

2. Защита железобетонных изделий петролатумом / Чернявский В.Л., Савенков В.В., Заславский И.Н. и др. - К.: Будівельник, 1980. - 64 с.
3. Гоц В.И. Бетони і будівельні розчини: Підручник. -К.: ТОВ УВПК "ЕкосОб", К.: КНУБА, 2003. - 472 с.
4. ДБН В.2.6-22-2001 "Конструкции зданий и сооружений. Устройство покрытий с применением сухих строительных смесей". - К.: Госстрой Украины, 2001. - 52 с.
5. Справочник по химии цемента / Бутт Ю.М., Волконский Б.В., Егоров Г.Б. и др. Под ред. Б.В.Волконского и Л.Г.Судакаса. - Л.: Стройиздат, Ленинг.отд-ние, 1980.-224 с.
6. Сухие строительные смеси: Справочное пособие / Е.К. Карапузов, Г. Лутц, Х. Герольд и др. - К.: Техника, 2000. - 226 с.
7. Шейкин А.Е. Строительные материалы: Учебник для вузов. - М.: Стройиздат, 1978. - 432 с.
8. Шишкин А.А. Специальные бетоны для усиления строительных конструкций, эксплуатирующихся в условиях действия агрессивных сред: Дис... докт. техн. наук: 05.23.05. – Кривой Рог, 2003. – 326 с.
9. Волков М.И., Борщ И.М., Королев И.В. Дорожно-строительные материалы: Учебник. - М.: «Тринспорт», 1965. - 523 с.

#### УДК 691.32

### МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧНИЙ КЛЕЙ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ

*О.О. Шишкін, докт. техн. наук, проф., В.А. Ковальчук, інженер  
Криворізький технічний університет  
м. Кривий Ріг, Україна*

#### Постановка проблеми

Тривала експлуатація будинків і споруд більшості підприємств України зумовлює необхідність проведення робіт по відновленню їхніх експлуатаційних властивостей. У процесі виконання робіт по ремонту та відновленню експлуатаційних властивостей будівельних конструкцій промислових будинків і споруд виникає потреба відновлення геометричних розмірів існуючих конструкцій. Для цього, частіше усього, проводять укладення додаткового шару бетону. При цьому, повинно бути забезпечено надійне сполучення "старого" бетону конструкції з "новим" бетоном ремонтних елементів.

#### Аналіз останніх досліджень

Спільна робота будівельної конструкції й бетону, який на неї наноситься, забезпечується якістю їхньої контактної зони, що, відповідно до [1-4], характеризуються насамперед суцільністю контакту та його міцністю.

Процеси структуроутворення в контактній зоні між матеріалом будівельної конструкції й бетоном, який на неї наноситься, відрізняються від процесів структуроутворення, що проходять в об'ємі бетону і цементного

тіста. Це положення обумовлюється тим, що в контактній зоні один з елементів цієї системи - поверхня будівельної конструкції, знаходиться у твердому стані. Отже, більшість реакцій взаємодії між матеріалом будівельної конструкції й компонентами бетону, який на неї наноситься, будуть проходити лише на межі їхнього поділу. Ступінь цих взаємодій визначає міцність їхнього контакту (контактного прошарку). Відповідно до [5, 6], міцність контактного прошарку насамперед формується за рахунок адгезії нанесеного бетону до поверхні будівельної конструкції і їхнього механічного зачеплення [1-4,7].

Питанням вивчення впливу механічного зачеплення «нового» і «старого» бетонів на міцність їхнього контакту присвячена достатня кількість робіт провідних учених [1-4,7]. Проблема впливу адгезійної складової на міцність контактного прошарку цих бетонів розглянута в ряді робіт [1-3], проте на сьогоднішній день немає досить повних даних для описання цього впливу, тому в роботі приділена основна увага адгезії бетону посилення до матеріалів будівельних конструкцій.

