

На правах рукописи

Главина Сафия Шамсутдновна

**Цементные растворы и бетоны с
добавками модифицированных
парафиновых дисперсий**

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2012 год

Работа выполнена на кафедре химической технологии композиционных и
вяжущих материалов Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель

Кандидат технических наук, доцент
Сивков Сергей Павлович

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор
Самченко Светлана Васильевна,
зав. кафедрой технологии производства и
художественной обработки силикатных
материалов Московской государственной
академии коммунального хозяйства и
строительства

Кандидат технических наук
Мошковская Светлана Владимировна,
технический эксперт по России
ООО "ХайдельбергЦемент Рус"

Ведущая организация:

ГУП «НИИМосстрой», г. Москва

Защита состоится «09» апреля 2012 г. на заседании диссертационного совета
Д 212.204.12 при РХТУ им. Д. И. Менделеева
(125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале в 10.00 часов.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном
центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «3» марта 2012 г

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.12

Н. А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Цементный бетон является самым массовым материалом современного строительства. Проблема обеспечения коррозионной стойкости и долговечности строительных материалов на основе цемента – основного компонента бетонов для строительства зданий и сооружений остается весьма актуальной, несмотря на длительность изучения вопроса.

В процессе эксплуатации бетон подвергается комплексу неблагоприятных воздействий: попеременному увлажнению – высушиванию, замораживанию – оттаиванию, контакту с активными по отношению к цементному камню веществами. Это приводит к его коррозии, выражающейся в уменьшении прочности материала и ухудшении эксплуатационных характеристик изделий.

Процесс коррозии цементного камня начинается, как правило, на его поверхности, а затем распространяется в объеме материала по системе капиллярных пор. Интегральная скорость процесса коррозии зависит от скорости проникновения корродирующего агента в цементный камень. Чем ниже скорость массопереноса в цементном камне, тем выше коррозионная стойкость затвердевшего цемента и долговечность изделий на его основе.

Эффективным способом снижения интенсивности массопереноса является объемная гидрофобизация капиллярно-пористой структуры твердеющего цемента. Гидрофобизация поверхности пор может осуществляться с помощью гидрофобизирующих добавок различной природы, вводимых в состав бетонной смеси на стадии перемешивания компонентов. Одной из таких добавок являются парафиновые дисперсии (ПД). Однако предварительные исследования показали, что прямое введение производимых промышленным путем ПД в состав твердеющего цемента приводит к интенсивной коалесценции (слиянию) глобул парафина вследствие разрушения стабилизирующих оболочек из-за протекания реакции между эмульгатором – стеариновой кислотой и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При этом парафин образует в цементном камне рыхлые хлопьевидные скопления, увеличивающие пористость затвердевшего материала, и вызывающие резкое снижение

прочностных характеристик цемента. Разработка способов повышения стабильности ПД в щелочной среде твердеющего цемента, а также изучение влияния таких стабилизированных ПД на свойства цементного камня и материалов на основе цемента является весьма интересной и актуальной задачей.

Целью настоящей работы явилось:

- исследование возможности использования современных пластификаторов бетонных и растворных смесей в качестве эмульгаторов при производстве дисперсий на основе нефтяных парафинов;
- исследование стабильности модифицированных ПД в контакте с высокощелочными растворами, образующимися при твердении цементов;
- изучение влияния модифицированных ПД на процессы гидратации, структурообразования, коррозионную стойкость и долговечность портландцемента и бетонов на его основе.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- научно обосновано и экспериментально подтверждено повышение стабильности ПД, модифицированных поверхностно-активными веществами поликарбоксилатного или полиакрилатного типа, в среде твердеющего цемента; показано, что снижение склонности к коалесценции парафиновых глобул в дисперсии связано с наличием боковых цепей в структуре поверхностно-активного вещества («стерический эффект»), используемого в качестве эмульгатора при производстве дисперсии;
- установлено, что снижение склонности к коалесценции и повышение сродства глобул парафина к кристаллогидратам цементного камня приводит к более равномерному распределению парафина в структуре твердеющего цемента с образованием тонких, проницаемых для молекул воды сетчатых гидрофобных пленок, не замедляющих процессы гидратации цемента, но несколько тормозящих процессы его структурообразования вследствие блокирования роста кристаллогидратов;

– показано, что гидрофобизация поверхности капиллярных пор модифицированными ПД снижает проницаемость цементного камня по отношению к водным растворам коррозионно-активных по отношению к цементному камню веществ, что приводит к повышению коррозионной стойкости и морозостойкости цементного камня и цементных бетонов на его основе.

