

УДК 691-405.5; 691.535

## Гидрофобизация строительных растворов добавками на основе полимерного остатка\*

А.А. Чикичев<sup>а</sup>, С.А. Белых<sup>б</sup>

Братский государственный университет, ул. Макаренко 40, Братск, Россия

<sup>а</sup>bratskmaster@gmail.com, <sup>б</sup>smit1@brstu.ru

Статья получена 28.06.2015, принята 16.08.2015

*Исследован в качестве модификатора свойств строительных растворов полимерный остаток сульфатной варки целлюлозы, представляющий собой смесь высококипящих терпенов и терпеновых соединений. Подтверждена гидрофобизирующая способность полимерного остатка. С его использованием разработана технология получения добавок в сухие строительные смеси путем эмульгирования полимерного остатка в воде и перемешивания эмульсии с гидрофильным порошком-носителем с последующим высушиванием полученной суспензии. Для разработанной технологии подобраны соотношения компонентов эмульсии, и получена гидрофобизирующая добавка на основе золы-уноса и полимерного остатка. Методом планированного эксперимента оптимизирован модельный состав строительного раствора пониженного водопоглощения, включающий разработанную добавку, суперпластификатор С-3 и ускоритель твердения — формиат кальция. С помощью программного комплекса STATISTICA 6.1 получены уравнения регрессии, с достоверностью 0,95 описывающие зависимость водопотребности, водопоглощения, коэффициента водонасыщения и прочности при сжатии строительного раствора от расхода добавок. Выполнен анализ полученных уравнений и графиков, построенных на их основе, показывающий снижение водопоглощения более чем в два раза при введении полученной гидрофобизирующей добавки в количестве 2,5 % или более от массы цемента. Побочные эффекты — снижение подвижности и скорости набора прочности — компенсированы введением соответствующих функциональных добавок. По динамике твердения растворов с установленными оптимальными содержаниями полученной комплексной добавки и С-3, а также с различным содержанием формиата кальция подтверждена минимальная достаточность расхода ускорителя твердения.*

**Ключевые слова:** полимерный остаток; строительный раствор; гидрофобизация; комплексная добавка.

## Water-repellency treatment of mortars by using additives based on polymer residue

А.А. Chikichev<sup>а</sup>, S.A. Belykh<sup>б</sup>

Bratsk State University; 40, Makarenko St., Bratsk, Russia

<sup>а</sup>bratskmaster@gmail.com, <sup>б</sup>smit1@brstu.ru

Received 28.06.2015, accepted 16.08.2015

*Polymeric residue of sulfate pulping, which is a mixture of high-boiling terpene and terpene compounds, has been investigated as a modifier of properties of mortars. Water-repelling ability of the polymer residue has been confirmed. Technology for producing additives in dry mixes has been developed by emulsifying a polymer residue in water and mixing the emulsion with a hydrophilic powder followed by drying the emulsion. For the technology developed, the ration for the components of the emulsion has been chosen and water-repelling additive based on fly ash and polymeric residue has been obtained. By using the method of the planned experiment, model composition of the mortar of low water absorption, which includes developed additive superplasticizer C-3 and hardening accelerator – calcium formiate have been optimized. For the technology developed matched ratios of the components of the emulsion and produced hydrophobic additive based on fly ash and polymer residue. By the method of the design of experiments optimized model composition of mortar of reduced water absorption comprising an additive designed, C-3 superplasticizer and hardening accelerator calcium formiate. With the software package STATISTICA 6.1 regression equations have been gained with confidence of about 0.95, describing the dependence of water demand, water absorption, coefficient of water saturation and compressive strengths of the mortar from the consumption of additives. Analysis has been performed for equations and charts based on them and indicating a decrease in water absorption more than twice under using water-repelling additive in an amount of 2.5% or more from the cement weight. Side-effects such as reduce of the mobility and rate of strength development are compensated by using corresponding functional additives. Minimal sufficiency for the rate of hardening accelerator has been confirmed by the dynamics of solution hardening with optimum content for the complex additive obtained and C-3, as well as with different content of calcium formiate.*

**Key words:** polymer residue; mortar; water repellency treatment; complex additive.

**Введение.** Задачи снижения удельных энергозатрат на производство полезной продукции и рационализации природопользования всегда актуальны. К сегодняшнему