Відповідно до [4], роботу адгезії може бути описано рівнянням  $W_a = W_1 \cdot n$ , де  $W_1$  - енергія одиничного адгезійного зв'язку;  $n$  - кількість зв'язків. Отже, при одній і тій же величині енергії одиничного адгезійного зв'язку збільшення кількості зв'язків (контактів) призведе до збільшення адгезії. Збільшення ж кількості зв'язків -  $n$  відбувається при адсорбції компонентів цементу - компонента бетону, нанесеного на поверхню конструкції. Вірність цього положення доведена в роботі О. О. Шишкіна [1]. Результати досліджень учених показали, що введення в портландцемент комплексної добавки, що складається із залізовмісної речовини й молекулярно-колоїдної лужної поверхнево-активної речовини (ПАР), за рахунок збільшення ступеня конденсації компонентів цієї системи на поверхні будівельної конструкції, забезпечує високу міцність зчеплення «нового» бетону з матеріалом конструкції. При цьому міцність їхнього контакту залишається достатньо високою і при дії негативних температур.

Аналіз відомих результатів досліджень показав, що найбільш важливу роль у процесі зчеплення "старого" і "нового" бетонів відіграє адсорбція компонентів "нового" бетону на поверхні "старого", а також їхнє адгезійне зчеплення. Питання ж забезпечення надійного адсорбування компонентів "нового" бетону на поверхні "старого", а також високого ступеня їхнього адгезійного зчеплення на цей час вивчено не достатньо, що й викликало проведення відповідних досліджень, результати яких наводяться у даній статті.

Метою проведених досліджень було обґрунтування принципів підвищення адгезійного зчеплення "нового" бетону з поверхнею "старого" та визначення можливості використання для цього органічно-мінеральних сполук, дія яких основана на законах адсорбції.

#### Результати досліджень

**Теоретична частина.** На підставі викладеного вище, можна зробити висновок, що застосування у якості органічного компоненту клею ефірів вищих жирних кислот дозволить збільшити його адсорбційні властивості до поверхні цементного бетону. Це пояснюється наступним. Адсорбційна

активність карбоксильних ПАР, як і, наприклад, ксантогенатів, залежить від довжини вуглеводневого радикалу. Проте, якщо в ряді ксантогенатів гарними адгезійними властивостями володіють уже нижчі гомологи, наприклад етиловий і бутиловий ксантогенати (із 2-4 атомами вуглецю), то серед жирних кислот помітна адсорбційна дія виявляється лише в гомологів із 10-12 атомами вуглецю. Це розходження, певно, пояснюється різною міцністю закріплення ПАР на мінеральній поверхні, що значною мірою залежить від розчинності з'єднань, що утворюються на поверхні мінералів, які, у свою чергу, визначаються порядком розчинності відповідних миль. Так, мила карбонових кислот лужноземельних металів, у молекулі яких вуглеводневий радикал містить менше 8 атомів вуглецю, відрізняються порівняно високою розчинністю, що є однією з основних причин, через яку нижчі карбонові кислоти і їхні лужні солі не застосовуються в якості адсорбентів лужноземельних мінералів. Більш високомолекулярні жирні кислоти утворюють порівняно малорозчинні солі лужноземельних металів і, починаючи з лауринової кислоти ( $C_{11}H_{23}CO_2H$ ), мають гарну адсорбційну дію. Систематичні дані про твори розчинності важко розчинних солей жирних кислот різноманітних металів відсутні.

