.

Таблиця 3.4 – Міцність цементів з добавками амінів

Вміст добавки, мас. %	Нормальна густина, мас. %	Міцність на стиск, МПа, у віці, діб		
		1	3	28
1	2	3	4	5
Триетиламін (ТЕА-1)				
0,00	28,0	19,0	33,0	36,8
0,05	27,0	18,6	37,4	58,3
0,10	27,0	22,2	37,7	43,8
0,15	27,0	18,9	45,9	44,3
Диетилентриамін (ДЕТА)				
0,00	28,0	19,0	33,0	36,8
0,05	26,0	17,9	36,9	49,7
0,10	26,0	18,8	31,9	44,0
0,15	27,0	14,7	29,3	49,7
Етилдіізопропіламін (ЕДІПА)				
0,00	28,0	19,0	33,0	36,8
0,05	27,0	15,5	35,7	41,3
0,10	26,6	22,7	41,2	46,9
0,15	26,0	16,9	52,5	55,3

Продовження таблиці 3.4

1	2	3	4	5
Тетрабутиламонію бромід (ТБАБ)				
0,00	28,0	19,0	33,0	36,8
0,05	29,0	17,5	41,8	41,5
0,10	28,0	19,4	33,9	38,0
0,15	27,0	17,1	38,6	44,0
Триетаноламін (ТЕА-2)				
0,00	28,0	19,0	33,0	36,8
0,05	27,8	20,6	32,3	40,6
0,10	28,0	19,5	25,8	35,2
0,15	28,2	14,0	28,7	30,6

Результати дослідження міцності цементу (у відсотках) з добавкою ТЕА-1 показані на рис. 3.3.

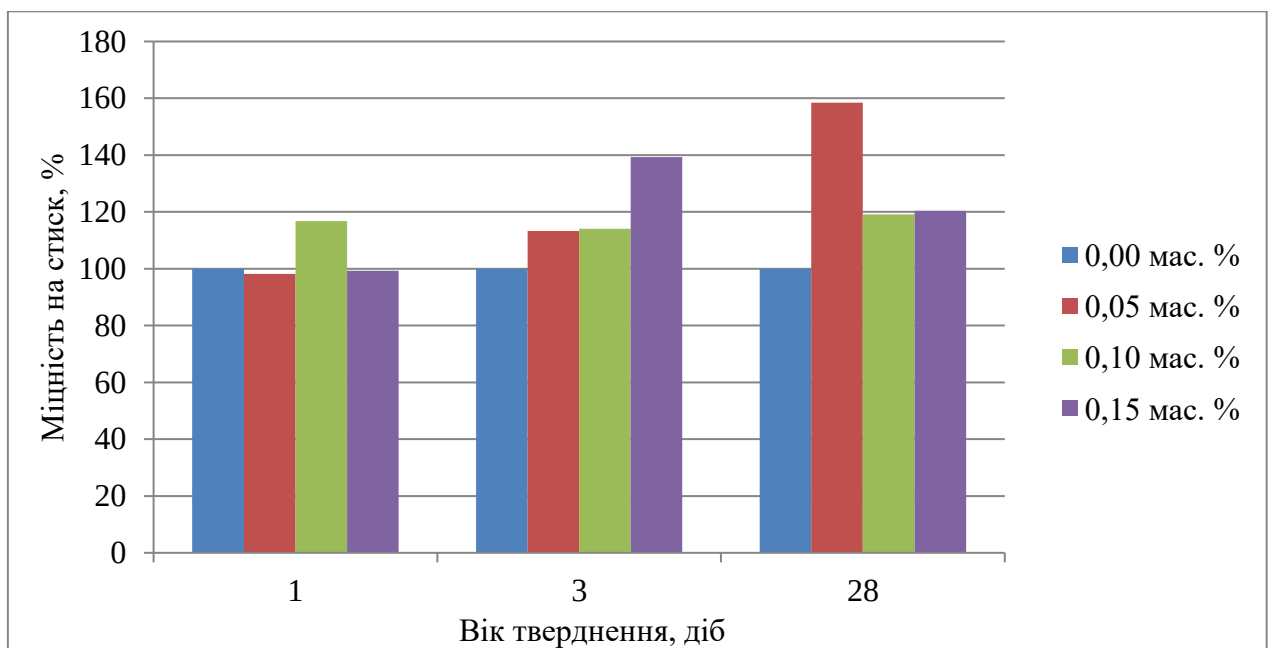


Рисунок 3.3 – Залежність міцності на стиск цементу від вмісту добавки ТЕА-1

Використання добавки ТЕА-1 призводить до підвищення міцності у різні терміни тверднення цементу. При збільшенні концентрації добавки міцність у першу добу тверднення контрольного зразку та цементу з

добавкою приблизно однакові. На третю добу тверднення спостерігається приріст міцності, а саме при збільшенні концентрації добавки міцність зростає, причому міцність цементу при концентрації добавки 0,05 та 0,10 мас. % приблизно однакова і сприяє підвищенню міцності на 13-14 %. Що стосується цементу з 0,15 мас. % добавки, то його міцність на 3 добу на 40 % вища контрольного зразку. На 28 добу тверднення також спостерігається приріст міцності цементу з добавкою: міцність цементу з концентрацією добавки 0,10 та 0,15 мас. % приблизно однакова і зростає на 19-20 %, а міцність цементу з 0,05 мас. % добавки зросла на 60 % порівняно з контрольним зразком.

Оптимальна кількість добавки знаходиться у межах 0,05-0,15 мас. %. Загалом, добавка ТЕА-1 сприяє підвищенню міцності у першу добу тверднення на 0-16 %, на третю добу – 13-39 %, а на 28 добу – на 20-58 %.

Результати дослідження міцності цементу з добавкою ДЕТА показані на рис. 3.4.

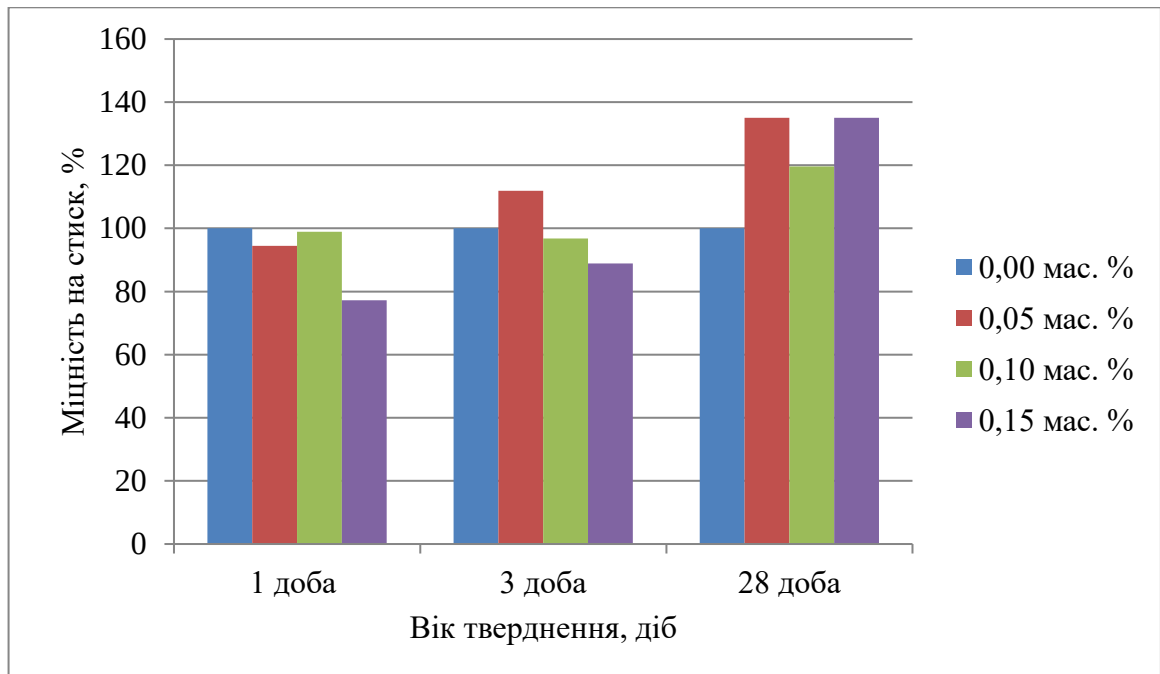


Рисунок 3.4 – Залежність міцності на стиск цементу від вмісту добавки ДЕТА

Введення добавки ДЕТА до складу цементу сприяє підвищенню його міцності, особливо на 28 добу тверднення. З рис. 3.4 видно, що підвищення

концентрації добавки сповільнює наростання ранньої міцності. Міцність зразків з добавкою у першу добу тверднення нижча за міцність контрольного зразка, і при збільшенні концентрації добавки спостерігається зниження міцності. На третю добу бачимо такий же ефект: при збільшенні кількості добавки міцність падає. При концентрації добавки 0,05 мас. % міцність цементу підвищується порівняно з контрольним зразком, при концентрації 0,10-0,15 мас. % такого ефекту не спостерігається. На 28 добу тверднення міцність цементу зростає на 20-35 % незалежно від концентрації добавки.