Практическая значимость работы заключается в выборе поверхностно-активных веществ оптимального состава и структуры, обеспечивающих высокую стабильность дисперсий на основе нефтяных парафинов в высокощелочной среде твердеющего цемента и разработке составов цементных растворов и бетонов с добавками модифицированных данными ПАВ ПД, обладающих повышенной водонепроницаемостью, коррозионной стойкостью и морозостойкостью.

На защиту выносятся:

– исследование влияния поверхностно-активных веществ – гиперпластификаторов поликарбоксилатного и полиакрилатного типа на устойчивость дисперсий на основе нефтяных парафинов в высокощелочных растворах;

– изучение закономерностей гидратации, структурообразования, изменения фазового состава, пористой структуры и свойств цементных растворов с добавками модифицированных ПД;

– исследование свойств конструкционных бетонов с добавками модифицированных ПД.

Апробация работы: Материалы диссертации докладывались на XXII и XXIII Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии, Москва, 2008 и 2009 гг., 62 и 63 конференциях молодых ученых «Нефть и газ», Москва, 2008 и 2009 гг., 67 научно-методической и научно-исследовательской конференции МАДИ, Москва, 2009 г., Международном семинаре – конкурсе молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих строительных смесей, Москва, 2010 г.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 7 печат-

ных работах, в том числе 1 статья в журнале, входящем в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, аналитического обзора, методической части, экспериментальной части, изложенной в 5 главах, общих выводов, библиографии, включающей 113 наименований и приложения. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, включающего 2 таблицы, 44 рисунка и 1 приложение.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходной ПД использовалась дисперсия на основе нефтяных парафинов ЭРГОВАКС-60 производства ОАО «Эрготек». В качестве эмульгаторов – модификаторов ПД применялись добавки пластификаторов на основе поликарбоксилатов Melflux 1646 F и Melflux 2656 F (BASF, Германия) и на основе полиакрилатов серии Dynamon SG40, SP1 и NRG 100 (MAPEI, Италия). Получение модифицированных ПД осуществлялось на лабораторном гомогенизаторе APV 2000 (Дания).

Исследования выполнялись с использованием портландцемента ПЦ 500-Д0 производства ОАО «Мальцовский цемент». Определение физико-механических и строительно-технических свойств цементов и бетонов проводились в соответствии с действующими стандартами.

Гранулометрический состав ПД исследовался методами лазерной гранулометрии на гранулометре Mastercizer Micro (Великобритания) и оптической микроскопии (Karl Zeiss Axio Star Plus, Германия). Фазовый состав и микроструктура цементного камня изучались методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Долговечность изделий и конструкций на основе цементных бетонов при работе в неблагоприятных условиях определяется скоростью процесса коррозии

затвердевшего цемента, которая, в свою очередь, зависит от скорости процессов массопереноса в цементном камне. Чем ниже скорость проникновения агрессивного агента в цементный камень, тем выше его коррозионная стойкость.

Проникновение коррозионно-активных растворов в цементный камень осуществляется преимущественно по системе капиллярных пор, формирующейся при его твердении. Анализ литературных данных показал, что масса раствора m , проникающего в цементный камень под действием капиллярных сил, может быть выражена уравнением:

$$m = \left[\frac{\varepsilon}{\lambda} \cdot r^{1/2} \right] \cdot \left[\rho \cdot \left(\frac{\gamma}{\mu} \right)^{1/2} \right] \cdot \left[\left(\frac{\cos \Theta}{2} \right)^{1/2} \right] \cdot \tau^{1/2}$$

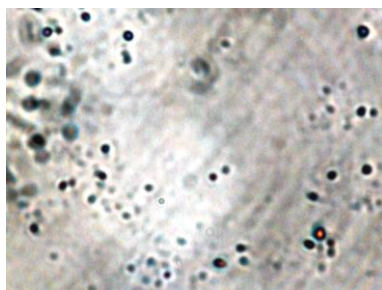
где r , ε и λ – соответственно характерный радиус, относительная пористость и степень кривизны пор; ρ , γ и μ – плотность, поверхностное натяжение и динамическая вязкость коррозионноактивного раствора; Θ – краевой угол смачивания на границе поверхность капилляра – раствор.