Якісний ряд розчинностей олеатів різноманітних металів був отриманий витисненням катіонів більш розчинних олеатів катіонами, що утворюють менше розчинні олеати. Цей ряд, у якому олеати розташовано в порядку збільшення їхньої відносної розчинності, має такий вид  $Fe^{3+} < Pb^{2+} < Mn^{2+} < Mg^{2+} < Al^{3+} < Ca^{2+}$ . Відомі також окремі значення творів розчинності деяких важко розчинних миль жирних кислот. Так твір розчинності олеату кальцію дорівнює  $6,6 \cdot 10^{-14}$ , лаурату кальцію -  $9 \cdot 10^{-13}$ , олеату барію  $3,6 \cdot 10^{-14}$ . Установлено, що в гомологічному ряді жирних кислот при подовженні вуглеводневого радикалу на групу  $CH_2$ , розчинність мила карбонової кислоти зменшується в 4,4-4,2 рази, що викликає зростання адсорбційної дії, як кислоти, так і її лужного мила. Адсорбційна активність жирних кислот залежить також від ненасиченості вуглеводневого радикалу. Практика показує, що при тій самій кількості атомів вуглецю в радикалі, чим більш ненасичений радикал, тим більш великою адсорбційною дією володіє карбоксилутримуючий реагент. Це властиво ряду жирних кислот - олеїнової, лінолевої, ліноленовій, адсорбційна активність яких відповідно зростає. Зазначений ефект особливо помітний при зниженні температури, коли більш ненасичені жирні кислоти практично не зменшують своєї адсорбційної активності.

Варто зазначити також, що при застосуванні лінолевої й ліноленової кислот, наявність солей жорсткості не робить впливу на результати адсорбції, що має важливе практичне значення, що пояснюється частково за рахунок зміни ступеня гідролізу, а також зміни критичних концентрацій міцеллоутворення зі збільшенням числа подвійних зв'язків у молекулах кислот. Жирні кислоти і їхні мила сорбуються на межі рідина - газ.

Як свідчать результати відомих досліджень, сорбційна спроможність не сульфідних мінералів стосовно карбоксильних ПАР може бути дуже різноманітною. Вона визначається характером мінералу і його структури. Є

дані про виміри сорбції тридецилату натрію, що містить вуглець -14, кальцитом, мрамуром, флюоритом і ферберитом, установлено, що розмір сорбції тридецилату на мінералах різноманітний. У той час як на фербериті в межах концентрацій, що досліджувалися, досягається насичення поверхні при покритті, що відповідає 1,2 монопрошарку, на флюориті сорбується біля двох прошарків, а при сорбції мрамуром реакція протікає на таку велику глибину, що навіть 13 молекулярних прошарків не насичує поверхні. При розрахунку щільності сорбційного прошарку збирача на кальцієвих мінералах приймалося, що весь збирач розподіляється рівномірно, при чому площа поперечного перетину іона жирної кислоти приймався рівної  $22 \cdot 10^{16}$  см<sup>2</sup>. Виходячи з розмірів елементарної комірки ферберита, орієнтовно підраховано, що на кожний іон  $Fe$  або  $Mn$  припадає площа, що дорівнює  $76 \cdot 10^{16}$  см<sup>2</sup>/гр, що повинна відповідати закріпленню одного іона ПАР. Утворення полі молекулярних покриттів при взаємодії карбоксильних ПАР із мінералами підтверджено також іншими дослідниками. При адсорбції олеїнової кислоти карбонатом кальцію і літографського каменю, а також при адсорбції лаурату й олеату натрію сірчано-кислим барієм, а також олеату і нонилату натрію кіновар'ю має місце бімолекулярне покриття. Закріплення ПАР, завтовшки в декілька прошарків, спостерігалось при взаємодії розчинів олеату натрію високих концентрацій з карбонатом свинцю, із кальцитом, флюоритом і іншими мінералами. За відомими даними, наприклад, на касситериті закріплюється 6-7 прошарків олеату натрію, на кальциті 24- 26 прошарків, а на гематиті 80-85 прошарків. При взаємодії не сульфідних мінералів із карбоксильною ПАР утвориться плівка важко розчинних продуктів реакції, товщина якої може досягати 100 молекулярних прошарків. Таким шляхом відбувається утворення плівок олеату кальцію на кальциті, пальмітаті кальцію на апатиті, олеату міді на малахіті.