Рівномірний приріст міцності спостерігається у цементу з добавкою ДЕТА у кількості 0,05 мас. %, тому вважаємо її за оптимальну. Приріст міцності цементу з оптимальною кількістю добавки у першу добу тверднення становить 0 %, на третю – 11 %, а на 28 добу приріст міцності становить 35 % порівняно з контрольним зразком. Що стосується цементу з 0,15 мас. % ДЕТА, то такий ефект можливий через наявність екрануючого шару, який перешкоджає доступу води.

Результати дослідження міцності цементу з добавкою ЕДПА показані на рис. 3.5.

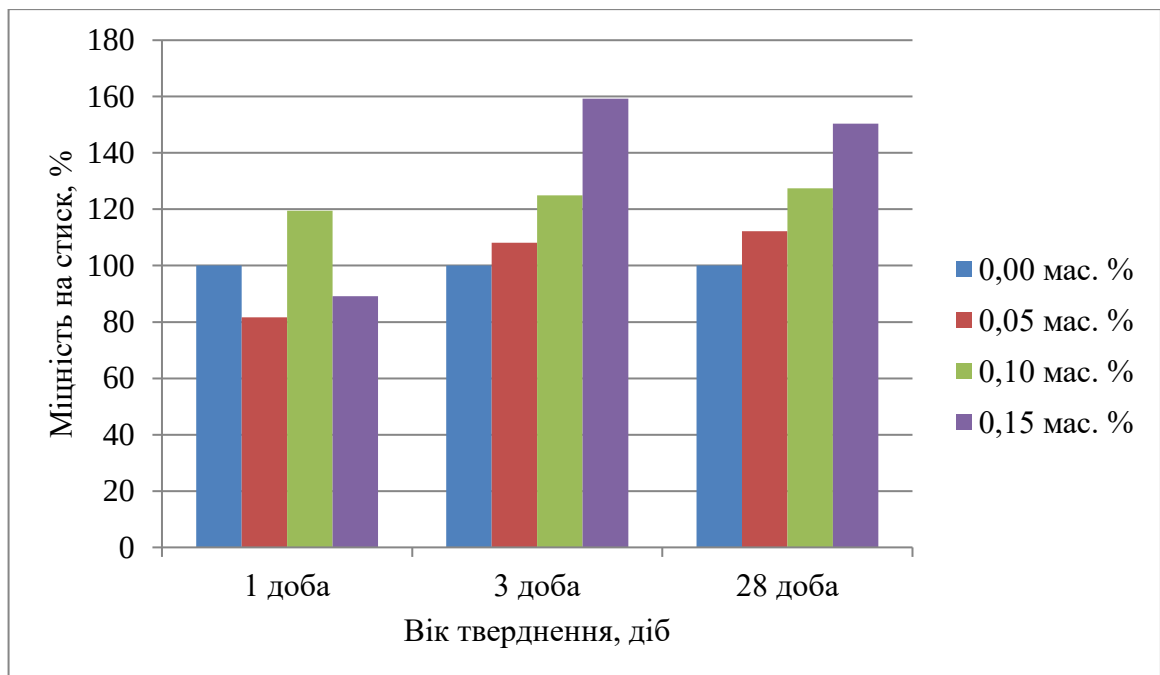


Рисунок 3.5 – Залежність міцності на стиск цементу від вмісту добавки ЕДПА

Використання добавки ЕДПА у складі цементу сприяє підвищенню міцності, особливо на 3 та 28 добу тверднення.

Приріст міцності цементу з добавкою у першу добу тверднення носить екстремальний характер: міцність цементу з 0,05 та 0,15 мас. % приблизно однакова, приріст міцності з 0,10 мас. % становить 20 %. На третю добу тверднення спостерігається чітка залежність, а саме при збільшенні кількості добавки ЕДПА міцність зростає в середньому на 8-59 %. На 28 добу спостерігається аналогічна залежність: збільшення концентрації добавки сприяє підвищенню міцності на 12-50 % порівняно з контрольним зразком.

До вибору оптимальної концентрації ЕДПА можна підійти з двох боків. По-перше, концентрація добавки 0,10 мас. % однаково підвищує міцність у всі терміни тверднення – приблизно на 20 %. По-друге, цемент з 0,15 мас. % добавки характеризується низькою міцністю у першу добу тверднення, але на третю добу приріст міцності становить 59 %, а на 28 добу – 50 % порівняно з контрольним зразком.

Результати дослідження міцності цементу з добавкою ТБАБ показані на рис. 3.6.

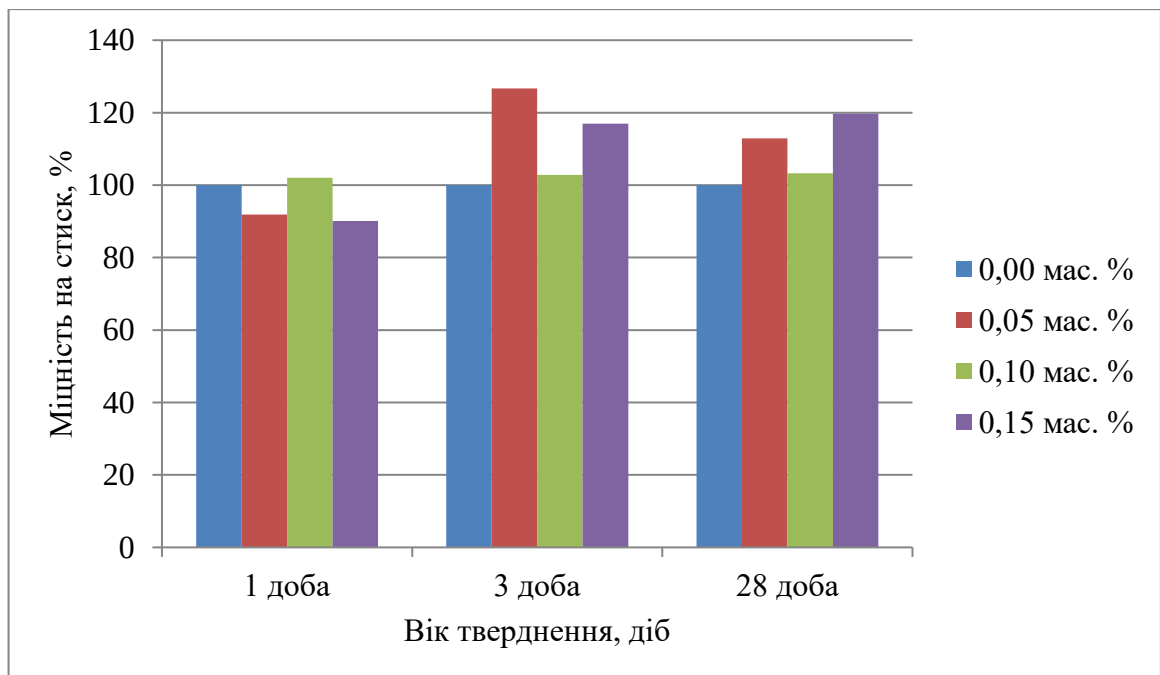


Рисунок 3.6 – Залежність міцності на стиск цементу від вмісту добавки ТБАБ

Цемент з добавкою ТБАБ подібно до вищеназваних добавок сприяє підвищенню міцності на 3 та 28 добу. Приріст міцності в усі терміни тверднення носить екстремальний характер. У першу добу тверднення міцність цементу з 0,05 та 0,15 мас. % приблизно однакова і нижча за міцність контрольного зразку на 9-10 %. Приріст міцності цементу з 0,10 мас. % добавки на 2 % вище контрольного. На третю добу тверднення міцність цементу з добавкою ТБАБ зростає, особливо при концентрації 0,05 та 0,15 мас. %. На 28 добу спостерігається аналогічна залежність: приріст міцності виражений у цементі з 0,05 та 0,15 мас. % добавки, цемент з 0,10 мас. % добавки має невеликий приріст у міцності порівняно з контрольним зразком.

Отже, оптимальною для ТБАБ обрана концентрація 0,05 мас. %. Приріст міцності цементу з оптимальною кількістю добавки у першу добу тверднення становить 0 %, на третю – 23 %, а на 28 добу приріст міцності становить 16 % порівняно з контрольним зразком.

Цемент з 0,10 мас. % добавки ТБАБ характеризується міцністю, подібною до контрольного зразку на всіх етапах тверднення.