Увеличение краевого угла смачивания Θ за счет гидрофобизации поверхности пор веществами различной природы является результативным способом снижения скорости проникновения коррозионно-активных растворов в цементный камень, повышения его коррозионной стойкости и долговечности.

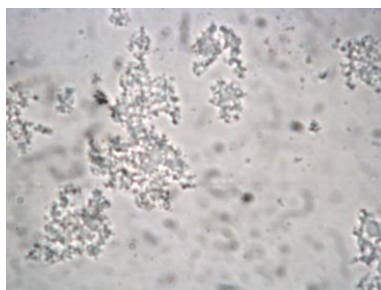
Нефтяные парафины представляют собой эффективный и относительно недорогой материал для гидрофобизации поверхности капиллярных пор в объеме затвердевшего цементного камня. Для обеспечения максимального эффекта гидрофобизации необходимо, чтобы парафин распределялся в структуре цементного камня в виде тонких пленок, равномерно распределенных по поверхности пор, что может быть достигнуто только при введении парафина в цементный раствор в виде водной дисперсии на стадии затворения и перемешивания цементного раствора.

Предварительные исследования показали, что прямое введение ПД ЭР-ГОВАКС 60 в состав твердеющего цемента приводит к интенсивной коалесцен-

ции (слиянию) глобул парафина вследствие разрушения стабилизирующих оболочек из-за протекания реакции между компонентом эмульгатора – стеариновой кислотой и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. По данным лазерной гранулометрии, немедленно после смешивания растворов средний размер глобул парафина в дисперсии Д [4,3] начинает увеличиваться, возрастая с 0,91 мкм для исходной дисперсии до 4,98 мкм и 67,92 мкм соответственно после 30 и 60 с контакта с раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При этом парафин образует в цементном камне рыхлые хлопьевидные скопления (рис. 1), тормозящие процесс гидратации, увеличивающие пористость затвердевшего материала, что вызывает резкое снижение его прочностных характеристик.



Исходной (ув. 900^x)



После 2 мин. контакта с насыщенным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ув. 120^x)

Рис. 1. Структура парафиновых дисперсий

Исследована возможность стабилизации ПД в щелочной среде твердеющего портландцемента анионоактивными поверхностно-активными веществами – пластификаторами растворных и бетонных смесей. В качестве таких добавок использовались поликарбоксилатные (Melflux 1641 F и Melflux 2656 F) и полиакрилатные (Dynamon SG40, SP1, NRG100, NRG200) пластификаторы. Исследуемые пластификаторы различались степенью полимеризации, молекулярной массой, длиной полиэфирных цепей и видом полярных групп.

Установлено, что использование пластификаторов любого вида в количестве 0,5 % от массы парафина уже оказывает заметный эффект на стабильность ПД. С ростом концентрации ПАВ стабильность парафиновых ПД. Наилучший стабилизирующий эффект наблюдается при использовании полиакрилатного пластификатора типа Dynamon SG40 в количестве 1,0 – 3,0 % от массы парафи-

на: даже по истечении 90 мин. с момента добавления модифицированной ПД к раствору $\text{Ca}(\text{OH})_2$ средний диаметр частиц парафина в дисперсии увеличивается всего на 8 – 14 %, тогда как полная коалесценция глобул парафина в немодифицированной ПД наблюдалась уже после 2 – 5 мин. её контакта с известковым раствором.

Данное явление связано со специфической структурой молекулы пластификатора, характеризующейся наличием длинных боковых полиолефиновых цепей, что повышает стабильность ПД вследствие возникновения стерического эффекта.

Модификация ПД поликарбонатными и полиакрилатными пластификаторами приводит к повышению гидрофильности поверхности парафиновых пленок. Максимальная гидрофильность парафиновой пленки, соответствующая минимальному краевому углу смачивания, наблюдается в случае использования в качестве модификатора 3,0 масс. % Melflux 1641 F. Краевой угол смачивания θ в этом случае снижается со 128,3 для немодифицированной парафиновой пленки до 75,4 градусов.

Увеличение гидрофильности парафиновой пленки может привести к некоторому снижению её водоотталкивающих свойств. Однако в то же время такое модифицирование повышает сродство парафина к кристаллогидратам цементного камня, что должно привести, в конечном счете, к более равномерному распределению парафина в структуре цементного камня и образованию тонкой гидрофобной пленки, равномерно покрывающей стенки капиллярных пор в затвердевшем материале.