дню на множестве предприятий образовались и продолжают образовываться большие объемы отходов производства, обладающих высокой степенью технологиче-

ской готовности для изготовления других материалов. По многим причинам разработка и внедрение технологий таких производств пока затруднены, но их предварительная подготовка объективно необходима. В частности, на Братском целлюлозно-химическом производстве ЗАО «Илим Палп Энтерпрайз» в процессе получения скипидара остается не утилизируемый отход — кубовый полимерный остаток (ПО), представляющий собой жидкую смесь высококипящих терпенов и терпеновых соединений. ПО обладает сильным запахом хвои, не смешивается с водой, не смачивает распространенные минеральные порошки. Ранее была разработана [1] технология использования ПО для гидрофобизации бетонов путем введения эмульсии ПО с водой затворения. Один из способов повышения технологичности использования поверхностно-активных веществ как модификаторов строительных смесей заключается в приведении их к сухому порошкообразному виду с сохранением основного действия. Создание сухой порошковой гидрофобизирующей добавки на основе ПО позволит получить дешевый функциональный модификатор для бетонов, строительных растворов и сухих строительных смесей, например, наружного слоя двухслойной saniрующей штукатурки [2].

**Цель работы:** разработка гидрофобизирующей добавки на основе ПО, пригодного для сухих строительных смесей (ССС), и определение его оптимальной дозировки.

**Эксперимент.** Порошковая комплексная добавка (КД) изготовлена по технологии, разработанной в ходе предварительных экспериментов [3]. Приготовление осуществляется путем перемешивания водной эмульсии ПО с золой-унос и высушивания полученной суспензии при температуре до  $95 \pm 5$  °С. После высушивания суспензии полученное вещество распадается на микрогранулы.

Состав эмульсии (мас. части): ПО (1); сырое сульфатное мыло (0,1); жидкое натриевое стекло (0,05); вода (3,5). Перемешивание осуществляется ~90 с миксером с частотой вращения 2700 об/мин. Состав суспензии (мас. части): эмульсия ПО (1); зола-унос ТЭЦ-7 г. Братска (1). Перемешивание суспензии — до однородной сметанообразной массы.

Установлены побочные эффекты действия данной добавки — это увеличение водопотребности и снижение скорости схватывания и твердения в первые несколько дней. Так как областей применения КД при компенсации побочных эффектов гораздо больше, чем без нее, определение оптимальной дозировки КД производилось совместно с суперпластификатором С-3 и ускорителем схватывания и твердения — формиатом кальция (ФК).

Определение оптимальной дозировки КД проводилось методом планированного эксперимента. Для этого в цементно-песчаный строительный раствор состава 1:3 постоянной подвижности вводилась КД ( $X_1$ ) с дополнительными добавками С-3 ( $X_2$ ) и ФК ( $X_3$ ). Шаги варьирования добавок назначены на основе известных рекомендуемых дозировок гидрофобизирующих добавок и примененных суперпластификатора и ускорителя твердения.

Добавки вводились по массе цемента, без замещения других компонентов смеси. Равноподвижность растворов достигалась подбором количества воды таким образом, чтобы подвижность растворов соответствовала марке Пк2. В качестве откликов эксперимента фиксировались следующие показатели: водоцементное отношение ( $Y_1$ ); водопоглощение, мас. % ( $Y_2$ ); коэффициент водонасыщения ( $Y_3$ ); прочность при сжатии при нормальном твердении в возрасте 28 суток,  $R_{сж}$ , Мпа ( $Y_4$ ).

Дробный факторный план эксперимента и значения откликов приведены в табл. 1.

Таблица 1

План и значения откликов эксперимента

№ опыта	Кодированные значения переменных			Натуральные значения переменных, % Ц			Значения откликов			
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$
1	1	1	1	5	1,5	4	0,43	1,4	0,73	33,8
2	-1	1	1	0	1,5	4	0,33	4,53	0,81	41,6
3	1	-1	1	5	0	4	0,5	2,98	0,79	26,8
4	-1	-1	1	0	0	4	0,4	6,23	0,91	39,8
5	1	1	-1	5	1,5	0	0,42	3,27	0,82	23,2
6	-1	1	-1	0	1,5	0	0,35	6,3	0,87	28,2
7	1	-1	-1	5	0	0	0,48	2,97	0,89	30,4
8	-1	-1	-1	0	0	0	0,46	7,88	0,88	32,6
9	0	0	-1	2,5	0,75	0	0,4	4,04	0,79	29,8
10	0	0	1	2,5	0,75	4	0,42	2,2	0,76	39,4
11	0	-1	0	2,5	0	2	0,47	3,4	0,83	31,2
12	0	1	0	2,5	1,5	2	0,37	1,9	0,74	30,4
13	1	0	0	5	0,75	2	0,43	2,1	0,78	32,8
14	-1	0	0	0	0,75	2	0,35	7,35	0,89	38,2
15	0	0	0	2,5	0,75	2	0,38	1,9	0,75	32,2