Результати дослідження міцності цементу з добавкою ТЕА-2 показані на рис. 3.7.

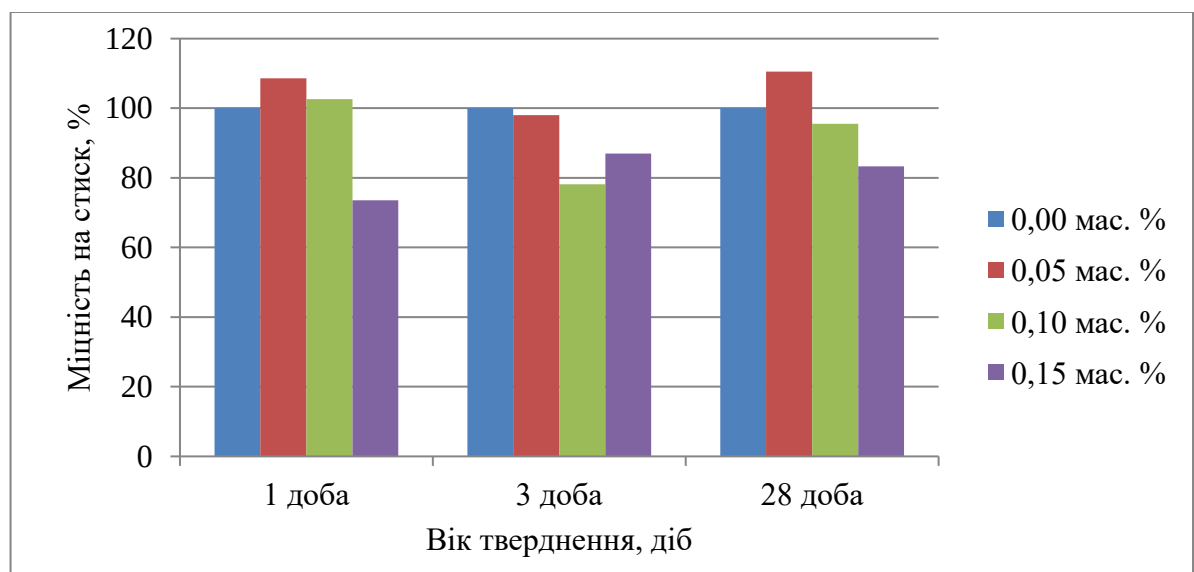


Рисунок 3.7 – Залежність міцності на стиск цементу від вмісту добавки ТЕА-2

Використання добавки ТЕА-2 в цементі призводить до незначного підвищення міцності. У першу добу тверднення спостерігається залежність, а саме при підвищенні концентрації добавки міцність зменшується, приріст міцності цементу з 0,05 мас. % добавки становить 8 %, цементу з 0,10 мас. % добавки – 2 %, а цементу з 0,15 мас. % добавки – 0 %. На третю добу тверднення залежність міцності від концентрації добавки носить екстремальний характер, але міцність усіх зразків цементу з добавкою нижча за міцність контрольного зразку. На 28 добу тверднення також можна побачити залежність, а саме при збільшенні кількості добавки міцність зменшується. Добавка ТЕА-2 при концентрації 0,10-0,15 мас. % гальмує тверднення цементу в ранні терміни, однак при концентрації 0,05 мас. % прискорює їх та підвищує 28-добову міцність на 10 %.

Виходячи з отриманих даних, оптимальною концентрацією ТЕА-2 обрано 0,05 мас. %.

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що переважна більшість добавок на основі амінів позитивно впливає на характеристики міцності отриманих цементів. Графік залежності міцності цементу від оптимальних концентрацій добавок у першу добу тверднення наведений на рис. 3.8.

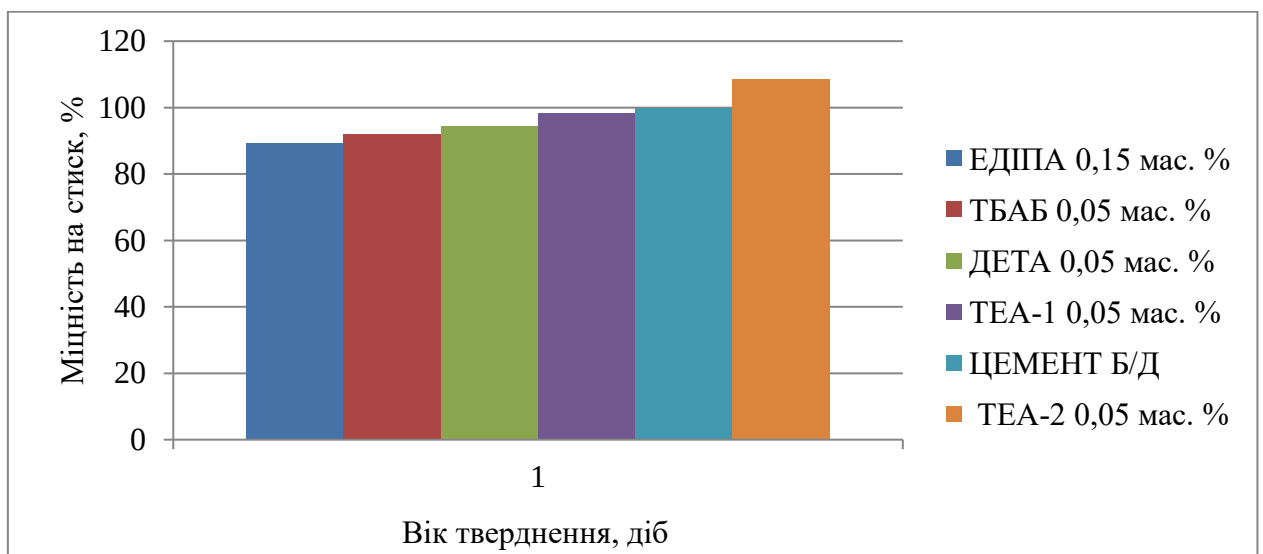


Рисунок 3.8 – Залежність міцності цементу від оптимальних концентрацій добавок у першу добу тверднення

У ряду збільшення ефективності набору міцності у першу добу тверднення добавки можна розмістити наступним чином: ЕДПА (0,15 мас. %) – ТБАБ (0,05 мас. %) – ДЕТА (0,05 мас. %) – ТЕА-1 (0,05 мас. %) – цемент б/д – ТЕА-2 (0,05 мас. %)

Графік залежності міцності цементу від оптимальних концентрацій добавок на третю добу тверднення показаний на рис. 3.9.

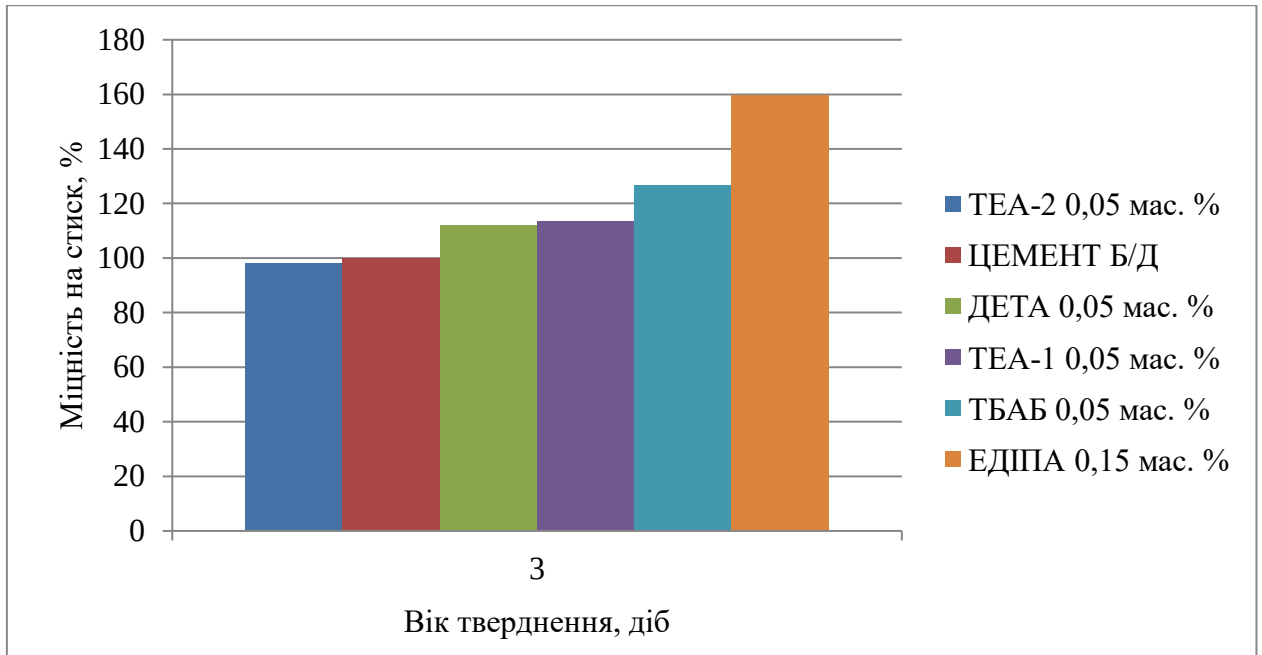


Рисунок 3.9 – Залежність міцності цементу від оптимальних концентрацій добавок на третю добу тверднення

У ряду збільшення ефективності набору міцності на третю добу тверднення добавки можна розмістити наступним чином: ТЕА-2 (0,05 мас. %) – цемент б/д – ДЕТА (0,05 мас. %) – ТЕА-1 (0,05 мас. %) – ТБАБ (0,05 мас. %) – ЕДПА (0,15 мас. %).