Исследовалось влияние ПД, модифицированных растворами пластификаторов, на процессы гидратации и твердения цементов.

Установлено, что нормальная густота цементного раствора снижается пропорционально концентрации введенной ПД с 28,0 % для бездобавочного цемента до 21,0 – 22,0 % для цемента с 3 масс.% модифицированной дисперсии. Снижение нормальной густоты цемента связано как с присутствием в цемент-

ном растворе пластификатора, так и с разжижающим действием самой ПД. Сроки схватывания цемента с модифицированными ПД увеличиваются в сравнении с бездобавочным цементом в среднем на 15 – 20 мин.

Кинетика процессов гидратации цементов с добавками ПД исследовалась методом дифференциальной микрокалориметрии (рис. 2).

Исходная немодифицированная ПД замедляет процесс гидратации цементов вследствие затруднения диффузии молекул воды к поверхности частиц вяжущего, что приводит к снижению количества тепла, выделившегося при гидратации цементов на 3 – 9 кДж/кг в зависимости от времени гидратации. Степень замедления пропорциональна концентрации введенной в цемент ПД.

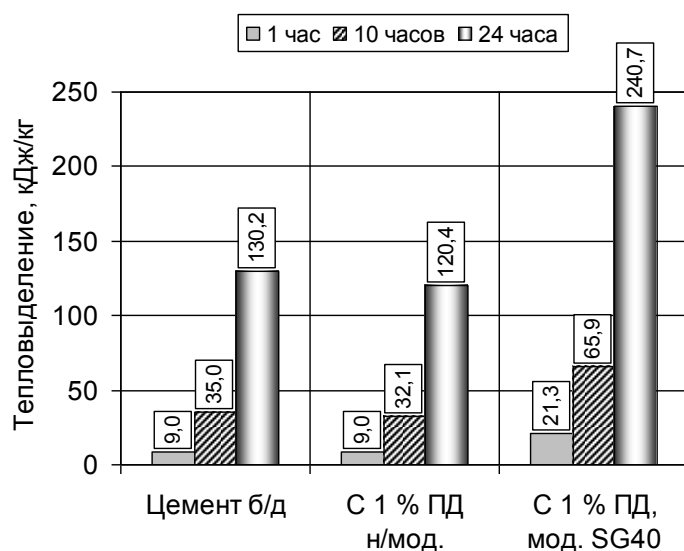


Рис. 2. Влияние парафиновых дисперсий на тепловыделение при гидратации цементов

Введение в состав цемента ПД, модифицированной пластификаторами, не только не замедляет процесс гидратации, но даже приводит к его заметному ускорению. Определение степени гидратации минерала алита в цементе методом количественного рентгеновского анализа подтверждает данные, полученные методом микрокалориметрии. Степень гидратации алита после 7 сут. твердения для контрольного цемента составляет 51 %, для цемента с добавкой 1 масс. % немодифицированной ПД – 35 %, а с добавкой 1 масс. % дисперсии, модифицированной пластификатором SG 40 – 58 %.

Полученные результаты можно объяснить тем, что парафин, обладающий

средством к кристаллогидратам цементного камня, равномерно распределяясь в структуре цементного камня, образует тонкие, проницаемые для молекул воды пленки, не замедляющие процессы гидратации цемента, но несколько тормозящие процессы его структурообразования вследствие блокирования роста кристаллогидратов. Увеличение степени гидратации цементов, содержащих модифицированную дисперсию, связано с диспергирующим и дефлокулирующим действием добавок пластификаторов.

Ускорение процессов гидратации и уменьшение водопотребности цементов благоприятно сказываются на прочностных характеристиках цементного камня. Введение в состав цемента модифицированной ПД в количестве 0,5 – 1 масс. % приводит к повышению как ранней, так и марочной прочности цементного камня. Особенно заметно – с 4,3 до 9,6 МПа – увеличивается прочность цемента при изгибе в возрасте 3 сут. К 28 сут. твердения разница в прочности при изгибе между бездобавочным цементом и цементом с добавками модифицированных ПД уменьшается с 9,4 до 10,6 – 11,4 МПа.

Влияние модифицированных ПД на прочность цементов при сжатии носит иной характер: в ранние сроки твердения прочность цементов с добавками модифицированных ПД практически не отличается от прочности бездобавочного цемента, однако к 28 сут. твердения прочность цемента с добавками модифицированной ПД на 8 – 13 МПа превышает прочность контрольного образца цемента.