Расчет и анализ математической модели, учитывающей межфакторные взаимодействия первого порядка, проводился с помощью программного комплекса STATISTICA 6.1.

Уравнения регрессии имеют следующий вид:

$$Y_1 = 0,413 + 0,037 \cdot x_1 - 0,041 \cdot x_2$$

$$Y_2 = 3,90 - 1,96 \cdot x_1 - 0,91 \cdot x_1^2 - 0,60 \cdot x_2 - 0,71 \cdot x_3$$

$$Y_3 = 0,82 - 0,04 \cdot x_1 - 0,03 \cdot x_1^2 - 0,03 \cdot x_2 - 0,03 \cdot x_3$$

$$Y_4 = 32,7 - 3,3 \cdot x_1 + 1,6 \cdot x_2^2 + 3,72 \cdot x_3 - 1,7 \cdot x_1 \cdot x_3 + 2,5 \cdot x_2 \cdot x_3$$

Уравнения адекватны для доверительного интервала 0,95 и уровня значимости 0,05.

На рис. 1–6 показаны графики зависимостей откликов эксперимента от факторов. Графики построены при средних значениях всех фиксированных переменных, так как в ходе анализа установлены такие оптимумы.

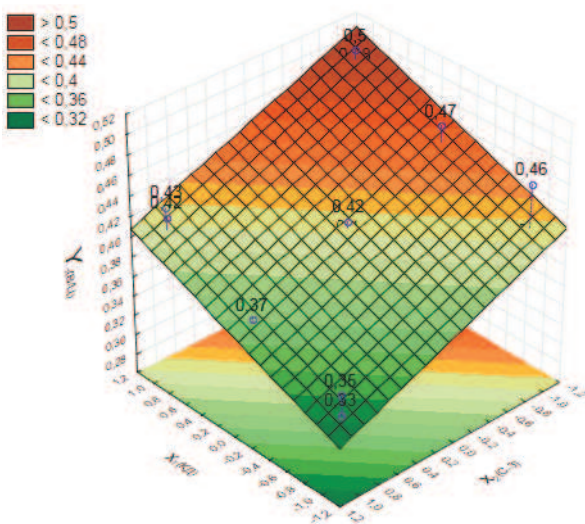


Рис. 1. Зависимость водоцементного отношения  $Y_1$ (В/Ц) от содержания комплексной добавки  $x_1$ (КД) и суперпластификатора  $x_2$ (С-3) при  $x_3$ (ФК) = 0

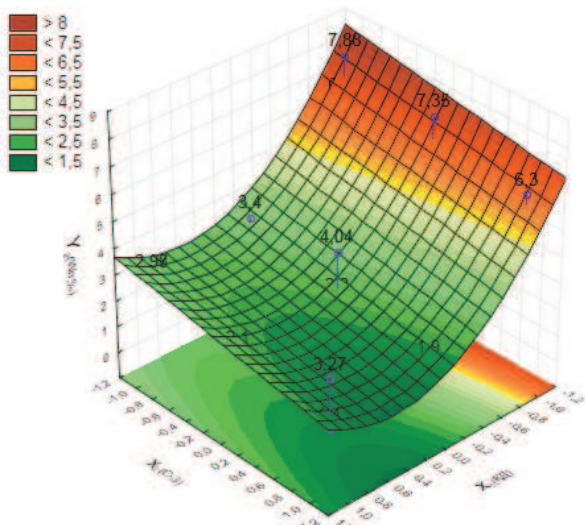


Рис. 2. Зависимость водопоглощения  $Y_2$ (Wп, %) от содержания комплексной добавки  $x_1$ (КД) и суперпластификатора  $x_2$ (С-3) при  $x_3$ (ФК) = 0