Графік залежності міцності цементу від оптимальних концентрацій добавок на 28 добу тверднення показаний на рис. 3.10.

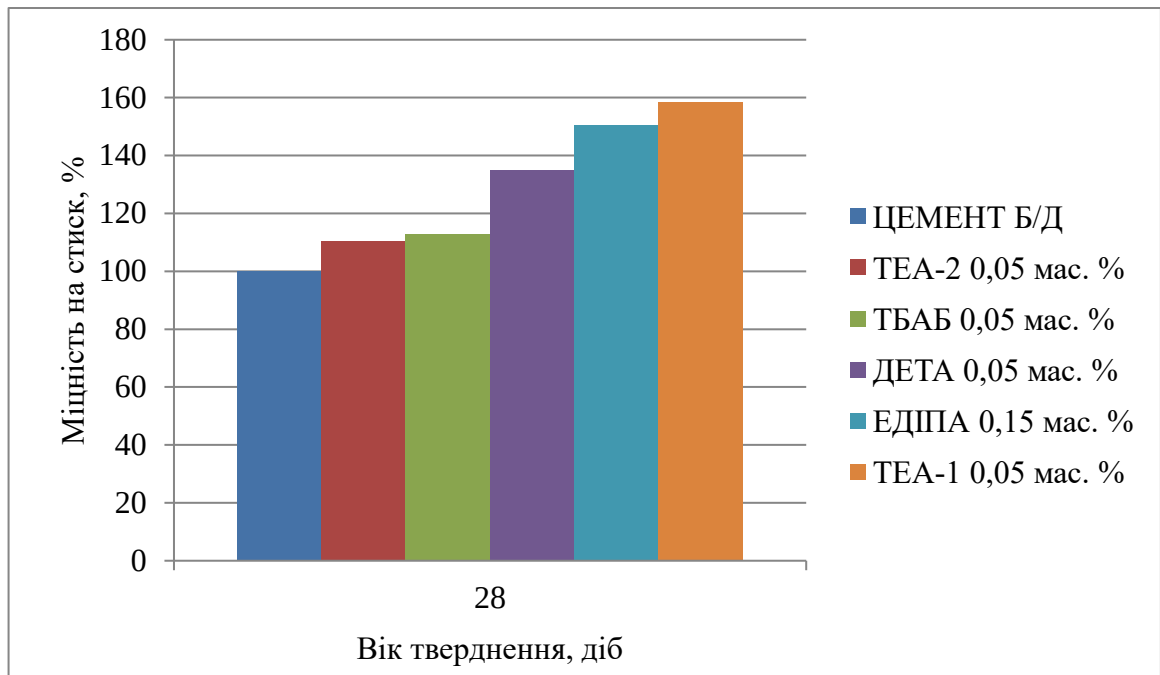


Рисунок 3.10 – Залежність міцності цементу від оптимальних концентрацій добавок на 28 добу тверднення

У ряду збільшення ефективності набору міцності на третю добу тверднення добавки можна розмістити наступним чином: цемент б/д - ТЕА-2 (0,05 мас. %) – ТБАБ (0,05 мас. %) – ДЕТА (0,05 мас. %) – ЕДПА (0,15 мас. %) – ТЕА-1 (0,05 мас. %).

Значний приріст міцності цементів з добавками амінів спостерігається у віці 28 діб. Міцність цементу залежить від їх мінералогічного складу, тому можна припустити, що введення добавок на основі амінів сприяє прискоренню гідратації беліту, а, отже, росту міцності у пізні терміни тверднення цементу.

Для більш детального вивчення впливу добавок на процеси гідратації необхідне проведення дослідів на різних цементних системах.

3.3 Вплив добавок на сипучість цементів

Сипучість цементу має велике значення при його виробництві. Це пов'язано з тим, що готовий цемент зберігається в бункерах і, по мірі необхідності, пневмотранспортом завантажується до вагонів. В свою чергу, на підприємствах будівельної індустрії вивантаження цементу з вагонів

також відбувається пневмотранспортом, що ставить вимогу до сипучості цементу.

На сипучість цементів впливає багато факторів і один з них – вид добавки, яка використовувалася при помелі цементу.

Було вивчено сипучість отриманих цементів з різними добавками. Результати наведені в табл.3.5.

Таблиця 3.5 – Вплив добавок на сипучість цементу

Цемент з добавкою	Кут природного відкосу, α , °, при концентрації добавки, мас. %			
	0,00	0,05	0,10	0,15
ТЕА-1 (триетиламін)	44	32	33	39
ДЕТА (диетилентриамін)	44	33	37	35
ЕДІПА (етилдіізопропіламін)	44	39	38	38
ТБАБ (тетрабутиламонію бромід)	44	42	39	38
ТЕА-2 (триетаноламін)	44	35	35	35

Цемент без добавок характеризується задовільною сипучістю, відповідно таблиці, наведеній у розділі 2 Введення добавок позитивно впливають на цей показник. Найкращі результати показали наступні добавки: триетиламін, триетаноламін. Оптимальною концентрацією для ТЕА-1 є 0,05 мас. %, для ДЕТА – 0,05 мас. %, для ЕДІПА – 0,10-0,15 мас. %, для ТБАБ – 0,15 мас. % та для ТЕА-2 – 0,05,-0,15 мас. %. Загалом, введення оптимальних концентрацій добавок покращує ступінь сипучості цементу на 14-28 %. Аналізуючи будову молекул добавок можна зробити висновок, що позитивно впливають добавки з симетричною будовою молекули (ТЕА-1). З появою однієї або декількох функціональних груп сипучість дещо погіршується. Найгірше на сипучість вплинули добавки ЕДІПА та ТБАБ, так як їх молекули не симетричні.

3.4 Гідрофобні властивості цементів з добавками на основі амінів

Гідрофобні властивості цементів з добавками на основі амінів оцінювалися за рядом методик, наведених у розділі 2.

За результатами методики розподілення наважки цементу на поверхні води встановлено, що цемент без добавки та цементи з добавками амінів плівки на поверхні води не утворюють, тому згідно даної методики їх неможна віднести до гідрофобних.

Друга методика – проба на гідрофобність, полягає у нанесенні краплі води на поверхню цементу.

Результати дослідження показали, що цементи, оброблені амінами не є гідрофобними, тобто краплина води миттєво поглинається порошками, як у випадку необробленого цементу.

Процес змочування порошкоподібного матеріалу відбувається в результаті складної взаємодії молекул на межі твердої, рідкої і газоподібної фаз і призводить до утворення на поверхні частинок тонкої рідинної плівки, з якої волога проникає в частинки. Змочування порошку завжди супроводжується зменшенням поверхневої енергії частинок. Чим більше знижується поверхнева енергія частинок, тим повніше і краще змочуються порошки.

Для матеріалів, з кутом змочування менше 90° , виміряти його прямими методами складно, тому для цементів з добавками амінів була використана методика розрахунку крайового кута змочування за результатами вимірювання капілярного підняття. Результати наведені у таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 - Водовідштовхувальні властивості цементу

Цемент з добавкою	Крайовий кут змочування, Θ , °, при концентрації добавки, мас. %			
	0,00	0,05	0,10	0,15
ТЕА-1 (триетиламін)	12	15	17	15
ДЕТА (диетилентриамін)	12	16	13	13
ЕДПА (етилдіізопропіламін)	12	15	16	18
ТБАБ (тетрабутиламонію бромід)	12	22	16	17
ТЕА-2 (триетаноламін)	12	11	13	14

Що стосується цементів з добавками амінів, то жоден з них не є гідрофобним, а жодна з добавок – гідрофобізуючою. Однак, порівнюючи крайові кути змочування для добавок на основі амінів та звичайного цементу, можна зробити висновок, що усі добавки в різній мірі покращують водовідштовхувальні властивості цементів. Найкращі водовідштовхувальні властивості виявилися у тетрабутиламоній бромиду (ТБАБ) при концентрації 0,15 мас. %. Менш ефективними виявилися триетиламін (ТЕА-1), етилдіізопропіламін (ЕДПА) та диетилентриамін (ДЕТА) при концентрації 0,05 мас. %. Найменш ефективними з точки зору збільшення крайового кута змочування виявилися триетаноламін (ТЕА-2) та диетилентриамін (ДЕТА) при концентрації у межах 0,10-0,15 мас. %.