На кривых нарастания прочности для цементов с добавками модифицированных ПД отсутствуют сбросы прочности, связанные с возникновением внутренних напряжений в структуре материала. Построение диаграмм нагрузка – деформация образца показало, что изменяется характер разрушения цементного камня, переходя от хрупкого к упруго-пластичному. Это приводит к значительному – в 1,6 – 2,4 раза – увеличению ударной прочности затвердевшего цемента.

Данное явление связано, вероятно, с частичной заменой жестких кристаллизационных контактов между кристаллогидратами цементного камня на более

подвижные и деформативные конденсационно-коагуляционные контакты, при которых между кристаллогидратами располагаются тонкие пленки органического вещества – парафина. Подтверждением этому служит снижение динамического модуля упругости (с 32,9 до 22,6 – 25,1 ГПа после 28 суток твердения) и заметное повышение ползучести цементного камня, что придает ему способность к релаксации внутренних напряжений, возникающих как в процессе твердения, так и при его коррозии.

Фазовый состав гидратных новообразований, возникающих в процессе твердения цементов с добавками модифицированных ПД, по данным рентгенофазового анализа не отличается от состава бездобавочного цемента.

Исследование микроструктуры цементного камня методом сканирующей электронной микроскопии показало (рис. 3), что использование немодифицированной ПД способствует разрыхлению структуры материала; наблюдаются отдельные скопления парафина в виде сферических глобул. Введение в состав цементного раствора модифицированной пластификатором ПД приводит к образованию плотной, состоящей из мелкодисперсных кристаллогидратов структуры цементного камня.

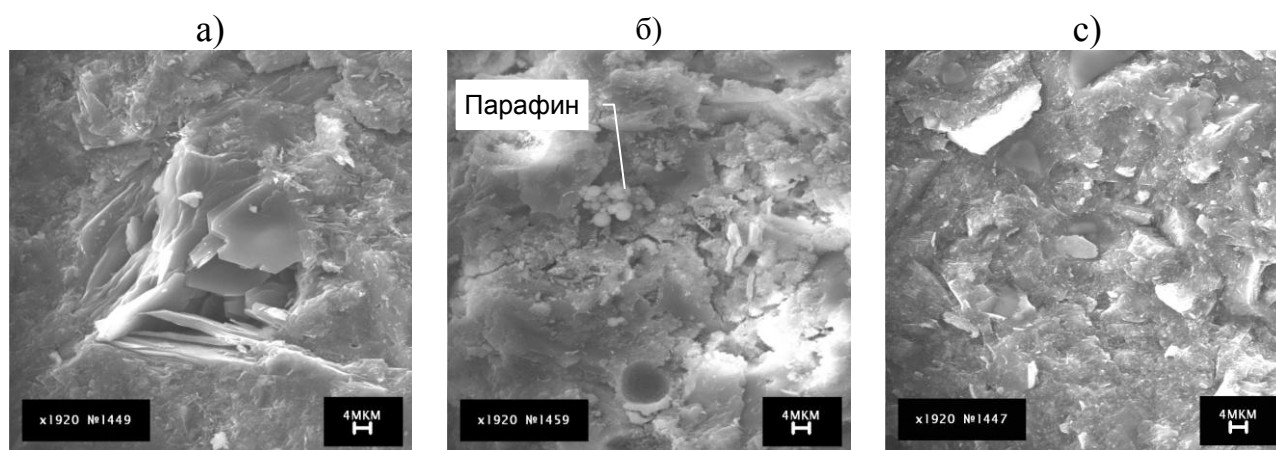


Рис. 3. Микроструктура цементного камня в возрасте 28 суток:
а – бездобавочный цемент; б – цемент с добавкой немодифицированной дисперсии; в – цемент с добавкой дисперсии, модифицированной SG40.

Общая и открытая пористость цементного камня с добавками 0,5 – 1,0 масс. % модифицированных ПД во все сроки твердения в среднем на 1,8 – 5,4 %

ниже пористости контрольного бездобавочного цемента. Данное явление связано как с уменьшением нормальной плотности цементов, так и с ускорением процесса их гидратации. При увеличении концентрации добавки ПД до 3 масс. % общая и открытая пористость цементного камня начинает увеличиваться вследствие воздухововлекающего действия ПАВ, используемых для модификации дисперсий.