На підставі викладеного можна зробити висновок про те, що закріплення ПАР не обернено, і лише незначна кількість її може бути десорбована водою. Розрізняють два види взаємодії ПАР із поверхнею.

При невисоких концентраціях карбоксильних збирачів на поверхні мінералу сорбується мономолекулярний прошарок жирної кислоти або іонів мила, що міцно пов'язаний з поверхнею і забезпечує її гідрофобність, у міру збільшення концентрації ПАР на першому, не обернено закріпленому, прошарку утворюються вторинні прошарки молекул ПАР, орієнтованих в зворотну сторону, ці прошарки молекул ПАР слабо пов'язані з поверхнею і легко відмиваються водою. Але може статися, що ПАР у вторинних прошарках не має суворої оберненої орієнтації, а розташована безладно, завдяки чому при полі шаровому покритті зберігається гідрофобізація поверхні. На поверхні мінералів у залежності від умов адсорбції утворюється мила перемінного складу, що передають мінералам різноманітну спроможність до адгезії. При наявності надлишку ПАР, до її поверхневих з'єднань із мінералом, пов'язаним із штахетом, прикріплюються важко розчинні солі ПАР, що утворилися в рідкій фазі, а також вільна жирна кислота або її кисла сіль. На підставі експериментального матеріалу встановлено, що взаємодія карбоксильної ПАР із не сульфідними мінералами, що не

потребують активації, являє собою хемосорбцію або - при високих витратах - гетерогенну хімічну реакцію. При цьому вторинні сорбційні прошарки у випадку утворення полі молекулярного покриття, можливо, менше міцно закріплені на поверхні. З даних досліджень можна визначити, що результати адсорбції залежать від ступеня дисперсності важкорозчинних осадків ПАР. Найкращі результати адсорбції, еквівалентні адгезійному ефектові розчину тридецилата натрію, дало застосування свіжо осадженого з розведених розчинів осадка тридецилата кальцію. При його виділенні забезпечувалося одержання осадка найбільше високого ступеня дисперсності, у порівнянні з осадками, отриманими в умовах інших дослідів. Установлена низька адсорбційна дія осадків олеатів важких металів при адсорбції до окислених мінералів мала місце унаслідок застосування висушених осадків великої дисперсності. Дія нерозчинних гідрофобних солей жирних кислот у даний час пояснюється або як результат налипання на мінерали тонкодисперсних осадків, або як результат сорбції аніонів жирної кислоти, що призводить до зсуву рівноваги у бік подальшого розчинення солі жирної кислоти.

З огляду на відомі дослідження у галузі адсорбції різних органічних речовин на поверхні твердих тіл, та їхнього адгезійного зчеплення [1,8], авторами розроблено мінерально-органічний клей, дію якого засновано на підвищеній адсорбції до поверхні бетону ефірів органічних кислот.

**Результати експериментальних досліджень.** В експериментах для отримання мінерально-органічного клею (МОК) використовували: у якості органічної складової ефіри немежевих органічних кислот, у якості мінеральної складової - сполуки заліза та кальцію. Факторами впливу, що змінювалися, було прийнято співвідношення між мінеральною й органічною складовою клею -  $X_1$ , а також між компонентами мінеральної складової -  $X_2$  (відношення кальційвміщуючого компоненту в перерахунку на СаО до залізовміщуючого компоненту в перерахунку на FeO).

У якості параметрів, що контролювалися, були прийняті: міцність зчеплення МОК із "старим" бетоном та міцність його зчеплення з "новим" бетоном.

Межі зміни факторів впливу були прийняті наступними:

$X_1$  - від 0 до 4,

$X_2$  - від 0 до 0,4.

Для проведення експериментів були використані спеціально виготовлені зразки-близнюки з важкого цементного бетону класу В35, які використовували у експериментах у віці 28 діб після виготовлення.