3.5 Гігроскопічність цементів з добавками на основі амінів

Оскільки добавки вводяться на стадії помелу цементу, доцільно дослідити їх вплив на гігроскопічність, а, отже, на тривалість зберігання цементу. цей показник оцінювався за ізотермами сорбції вологи.

Для того щоб оцінити гігроскопічність цементів, оброблених амінами, в якості еталону був обраний цемент, оброблений олеїною кислотою. Олеїнова кислота здавна відома як ефективний гідрофобізатор. Навіть у малих кількостях вона здатна переводити цемент до розряду гідрофобних.

Методика по визначенню кінетики сорбції води з повітря не вказує на наявність гідрофобних (водовідштовхувальних) властивостей, а показує наскільки зменшується гігроскопічність цементу.

На рисунку 3.11 наведений графік ізотерми сорбції води цементу, обробленого олеїною кислотою.

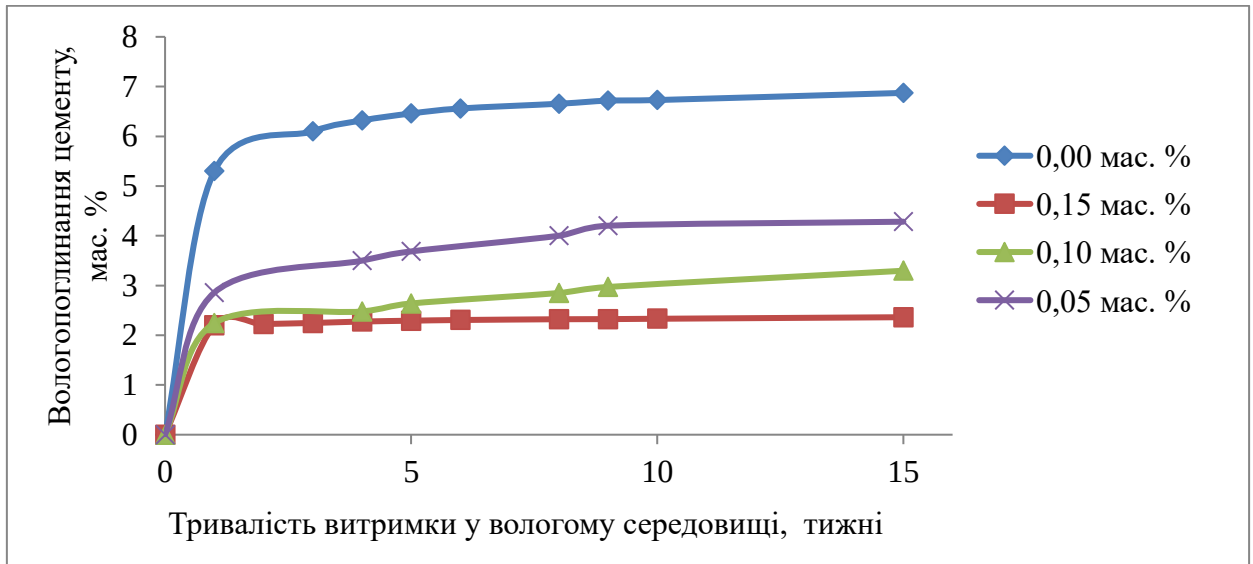


Рисунок 3.11 – Ізотерма сорбції води цементу з олеїною кислотою

З графіку видно, що зі збільшенням концентрації олеїнової кислоти, зменшується вологопоглинання цементу. Спостерігається значна різниця в гігроскопічності між цементом та цементом з 0,05 мас. % кислоти, при чому різниця між цementsами з різним вмістом кислоти невелика. Дослід показав, що олеїнова кислота при концентрації в межах 0,05 – 0,15 мас. % сприяла зменшенню водопоглинання в 2 – 3 рази. Оптимальною концентрацією олеїнової кислоти є 0,15 мас. %.

На рис. 3.12 зображено графік ізотерми сорбції води цементу з добавкою триетиламіну.

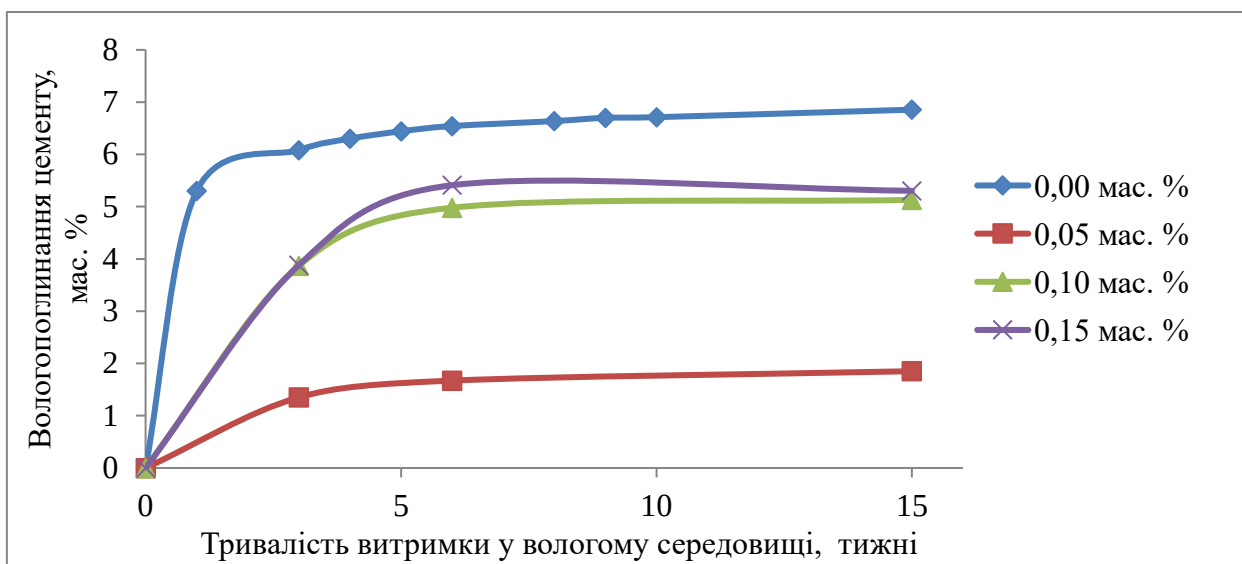


Рисунок 3.12 – Ізотерма сорбції води цементу з триетиламіном

Графік 3.12 показує, що по мірі збільшення концентрації триетиламіну вологопоглинання цементу також збільшується. Різниця в гігроскопічності між цементом та цементом з концентрацією 0,10 та 0,15 мас. % добавки незначна. Помітне зменшення вологопоглинання спостерігається при введенні 0,05 мас. % триетиламіну, тому така кількість добавки є оптимальною.

На рис. 3.13 зображено графік ізотерми сорбції води цементу з добавкою диетилентриаміну.