Скорость проникновения коррозионноактивных растворов в цементный камень оценивали по величине коэффициента капиллярного поглощения воды (ККПВ) образцом затвердевшего цемента. Установлено, что снижение ККПВ цементного камня с добавками модифицированных ПД с $19,6 \cdot 10^{-3}$ до $(11 - 12) \cdot 10^{-3}$ кг/м²·с^{1/2} обусловлено не только изменением его капиллярно-пористой структуры, но и гидрофобизацией поверхности пор тонкими пленками парафина. Подтверждением этому служит факт увеличения коэффициента капиллярного поглощения неполярной жидкости – керосина – цементным камнем с добавками 3 масс. % модифицированных ПД с $3,7 \cdot 10^{-3}$ до $(5,4 - 8,8) \cdot 10^{-3}$ кг/м²·с^{1/2}. Парафиновые пленки заметно изменяют краевой угол смачивания на границе раздела фаз поверхность поры – жидкость, что способствует снижению капиллярного давления при поглощении воды и увеличению такового при впитывании керосина.

Снижение скорости проникновения водных растворов в цементный камень с добавками модифицированных ПД приводит к увеличению его коррозионной стойкости. Коэффициент коррозионной стойкости цементного камня при хранении в 3 % водном растворе MgSO₄ в течение 60 сут. увеличивается с 0,63 для бездобавочного цемента до 0,81 – 0,83 для цемента с добавкой 3 масс. % ПД, модифицированной пластификатором Dynamon SG40 в количестве 3 % от массы парафина.

Исследования влияния модифицированной ПД на свойства конструкционного бетона класса В30 проводились совместно с лабораторией сертификации цементов и бетонов ГУП НИИМосстрой. Для модифицирования ПД использовался пластификатор полиакрилатного типа Dynamon SG40 в количестве 3 % от

массы парафина. Модифицированная ПД вводилась в состав бетонной смеси в количестве 0, 5 и 1 % от массы цемента. Количество воды в составе бетонной смеси подбиралась для обеспечения одинаковой пластичности смеси, оцениваемой по осадке стандартного конуса. Составы с конструктивно-техническими свойствами бетонов представлены в таблице.

Таблица

Составы и свойства бетонных смесей

Компоненты	Состав бетона, кг/м ³		
	б/д	с 0,5 масс.% ПД	с 1 масс.% ПД
Цемент	370		
Песок	830		
Щебень	970		
Вода	226	221	217
Добавка	—	2,59	5,18
Плотность смеси, кг/м ³	2373	2370	2366
Осадка конуса, см	18		
Время сохранения подвижности, мин.	90		
Прочность при изгибе (28 сут.), МПа	3,6	4,2	4,1
Прочность при сжатии, МПа:			
3 сут.	17,1	18,1	18,0
7 сут.	27,8	28,5	28,3
28 сут.	33,2	34,3	33,7
Модуль упругости, ГПа (0,5 от R _{разр.})	36,1	30,5	28,3
Класс водонепроницаемости (28 сут.)	W 6	W 10	W10

Установлено, что количество воды в составе бетонных смесей, содержащих модифицированную ПД, уменьшается с 226 до 217 – 221 кг/м³ благодаря пластифицирующему действию добавки; время жизни растворных смесей при этом не изменяется и составляет 90 мин.

Прочность бетона с добавками модифицированных ПД во все сроки твердения превышает прочность бетона контрольного состава на 0,5 – 0,9 МПа. Класс водонепроницаемости бетона в возрасте 28 суток увеличивается с W6 до W10 благодаря снижению капиллярной пористости материала и гидрофобизации поверхности пор пленками парафина. Модуль упругости бетона снижается

с 36,1 до 28,3 – 30,5 ГПа, что связано, как это было показано выше, с заменой части жестких кристаллизационных контактов в структуре затвердевшего материала на более подвижные и деформативные конденсационно-коагуляционные контакты с участием тонких пленок парафина.

Исследование коррозионной стойкости бетона в 3 % растворе $MgSO_4$ показало (рис. 4), что коэффициент коррозионной стойкости бетонов с добавками модифицированных ПД после 200 суток воздействия коррозионноактивного агента составляет 0,93 – 0,95, тогда как для образца контрольного бетона он не превышает 0,53.