Мінерально-органічний клей певного складу отримували шляхом змішування його компонентів і наносили на поверхню готових зразків бетону. Визначення міцності зчеплення клею з "старим" бетоном проводили методом відриву у віці 1, 3, 7, 14 та 28 діб твердіння.

В результаті виконаних експериментів установлено, що МОК має високу міцність зчеплення до "старого" бетону. При цьому, залежність її величини від прийнятих факторів впливу має екстремальний характер. Тобто, збільшення величин  $X_1$  та  $X_2$  до певних величин  $X_{1opt}$  та  $X_{2opt}$  призводить до збільшення величини міцності зчеплення МОК із бетоном. Подальше

збільшення величин  $X_1$  та  $X_2$  обумовлює зменшення величини міцності зчеплення МОК із бетоном.

Для оптимального складу МОК ( $X_1=3,5...4,0$  та  $X_2=0,4$ ) у віці від 1 доби до 3 діб межа міцності при відриві МОК від поверхні "старого" бетону складала 0,05...0,2 МПа, а у віці 14 діб і більше перевищувала міцність бетону на розтяг при розриві, яка складала 1,6 МПа. Тобто руйнування МОК не відбувалося, проте з поверхні бетонних зразків виривалися його шматки, які мали форму конусу направленного углубину тіла зразка.

Визначення міцності на відрив МОК від "нового" бетону проводили наступним чином. Мінерально-органічний клей певного складу отримували шляхом змішування його компонентів і наносили на поверхню бетонної суміші безпосередньо після її укладення у форму, призначену для отримання зразків-кубів із розміром сторін 10 см.

Визначення міцності на відрив МОК від "нового" бетону проводили у віці 28 діб після нанесення. Результати даних випробувань показали, що міцність зчеплення МОК із "новим" бетоном у цьому віці дорівнює міцності його зчеплення з "старим" бетоном у тому ж віці. Тобто, розроблений МОК можна наносити на свіжо виготовлений бетон.

#### Висновки

Розроблений мінерально-органічний клей на основі ефірів немежевих органічних кислот та мінеральної суміші сполук, що містять залізо та кальцій, забезпечує високу міцність зчеплення між "старим" та свіжо покладеним бетоном, що дозволяє рекомендувати цей клей, як для склеювання готових бетонних виробів та їхніх елементів, так і склеювання готового бетону зі свіжо покладеним та для улаштування робочих швів при виготовленні монолітних конструкцій із забезпеченням високої якості склеювання.

#### ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Шишкин А.А. Специальные бетоны для усиления строительных конструкций, эксплуатирующихся в условиях действия агрессивных сред: Дис. докт. техн. наук: Кривой Рог, 2003. - 356 с.
2. Руденко Н.Н. Тяжелые бетоны с высокими эксплуатационными свойствами. – Днепропетровск: Арт-Пресс, 1999. – 260 с.
3. Пшінько О.М. Підводне бетонування та ремонт штучних споруд: Монографія. – Дніпропетровськ: Пороги, 2000. – 411 с.
4. Дисперсно-армированные покрытия строительных конструкций и технологического оборудования / В.И. Большаков, В.Н. Деревянко – Днепропетровск: Gaudeamus, 2001. – 231 с.
5. Джейкок М., Парфит Д. Химия поверхности раздела фаз. – М.: Мир, 1984. – 269 с.
6. Справочник по химии цемента / Ю.М.Бутт, Б.В.Волконский, Г.Б.Егоров и др. / Под ред. Б.В.Волконского и Л.Г.Судакаса. - Л.: Стройиздат, Ленинг.отд-ние, 1980. - 224 с.
7. Хаютин Ю.Г. Монолитный бетон. - М.: Стройиздат, 1981. - 447 с.
8. Вопросы теории и технологии флотации: Труды института Механобр. - вып. 124. - Л.: Отраслевое бюро ТИ института Механобр, 1959. - 392 с.