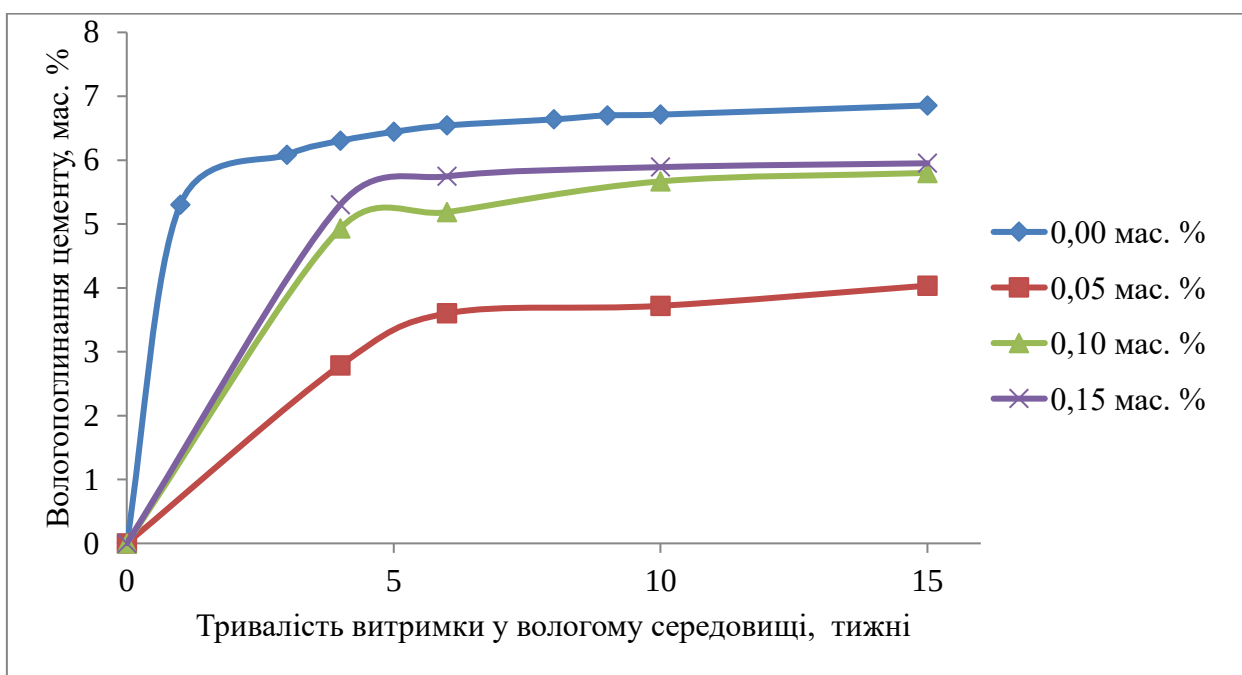


Рисунок 3.13 – Ізотерма сорбції води цементу з диетилентриаміном

У випадку цементу з добавкою диетилентриаміну можна побачити чітку залежність: при збільшенні концентрації добавки вологопоглинання цементу збільшується (рис. 3.13). Введення 0,05 мас. % диетилентриаміну зменшує вологопоглинання цементу у 1,5-2 рази.

На графіку 3.14 зображено ізотерми сорбції води цементу з добавкою етилдіізопропіламіну.

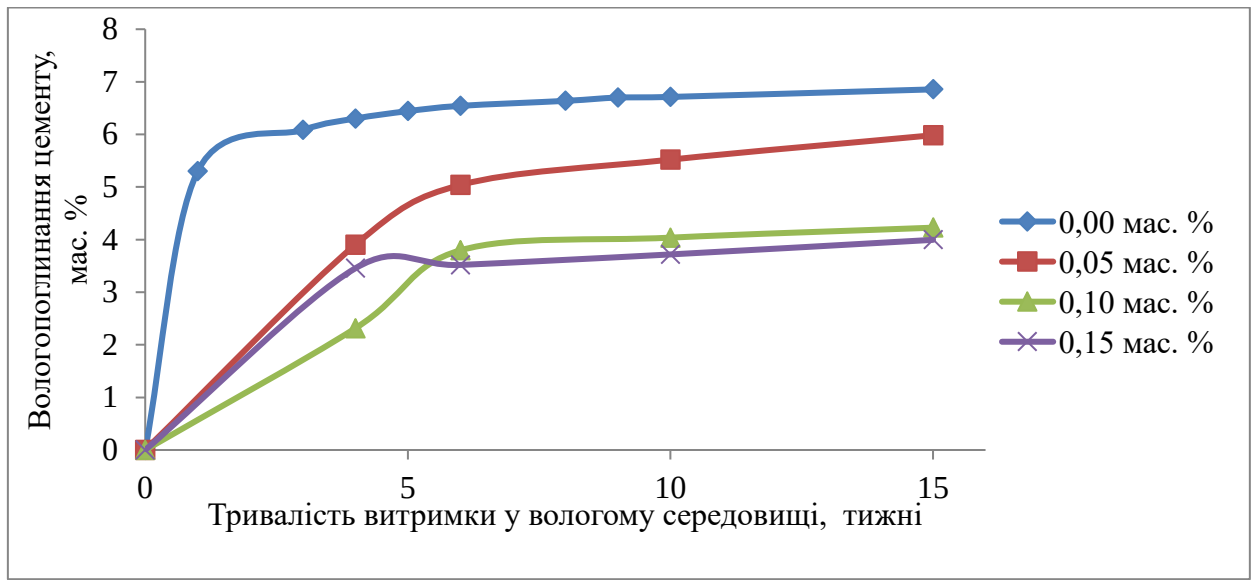


Рисунок 3.14 – Ізотерма сорбції води цементу з етилдіізопропіламіном

З графіку видно, що гігроскопічність цементу знижується при збільшенні концентрації добавки. Причому цемент з концентрацією добавки 0,10 та 0,15 мас. % знижує вологопоглинання приблизно однаково – у 1,5-2 рази. Що стосується цементу з концентрацією 0,05 мас. % добавки, то вологопоглинання зменшується, але незначно. Оптимальною кількістю ЕДПА є 0,10-0,15 мас. %.

Вологопоглинання цементу з добавкою триетаноламіну показано на рис. 3.15.

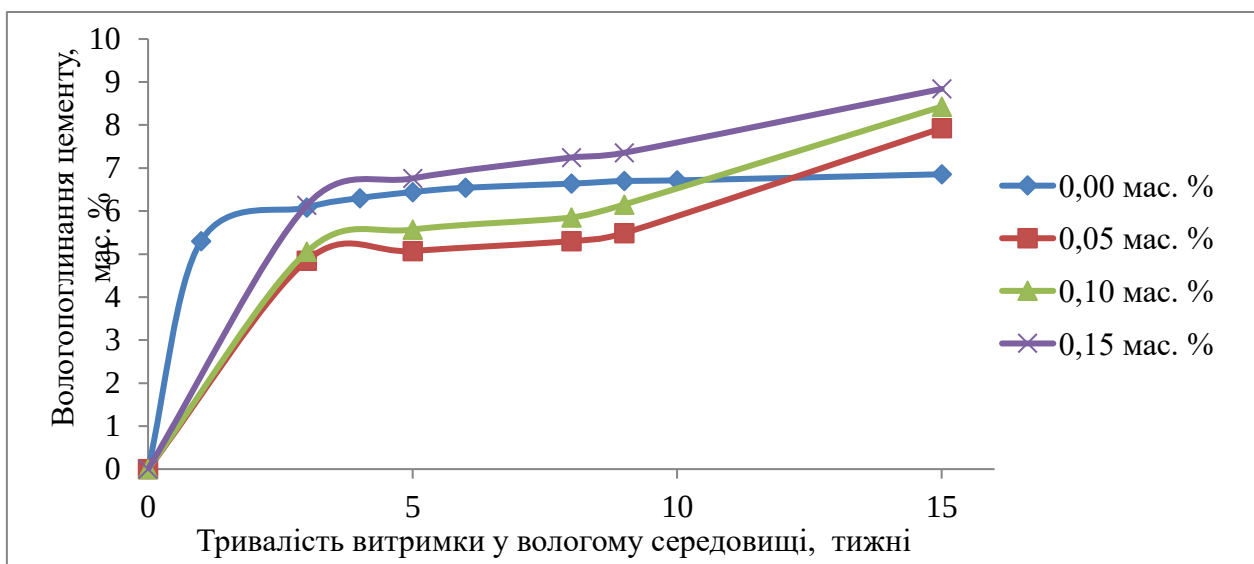


Рисунок 3.15 – Ізотерма сорбції води цементу з триетаноламіном

Спостерігається чітка залежність: при збільшенні концентрації добавки ТЕА-2 вологопоглинання цементу збільшується. Порівнюючи цемент та цемент з 0,05-0,15 мас. % триетаноламіну можна зробити висновок, що гігроскопічність цементу з добавкою вища. Також слід звернути увагу на те, що приріст маси до десятого тижня відбувається повільно, а після – різко зростає.

Залежність вологопоглинання цементу з добавкою ТБАБ показана на рис. 3.16.