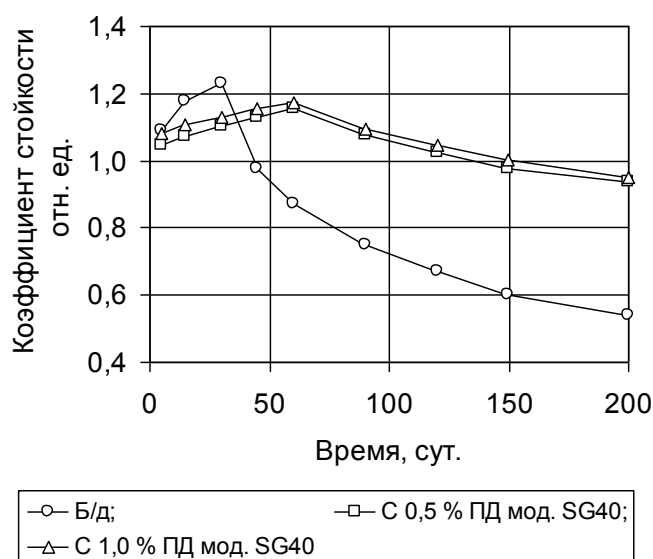


Рис. 4. Изменение коэффициента коррозионной стойкости бетона при хранении в 3 % растворе $MgSO_4$

с некоторым увеличением количества вовлеченного воздуха при перемешивании бетонной смеси с добавками модифицированной ПД, а также с тем, что гидрофобизация поверхности капиллярных пор в структуре цементного камня приводит к разрыву сплошности водного раствора в капиллярных порах и образованию воздушных пузырьков. Такие заполненные воздухом участки пор служат демпфирующими емкостями, увеличивающими морозостойкость затвердевшего материала.

Опытно-промышленная проверка результатов исследований проводилась в промышленно-испытательной лаборатории ООО «Юнион – 9». В ходе испытаний были осуществлены расчет и подбор состава бетона с добавкой модифи-

Морозостойкость конструкционного бетона с добавками модифицированных ПД, определенная по второму базовому методу в соответствии с ГОСТ 10060.2-95, также заметно превышает морозостойкость контрольного бетона (рис. 5). Марка по морозостойкости контрольного бетона составляет F300, тогда как бетона с добавкой 0,5 – 1,0 масс. % ПД она превышает F500. Это связано, прежде всего,

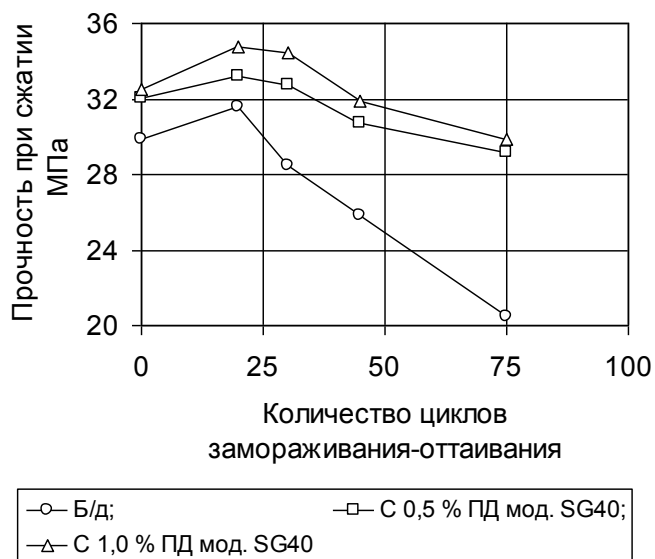


Рис. 5. Влияние попеременного замораживания-оттаивания на прочность бетона

цированной ПД и контрольного бетона класса по прочности на сжатие В30 (М400), класса по прочности при изгибе $B_{тб}$ 4,0 (ГОСТ 27006 – 86). На основании выполненных работ получено заключение, что разработанные составы бетонов могут быть рекомендованы к использованию при строительстве опорных стен, монолитных

оснований, перекрытий, колонн и обладают достаточно хорошими для своих областей применения строительно-техническими характеристиками.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Использование поликарбоксилатных или полиакрилатных пластификаторов растворных и бетонных смесей в качестве эмульгаторов при получении парафиновых дисперсий предотвращает коалесценцию парафиновых глобул в высокощелочной среде твердеющего цемента, что приводит к более равномерному распределению парафина в структуре затвердевшего цементного камня. Повышение стабильности парафиновых дисперсий обусловлено как устойчивостью молекул ПАВ к ионам Ca^{2+} и OH^- , так и наличием боковых цепей в их структуре («стерический эффект»).