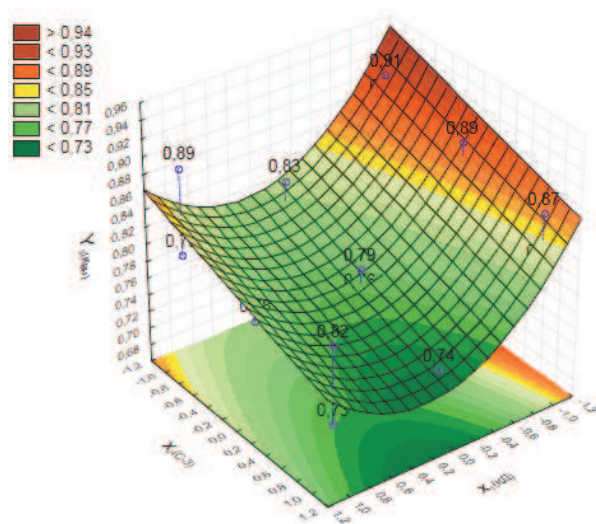


Рис. 3. Зависимость коэффициента водонасыщения  $Y_3$ (Квн) от содержания комплексной добавки  $x_1$ (КД) и суперпластификатора  $x_2$ (С-3) при  $x_3$ (ФК) = 0

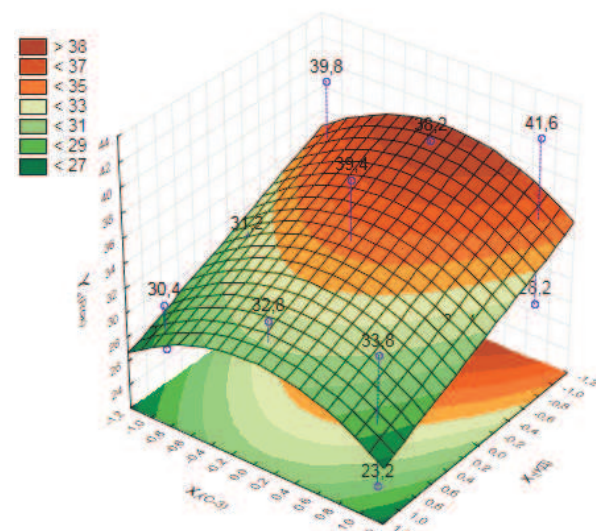


Рис. 4. Зависимость прочности при сжатии  $Y_4$ (Рсж) от содержания комплексной добавки  $x_1$ (КД) и суперпластификатора  $x_2$ (С-3) при  $x_3$ (ФК) = 0

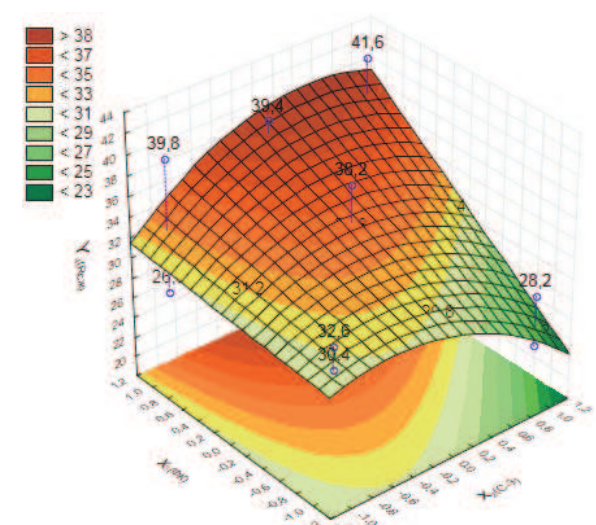
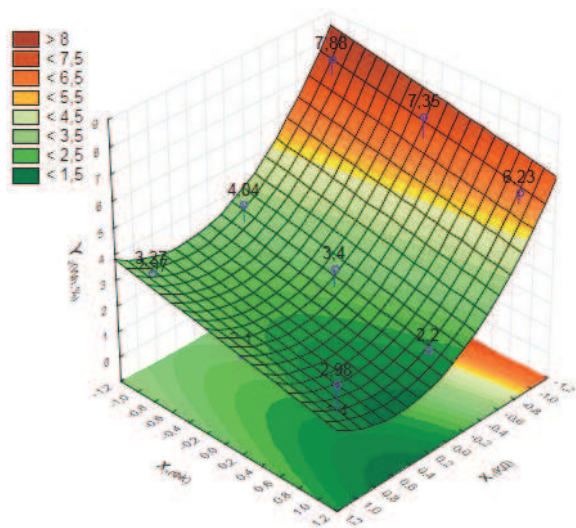