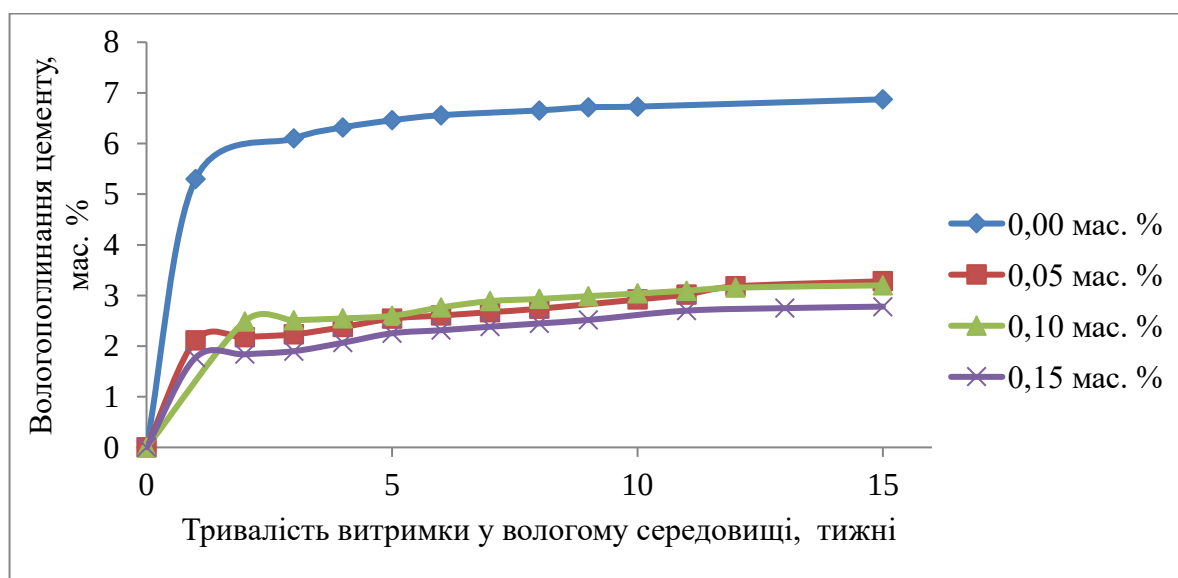


Рисунок 3.16 – Ізотерма сорбції води цементу з тетрабутиламоній бромідом

Аналізуючи рис. 3.16 можна зробити висновок, що наявність добавки тетрабутиламоній броміду в цементі значно знижує його вологопоглинання. Введення 0,05-0,15 мас. % добавки в однаковій мірі знижують вологопоглинання цементу приблизно у 2-3 рази, тому оптимальною можна обрати концентрацію 0,05-0,15 мас. %.

Методика дослідження вологопоглинання дозволяє порівняти ефективність добавок та визначити оптимальні концентрації кожної з них. При цьому порядок виконання даної методики найкраще відображає умови зберігання цементів на практиці.

За даними кінетики сорбції води цементів з добавками на основі амінів можна зробити висновок, що використані в роботі добавки різною мірою сприяють зменшенню вологопоглинання цементу.

Серед усіх добавок особливо слід звернути увагу на тетрабутиламоній бромід. Цемент з такою добавкою повільно поглинає воду. Низькою гігроскопічністю характеризується також цемент з триетиламіном у кількості 0,05 мас. %. Варто зауважити, що наявність ОН- групи погіршує гігроскопічність цементу.

Варто зауважити, що на величину гігроскопічності цементу може сильно впливати їх питома поверхня. Оскільки дисперсність цементів з добавками суттєво збільшується, це може внести значну похибку в оцінку показника вологопоглинання.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. При дослідженні впливу органічних добавок на основі амінів на помел цементу було виявлено, що усі добавки інтенсифікують процес помелу. Введення оптимальних концентрацій добавок амінів зменшує залишок на ситі на 17-91 %. Виявлено, що найефективнішими серед них є ТЕА-2 та ДЕТА, що пояснюється наявністю в їх складі гідроксильної та аміногрупи відповідно. Найвищий показник питомої поверхні виявився у цементу з добавкою ТЕА-2, так як добавка містить ОН- групу. Інші добавки показали проміжний результат. Отже, можна зробити висновок, що добавки на основі амінів, які не мають бокових груп незначно впливають на величину питомої поверхні. Загалом, введення добавок в їх оптимальних концентраціях сприяє збільшенню питомої поверхні максимум на 22 %.

2. Дослідження впливу амінів на фізико-хімічні властивості цементу, а саме на процес гідратації показало, що добавки прискорюють тужавлення та тверднення цементу, а також підвищують міцність, особливо у пізні терміни. Введення оптимальних концентрацій добавок амінів у першу добу тверднення сприяє підвищенню міцності максимум на 8 % (ТЕА-2), на третю добу міцність зростає максимум на 59 % (ЕДПА), на 28 добу – максимум на 60 % (ТЕА-1), порівняно з контрольним зразком. Виявлено, що третинні аміни здатні прискорювати міцність у першу добу тверднення. Наявність бокових груп суттєвого впливу не мають. Загалом, можна сказати, що введення амінів в оптимальній кількості сприяє наростанню міцності в усі терміни тверднення.

3. Виявлено, що добавки, які були використані в роботі покращують сипучість цементу. Загалом, введення оптимальних концентрацій добавок покращує ступінь сипучості цементу на 14-28 %.

4. Результати досліджень гідрофобних властивостей добавок на основі амінів дали негативний ефект. За методиками визначення гідрофобності жоден цемент не виявився гідрофобним, а жодна добавка –

гідрофобізуючою. За результатами вимірювання крайового кута змочування можна зробити висновок, що добавки дещо покращують водовідштовхувальні властивості. Введення 0,05 мас. % ТБАБ сприяло найбільшому зростанню кута змочування - на 83 % порівняно із звичайним цементом. Введення інших добавок дало проміжний результат: кут змочування зростає на 33-50 %. Найгірший результат виявився у цементу з додаванням ТЕА-2. Отже, можна сказати, що добавки, які містять у своєму складі гідроксильну групу мають погані водовідштовхувальні властивості.

5. Дослідження гігроскопічності цементу з добавками амінів показало, що усі вони у тій чи іншій мірі знижують гігроскопічність цементу. Виключення складає тільки триетаноламін. Це пояснюється наявністю ОН-групи, яка здатна натягувати на себе воду. Аналізуючи гігроскопічність цементів, найкращі результати виявилися у цементу з добавкою ТБАБ у кількості 0,05-0,15 мас. %. Низьку гігроскопічність також показав цемент з добавкою ТЕА-1 у кількості 0,05 мас. %. Отже, можна припустити, що наявність бокових груп в молекулі добавки знижують гігроскопічність цементу.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі досліджено вплив добавок на основі амінів на дисперсність, сипучість, гідрофобність, гігроскопічність та фізико-механічні характеристики отриманих цементів.

1. Основними ефектами дії добавок на основі амінів на цемент є інтенсифікація процесу помелу, прискорення тужавлення та збільшення міцності, додатковими - покращення сипучості.

2. Проба на гідрофобність показала негативний результат для усіх цементів, модифікованих амінами, тобто, жоден цемент не виявився гідрофобним, а жодна добавка - гідрофобізуючою. Але, слід відмітити, що майже усі досліджувані добавки, взяті в оптимальних концентраціях покращують водовідштовхувальні властивості цементу на 33-83 %.

3. У разі застосування при помелі цементу оптимальна кількість ТЕА-1 дорівнює 0,15 мас. %. При цьому досягається зменшення залишку на ситі на 17 % та збільшення питомої поверхні на 6 %. Для покращення фізико-механічних властивостей оптимальна концентрація добавки лежить в межах 0,05-0,10 мас. %. При цьому досягається прискорення тужавлення цементу, прискорення тверднення в усі терміни на 16-58 %. Також цемент з 0,05 мас. % ТЕА-1 має у 3 рази нижчу гігроскопічність, ніж звичайний цемент. Введення оптимальної кількості ТЕА-1 покращує сипучість цементу на 27 %.

4. Оптимальна концентрація ДЕТА знаходиться в межах 0,05 мас. %. При цьому спостерігається зменшення залишку на ситі на 91 %, збільшення питомої поверхні на 6 %. Також введення добавки сприяє прискоренню тужавлення та збільшення міцності в усі терміни на 0-35 %. Додатковим ефектом добавки є покращення сипучості на 25 %.

5. Ефективна кількість добавки ЕДПА лежить в межах 0,10-0,15 мас. %. В такому випадку можна досягти зменшення залишку на ситі на

45 % та збільшенню питомої поверхні на 6 %. Основним ефектом добавки є прискорення тужавлення та збільшення міцності в усі терміни на 20-60 %.

6. Оптимальна концентрація ТБАБ для інтенсифікації помелу та покращення фізико-механічних властивостей лежить в межах 0,15 мас. %. Залишок на ситі зменшується на 68 % у порівнянні зі звичайним цементом, а питома поверхня цементу збільшується на 6 %. Також прискорюється тужавлення, приріст міцності в усі терміни тверднення становить 0-20 %. Добавка ТБАБ значно зменшує гігроскопічність цементу у 2-3 рази при концентрації 0,05-0,15 мас. %.

7. Ефективна кількість добавки ТЕА-2 лежить в межах 0,05 мас. %. При цьому досягається зменшення залишку на ситі на 81 % та збільшення питомої поверхні на 22 %. Відбувається також прискорення тужавлення. Приріст міцності в усі терміни тверднення становить 8-10 %, порівняно з контрольним цементом. Додатковим ефектом є покращення сипучості цементу на 21 %. Із недоліків - висока гігроскопічність та низька водовідштовхувальна здатність.