2. Эмульгаторы на основе поликарбоксилатных или полиакрилатных пластификаторов повышают сродство парафина к кристаллогидратам цементного камня. Парафин образует в твердеющем цементе тонкие, проницаемые для молекул воды пленки, не замедляющие процессы гидратации цемента, но несколько тормозящие рост кристаллогидратов. Структура цементного камня, сформированная в присутствии добавок модифицированных парафиновых дисперсий, характеризуется высокой плотностью и однородностью.

3. Прочность цементного камня с добавками 1 – 3 масс. % парафиновых дисперсий, модифицированных поликарбоксилатными или полиакрилатными пластификаторами, в различные сроки твердения превышает прочность контрольного бездобавочного цемента или цемента с добавками немодифицированной парафиновой дисперсии на 25 – 95 %. Повышение прочности цемента с добавками модифицированных парафиновых дисперсий связано с ускорением процессов его гидратации вследствие пептизирующего действия пластификаторов, а также с приданием цементному камню способности к релаксации внутренних напряжений в формирующейся структуре вследствие частичной замены жестких кристаллизационных на более подвижные конденсационно-коагуляционные контакты между гидратными новообразованиями, разделенными тонкими пленками парафина.

4. Введение модифицированных парафиновых дисперсий в состав цемента приводит к уменьшению пористости цементного камня, снижению среднего диаметра капиллярных пор и гидрофобизации их поверхности. При этом скорость проникновения коррозионно-активных растворов в цементный камень, характеризующаяся коэффициентом капиллярного водопоглощения, снижается на 32 – 48 %, что приводит к повышению коэффициента коррозионной стойкости цемента с 0,63 для бездобавочного до 0,81 – 0,83 для цемента с добавкой 3 масс. % модифицированной парафиновой дисперсии при хранении в течение 60 суток в 3 % растворе MgSO_4 .

5. Применение парафиновых дисперсий, модифицированных поликарбоксилатными или полиакрилатными пластификаторами, в составе конструктивных бетонов в количестве 0,5 – 1,0 % от массы цемента приводит повышению его класса водонепроницаемости с W6 до W10, увеличению коэффициента коррозионной стойкости с 0,53 до 0,93 – 0,95 при хранении образцов затвердевшего бетона в течение 200 суток в 3 % растворе MgSO_4 , а также к заметному повышению морозостойкости бетона. При этом время жизни бетонной смеси практически не изменяется, а прочность твердеющего бетона с добавками модифицированных парафиновых дисперсий во все сроки твердения несколько превышает прочность бетона контрольного состава.

6. Опытнo-промышленная проверка результатов исследований, проведенная на ООО «Юнион – 9», подтвердила результаты лабораторных исследований. На основании выполненных работ получено заключение, что разработанные составы бетонов могут быть рекомендованы к использованию при строительстве опорных стен, монолитных оснований, перекрытий, колонн и обладают достаточно хорошими для своих областей применения строительнo-техническими характеристиками.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Сивков С. П., Даулетбаева С.Ш. Влияние модифицированных парафиновых дисперсий на свойства цементных растворов и бетонов // Строительные материалы. 2010. №1. С. 18-20.
2. Даулетбаева С.Ш., Давидович В.А., Махин Д.Ю. Влияние парафиновых дисперсий на свойства цемента // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр./ Рос. химико-технологический ун-т им. Д.И. Менделеева; под ред. П.Д. Саркисова. М: РХТУ Д.И. Менделеева, 2008. Т. XXII. № 7. С. 17-19.
3. Даулетбаева С.Ш., Давидович В.А., Махин Д.Ю. Влияние парафиновых дисперсий на свойства цемента // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр./ Рос. химико-технологический ун-т им. Д.И. Менделеева; под ред. П.Д. Саркисова. М: Изд-во РХТУ Д.И. Менделеева, 2009. Т. XXIII. №7. С. 11-15.
4. Даулетбаева С.Ш. Влияние парафиновых дисперсий, модифицированных полиакрилатными добавками, на свойства цементного камня и бетона // Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих строительных смесей: Сб. докл.: М.:Алитинформ, 2010. С. 57-60.
5. Сивков С.П., Даулетбаева С.Ш., Кастаньеда Д.С. Свойства цементных растворов с добавками модифицированных парафиновых дисперсий // 67 научно-методическая и научно-исследовательская конференция МАДИ (ТУ): Сб. научн. тр./Московский автодорожный ин-т (ТУ) – М.: Изд-во МАДИ (ТУ), 2009. С. 24.