Рис. 5. Зависимость прочности при сжатии  $Y_4$ (Рсж) от содержания суперпластификатора  $x_2$ (С-3) и ускорителя твердения  $x_3$ (ФК) при  $x_1$ (КД) = 0





**Рис. 6.** Зависимость водопоглощения  $Y_2$  (Wп, %) от содержания комплексной добавки  $x_1$  (КД) и ускорителя твердения  $x_2$  (С-3) при  $x_3$  (ФК) = 0

Представленные уравнения и графики отображают следующие закономерности:

- КД в количестве 2,5 % и больше снижает водопоглощение строительного раствора более чем в два раза при примерно одинаковой водопотребности смеси. ФК и С-3 снижают водопоглощение линейно и незначительно относительно КД;

- водопотребность строительного раствора увеличивается линейно при введении КД и линейно же уменьшается при введении пластификатора;

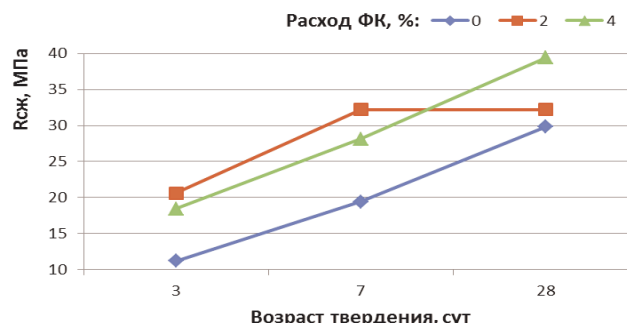
- коэффициент водонасыщения также резко снижается в среднем на 12 % при введении КД. При увеличении расхода добавки до 5 % массы цемента не происходит дальнейшего снижения коэффициента водонасыщения. Добавки С-3 и ФК также снижают коэффициент водонасыщения. Очевидно, это связано с уменьшением капиллярной пористости и уплотнением цементной матрицы;

- прочность при сжатии линейно снижается при росте расхода КД и линейно увеличивается при росте расхода ФК. При изменении расхода С-3, при прочих равных, наивысшая прочность достигается при среднем (2,5 % массы цемента) расходе добавки. Взаимодействие КД и ФК более чем в два раза слабее остальных факторов снижает прочность раствора, а взаимодействие С-3 и ФК — увеличивает сопоставимо с линейным влиянием других факторов.

Как следует из вышеизложенного, оптимальным расходом КД является 2,5 %. Для увеличения эксплуатационных характеристик раствора следует вводить суперпластификатор в количестве 0,75 % (для С-3) от массы цемента. Из графиков может показаться, что чем больше ускорителя ФК, тем лучше. Однако из практики применения солевых ускорителей твердения известно, что их излишки приводят к высолообразованию на поверхности затвердевшего камня. Поэтому необходимо стремиться делать их содержание минимально достаточным. Для этого исследована динамика набора прочности составов с оптимизированными расходами

КД и С-3 и разным содержанием ФК. Графики набора прочности представлены на рис. 7.

Из графиков видно, что минимального количества ФК достаточно для обеспечения быстрого набора прочности при сжатии на ранних сроках твердения, поэтому его расход более 2 % нецелесообразен.



**Рис. 7.** Динамика набора прочности при сжатии составов с различными расходами ФК (при расходе КД 2,5 %, расходе С-3 0,75 %)

### Выводы

Разработана эффективная порошкообразная гидрофобизирующая добавка, пригодная для использования в составе сухих строительных смесей. Ее оптимальная дозировка в указанных уровнях варьирования — 2,5 % от массы цемента.