8. Виявлено, що на ефективність добавок на основі амінів впливають особливості: вид аміну (первинний, вторинний або третинний); кількість функціональних груп у молекулі; наявність або відсутність гідроксильної групи та симетричність молекули.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. ДСТУ Б В.2.7-171:2008 (EN 934-2:2001, NEQ) «Будівельні матеріали. Добавки до бетонів та будівельних розчинів. Загальні технічні умови».
2. EN 934-2 – 2001, ASTM C494 / C494M – 11 Standart Specification for Chemical Admixtures for Concrete. – Р.10 «Добавки к бетону, строительному и цементному растворам. Часть 2. Добавки к бетону – Определения, требования, соответствие, маркировка и этикирование».
3. ДСТУ Б В.2.7-274:2011 (ГОСТ 24840-91, MOD) «Добавки для цементів. Класифікація».
4. Ратинов В.Б. Добавки в бетон. / Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. – М.: Стройиздат, 1973. – 207 с.
5. Вавржин В. Химические добавки в строительстве / Вавржин В. Крчный Ф. – П.: 1964. – 397 с.
6. ASTM C494 / C494M – 11 «Standart Specification for Chemical Admixtures for Concrete». –Р.10
7. DIN EN 934-2-2009. «Добавки для бетона, раствора и нагнетаемого раствора – Часть 2: Добавки для бетона: определения, требования, соответствие, маркировка и этикирование».
8. Карибаев К.К. Поверхностно-активные вещества в производстве вяжущих материалов / К.К. Карибаев. – Алма-Ата: Изд-во «Наука» Казахской ССР. – 1980. – 336 с.
9. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. / Батраков В.Г. – М.: Стройиздат, 1998. – 768 с.
10. Хигерович М.И. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цемента, растворов и бетонов / Хигерович М.И., Байер В.Е. – М.: Стройиздат. – 1979. – 203 с.

11. Рояк С.М. Специальные цементы: Учеб. пособие для вузов / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат. – 2003. – 279 с.
12. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение / А.А. Абрамзон. – Л: «Химия». – 1975. – 248 с.
13. Пащенко А.А. Вяжущие материалы / Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. – Киев: «Вища школа», 1975. – 444 с.
14. Ребиндер П.А. Вяжущие вещества с поверхностно-активными добавками / Ребиндер П.А. – М: Промстройиздат. – 1953. – 247 с.
15. Баженов Ю.М. «Технология бетона» / Баженов Ю.М.; - М.: АСВ, 2002. – 500 с.
16. Шахова Л.Д. Классификации строительных добавок при помоле цемента / Шахова Л.Д., Черкасов Р.А., Березина Н.М., Манелюк Д.Б., // Фундаментальные исследования. – 2014. - № 12.
17. Fleysher A.U. The influence of surfactants on the physical-chemical properties of cement [online resource] / A.U. Fleysher, V.V. Tokarchuk, V.A. Sviderskiy // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 71. – Access mode: <http://iopscience.iop.org/1757-899X/71/1/012021;jsessionid=B2A8B432AD9B1E202A866071ECB32AC8.c5>.
18. Флейшер Г. Ю. Багатофункціональні азотовмісні хімічні добавки для цементів з продуктів переробки комунальних відходів: дис. ...канд. тех. наук: 05.17.11 / Флейшер Ганна Юріївна. – К., 2016. – 213 с.
19. Соловьев В.И. Бетоны с гидрофобизирующими добавками / Соловьев В.И. – Алма-Ата: Наука, 1990. – 112 с.
20. Бутт Ю. М., «Технология цемента и других дисперсных материалов» / Бутт Ю. М. – Москва, Стройиздат, 1976. – 406 с.
21. Холин В.Г., «Справочник по производству цемента» / Холин В.Г.; - М.: 1961, - 256 с.
22. ДСТУ Б В.2.7-91-99 «Будівельні матеріали. В'яжучі мінеральні. Класифікація»

23. Ключко Б.Г. Обеспечение стойкости бетона в условиях агрессивной среды / Ключко Б.Г., Бычков С.А., Момот В.А. // Вісн. Дніпропетр. нац. ун-ту залізн. трансп. ім. акад. В. Лазаряна. — Дніпропетровськ, 2004. — Вип. 4. — С. 188—191.

24. Хигерович М.И. Гидрофобный цемент и гидрофобно-пластифицирующие добавки / М.И. Хигерович. — М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1957. — 20 с.

25. Гречухін В. А. Улучшение свойств бетона на основе применения новой добавки / Гречухін В. А. // Журнал Наука и техника. — 2013. — с. 65

26. Калашников В.И. Высокоэффективная гидрофобная порошкообразная добавка «ПРИМ-1» для композиционных материалов на основе продуктов реакции мазута и негашеной извести / Калашников В.И., Тараканов О.В., Мороз М.Н. // Инженерно-строительный журнал. — 2010. - № 3. — с. 264.

27. Даулетбаева С. Ш. Влияние парафиновых дисперсий на свойства цементного камня / Даулетбаева С. Ш., Давидович В. А., Махин Д. Ю. // Успехи в химии и химической технологии. — 2009. — Т. 23. — №. 7 (100).

28. Дебелова Н.Н. Гидрофобизатор на основе окисленного атактического полипропилена / Н.Н. Дебелова, Н.П. Горленко, В.П. Нехорошев, Ю.С. Саркисов, Е.Н. Завьялова, П.Б. Завьялов // Известия Томского политехнического университета. — 2013. — Т. 322. - № 3.

29. Мисников О. С. Гидрофобизация минеральных дисперсных материалов добавками на основе торфа / Мисников О. С., Тимофеев А. Е., Черткова Е. Ю. // Труды Инсторфа. — 2010. — №. 2.

30. Ніконець І.І, Добрянський І.М. Дія гідрофобних домішок на цемент та його складові / Ніконець І.І, Добрянський І.М. // Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка. — 2015. — с. 148.

31. Пат. 66787 України МПК⁵¹ C08B 83/04. Гідрофобізуюча акрилсилансилоксанова композиція «Дельфін-С / Є.С. Костюкевич, В.Л. Зайченко. — Номер заявки: u2011 13523; заявл. 16.11.2011; опубл. 10.01.2012.

32. Пат. 97279 України, МПК⁷ C04B 24/12. Добавка-суперпластифікатор для бетону, цементу та будівельних розчинів / В.А. Свідерський, В.В. Токарчук, О.І. Василькевич, Г.Ю. Флейшер. – Номер заявки: u2014 08910; заявл. 07.08.2014; опубл. 10.03.2015.

33. Пименов А.И. Физико-механические свойства цементных композитов, модифицированных нанодобавкой / А. И. Пименов, Р. А. Ибрагимов, В. С. Изотов // Вестник Бурятского государственного университета. – 2012. – № 3.

34. Косинов В.И. Регулирование свойств цемента модифицированной гидрофобизирующей добавкой : автореф. дис.. на ст. канд. техн. наук / Косинов В.И. – Москва, 2010.

35. Дебелова Н.Н., Гидрофобизатор на основе окисленного атактического поли пропилена / Н.Н. Дебелова, Н.П. Горленко, В.П. Нехорошев, Ю.С. Саркисов, Е.Н. Завьялова, П.Б. Завьялов // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. № 3

36. Калашников В.И., Гидрофобизированные сухие смеси для строительных растворов со стеаратами металлов / В.И. Калашников, К.Н. Махамбетова, М.Н. Мороз // Научный Вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Строительство и архитектура. – 2008. - № 2.

37. Воронков М.Г. Водоотталкивающие покрытия в строительстве / Воронков М.Г., Шорохов Н.В., - М.: 1963. – 253 с.

38. Давидсон А.Г., «Водонепроницаемый бетон» / Давидсон А.Г.; - М: 1965. – 307 с.

39. Способы гидрофобизации строительных материалов [электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.theconcreteportal.com/compat.html>.

40. ДСТУ EN 196-6:2007 «Методи випробування цементу. Визначення тонкості помелу», (EN 196-6:1989, IDT)

41. Королев Д.В. Определение дисперсного состава порошков микроскопическим методом: Методические указания к лабораторной работе / Д.В. Королев, В.Н. Наумов, К.А. Суворов. – Санкт-Петербург: ГОУ ВПО СПбГТИ(ТУ). – 2005. – 41 с.

42. Токарчук В.В. Оцінка гідрофобних властивостей методом визначення змочуваності / Токарчук В. В., Пригожа Г. В., Флейшер Г. Ю. // «Inovative solutions in modern science» - 2016 - № 4 (4)

43. ДСТУ Б.В.2.7-46:2010 «Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови».

44. Ружинский С.В. Специальные цементы / Ружинский С.В. // Популярное бетоноведение. – 2004 - № 2.

45. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Бутт Ю.М., Тимашев В.В. – Москва: Высшая школа, 1973. – 504 с.