### Литература

1. Карнаухов Ю.П. Бетонная смесь: пат 1313828 СССР. № 3906811; заявл. 10.04.85; опубл. 30.05.87; Бюл. № 20.
2. Чикичёв А.А., Белых С.А., Глебов М.П. Теоретические предпосылки для создания saniрующих штукатурок на основе местных техногенных отходов // Естественные и инженерные науки. 2012. 183 с.
3. Чикичёв А.А., Белых С.А. Разработка цементных saniрующих штукатурок с использованием местных техногенных отходов // Энергия молодых - строительному комплексу: материалы всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов, аспирантов, молодых ученых. Братск, 2012. С. 22-24.
4. Chikichyov A.A. Dry mixes for sanitizing plasters with industrial wastes [Электронный ресурс]. URL: [http://sciencepersp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf\\_2013.pdf](http://sciencepersp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2013.pdf), p. 799-801.
5. Белых С.А., Чикичёв А.А. Оценка основного эффекта действия saniрующей штукатурки // Труды Братского государственного университета. Сер. Естественные и инженерные науки. 2014. Т. 1 С. 94-98.
6. Миронов В.А., Белов В.В., Голубев А.И., Смирнов М.А. Оптимизирование композиций для изготовления строительных смесей: науч. изд. СПб: РИА «Квинтет», 2008. 416 с.
7. Баженов Ю.М., Алимов Л.А., Воронин В.В. Структура и свойства бетонов с наномодификаторами на основе техногенных отходов: моногр. М.: МГСУ, 2013. 200 с.
8. Черняева Ю.А., Огурцова Ю.Н. Методы исследования и области применения гидрофобных строительных материалов // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона: сб. науч. ст. Саратов, 2014. № 4. С. 107-110.
9. Соловьев В.И. Бетоны с гидрофобизирующими добавками. Алма-Ата: Наука, 1990. 112 с.
10. Sobolev K., Batrakov V. The effect of a PEHSO on the durability of concrete with supplementary cementitious materials // ASCE Journal of Materials in Civil Engineering. 2007. P. 809-819.

11. Faulkner L. Hydrophobic Concrete In So Cal // Building Design & Construction. 2008. № 7.
12. Павлов В.И. Эффект «росы» - как метод оценки гидрофобности поверхности строительных материалов // Технологии бетонов. 2010. № 9-10. С. 88-89.
13. Чикин А.В., Усов Б.А. Комплексная добавка для бетонных смесей и строительных растворов // Технологии бетонов. 2014. № 3 (92). С. 16-17.
14. Калашников В.И., Махамбетова К.Н., Мороз М.Н. Гидрофобизированные сухие смеси для строительных растворов со стеаратами металлов // Строительство и архитектура: науч. вестн. Воронеж. гос. арх.-строит. ун-та. 2008. № 2. С. 44-50.
15. Мороз М.Н., Калашников В.И., Суздальцев О.В. Повышение водостойкости минеральношлаковых вяжущих комплексными гидрофобными добавками // Современные научные исследования и инновации. 2014. № 8-1 (40). С. 104-107.
16. Nunes C. Hydrophobic lime based mortars with linseed oil: Characterization and durability assessment // Cement and Concrete Research. 2014. Vol. 61-62. P. 28-39.
17. Allahverdi A., Padar Z., Organo-modified Bentonite as an admixture for Portland Cement Mortar // The 6th International Chemical Engineering Congress and Exhibition (IChEC 2009), Kish Island, Iran, 16-20 November, 2009.
18. Muzenski S. W., Flores-Vivian I., Sobolev K. The Development of Hydrophobic and Superhydrophobic Cementitious Composites // 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures 24-26 July 2014. Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA.
19. Muzenski S., Flores-Vivian I., Sobolev K. Hydrophobic engineered cementitious composites for highway applications // Cement and Concrete Composites. 2015. Vol. 57. P. 68-74.
20. Sobolev K., Nosonovsky M., Krupenkin T., Flores-Vivian I., Rao S., Kozhukhova M., Hejazi V., Muzenski S., Bosch B., Rivero R. Anti-Icing and De-Icing Superhydrophobic Concrete to Improve the Safety on Critical Elements on Roadway Pavements [Электронный ресурс]: monogr. URL: [http://www.wistrans.org/cfire/documents/FR\\_CFIRE0703.pdf](http://www.wistrans.org/cfire/documents/FR_CFIRE0703.pdf) (дата обращения: 14.04.2015).
5. Belykh S.A., Chikichev A.A. Evaluation of the effect of the main action sanitizing plaster // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Estestvennye i inzhenernye nauki. 2014. T. 1 P. 94-98.
6. Mironov V.A., Belov V.V., Golubev A.I., Smirnov M.A. Optimization of compositions for the manufacture of building mixes: nauch. izd. SPb: RIA «Kvintet», 2008. 416 p.
7. Bazhenov Yu.M., Alimov L.A., Voronin V.V. The structure and properties of concrete with based on man-made waste: monogr. M.: MGSU, 2013. 200 p.
8. Chernyaeva Yu.A., Ogurtsova Yu.N. Methods and application hydrophobic building materials // Resursoenergoeffektivnye tekhnologii v stroitel'nom komplekse regiona: sb. nauch. st. Saratov, 2014. № 4. P. 107-110.
9. Solov'ev V.I. Concrete with a water-repellent additives. Alma-Ata: Nauka, 1990. 112 p.
10. Sobolev K., Batrakov V. The effect of a PEHSO on the durability of concrete with supplementary cementitious materials // ASCE Journal of Materials in Civil Engineering. 2007. P. 809-819.
11. Faulkner L. Hydrophobic Concrete In So Cal // Building Design & Construction. 2008. № 7.
12. Pavlov V.I. The effect of "dew" - as the method for estimating the hydrophobicity of the surface of building materials // Concrete Technologies. 2010. № 9-10. P. 88-89.
13. Chikin A.V., Usov B.A. Complex additive for concrete mixtures and mortars // Concrete Technologies. 2014. № 3 (92). P. 16-17.
14. Kalashnikov V.I., Makhambetova K.N., Moroz M.N. Repellent dry mixtures for mortars with a metal stearate // Stroitel'stvo i arkhitektura: nauch. vestr. Voronezh. gos. arkh.-stroit. un-ta. 2008. № 2. P. 44-50.
15. Moroz M.N., Kalashnikov V.I., Suzdal'tsev O.V. Increased water resistance mineralnoshlakovykh binding complex hydrophobic additives // Modern scientific researches and innovations. 2014. № 8-1 (40). P. 104-107.
16. Nunes C. Hydrophobic lime based mortars with linseed oil: Characterization and durability assessment // Cement and Concrete Research. 2014. Vol. 61-62. P. 28-39.
17. Allahverdi A., Padar Z., Organo-modified Bentonite as an admixture for Portland Cement Mortar // The 6th International Chemical Engineering Congress and Exhibition (IChEC 2009), Kish Island, Iran, 16-20 November, 2009.
18. Muzenski S. W., Flores-Vivian I., Sobolev K. The Development of Hydrophobic and Superhydrophobic Cementitious Composites // 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures 24-26 July 2014. Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA.
19. Muzenski S., Flores-Vivian I., Sobolev K. Hydrophobic engineered cementitious composites for highway applications // Cement and Concrete Composites. 2015. Vol. 57. P. 68-74.
20. Sobolev K., Nosonovsky M., Krupenkin T., Flores-Vivian I., Rao S., Kozhukhova M., Hejazi V., Muzenski S., Bosch B., Rivero R. Anti-Icing and De-Icing Superhydrophobic Concrete to Improve the Safety on Critical Elements on Roadway Pavements [Elektronnyi resurs]: monogr. URL: [http://www.wistrans.org/cfire/documents/FR\\_CFIRE0703.pdf](http://www.wistrans.org/cfire/documents/FR_CFIRE0703.pdf) (data obrashcheniya: 14.04.2015).

### References

1. Karnaukhov Yu.P. Concrete mix: pat 1313828 SSSR. № 3906811; zayavl. 10.04.85; opubl. 30.05.87; Byul. № 20.
2. Chikichev A.A., Belykh S.A., Glebov M.P. Theoretical prerequisites for creating sanitizing plaster on the basis of local technological wastes // Estestvennye i inzhenernye nauki. 2012. 183 p.
3. Chikichev A.A., Belykh S.A. Development of Cement sanitizing plaster with local technogenic wastes // Energiya molodykh - stroitel'nomu kompleksu: materialy vseros. nauch.-tekhn. konf. studentov, magistrantov, aspirantov, molodykh uchenykh. Bratsk, 2012. P. 22-24.
4. Chikichyov A.A. Dry mixes for sanitizing plasters with industrial wastes [Elektronnyi resurs]. URL: [http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf\\_2013.pdf](http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2013.pdf), p. 799-801.