

## ВЛИЯНИЕ ОРГАНОМОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ПИГМЕНТОВ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

И. Г. Успенская, Н. П. Левитина, М. Л. Шевченко

Данная работа посвящена исследованию свойств цемента, окрашенных органоминеральными пигментами, которые сочетают свойства органической и минеральной составляющих: высокую красящую способность органического пигмента и свойство слоистых минералов улучшать прочность цементного камня. Органоминеральные пигменты получали путем осаждения на дисперсных минералах-монтмориллонитах полиаминов — модификаторов и прямых и кислотных красителей [1]. В качестве модификаторов применяли соли четвертичного производного полиметиленаполифениленполиамина (ЧПМФА) и полиэтиленполиамины (ПЭПА), органомонтмориллониты которых способствуют наибольшему увеличению прочности цемента [2]. При адсорбции солей полиаминов межслоевое пространство минерала расширяется и органические молекулы внедряются в его структуру, вследствие чего окраска органоминералов не изменяется под действием кислот, щелочей, органических растворителей.

Полученные по методике [1] органомонтмориллонитовые пигменты (в виде паст) вводили в цемент в количестве от 1 до 4 % на сухое вещество от веса цемента. Из цементного теста нормальной густоты формовали кубики ( $2 \times 2 \times 2$  см<sup>3</sup>) и плиты из раствора (1 : 3), которые твердели в воздушно-влажных условиях. Результаты испытаний образцов (кубиков на прочность и плит на светостойкость) представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Прочность цементного камня, наполненного органомонтмориллонитовыми пигментами

Пигмент прямой светопрочный	Количество пигмента, %	ЧПМФА				ПЭПА							
		Нормальная густота, %	$\sigma_{сж}$ (кг/см <sup>2</sup> ) после выдержки, сут				Нормальная густота, %	$\sigma_{сж}$ (кг/см <sup>2</sup> ) после выдержки, сут					
			1	3	7	28		1	3	7	28		
Без добавок	—	24,0	180	420	640	730	24,0						
Оранжевый 5К	1	24,0	110	235	450	750	24,0	225	475	680	825		
	2	25,0	125	330	425	740	23,0	275	400	675	800		
	4	27,0	85	230	400	690	24,0	200	325	490	815		
Алый 2Ж	1	25,5	240	370	600	850	26,0	180	445	—	875		
	2	26,5	200	310	450	750	26,0	200	430	—	850		
	4	29,0	180	220	375	700	25,0	180	360	—	825		
Бордо 4ЖМ	2	25,5	155	320	425	775	26,0	150	460	570	830		
Рубиновый МУ	2	26,0	180	310	490	755	27,0	230	450	525	750		
Бирюзовый	2	27,0	220	340	500	775	25,0	170	380	575	790		
Фиолетовый КМУ	2	24,0	200	375	465	780	28,0	—	175	440	750		

Коррозионную стойкость испытывали на образцах-призмах  $2 \times 2 \times 8$  см<sup>3</sup> (из раствора 1 : 3 при водоцементном отношении 0,35 и 2 % добавок) после месячного твердения их в воде. В качестве агрессивной среды применяли 5 %-ный раствор сульфата магния. Коррозионная стойкость образцов приведена в табл. 3.

Анализ полученных данных показал (табл. 1), что введение в цемент органомонтмориллонитовых пигментов в количестве до 2 % не снижает прочности цементного камня, а, напротив, увеличивает ее. При 4 %-ном содержании пигментов наблюдается снижение прочности для

образцов с высоким водоцементным отношением. Из сравнения значений прочности образцов одного цвета, но с разными модификаторами и разного цвета с одинаковыми модификаторами следует, что прочность цементного камня зависит как от строения модификатора, так и красителя, которые содержатся в органоминеральном пигменте.

Электронно-микроскопические исследования образцов-кубков (после 28-суточного выдерживания) показали, что окрашенные органомонтмориллониты ускоряют формирование кристаллизационной структуры цемента. Форма разрыхляющих структурных элементов различна и определяется природой модификатора минерала. Так, в структуре

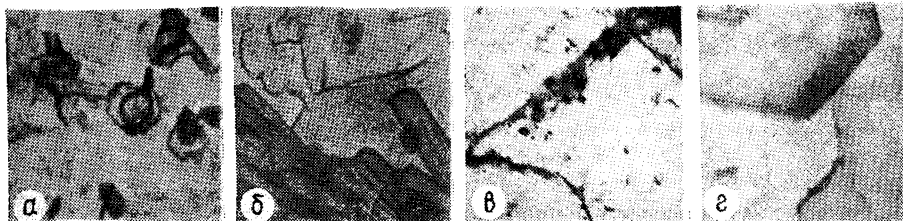


Рис. 1. Электронные микрофотографии реплик с поверхностями цементного камня, наполненного прямыми светопрочными органомонтмориллонитовыми пигментами, содержащими различные красители и модификаторы: а — оранжевый 2Ж и ЧПМФА; б — прямой желтый О и ЧПМФА; в — оранжевый 2Ж и ПЭПА; г — желтый О и ПЭПА ( $\times 11500$ ).

цементного камня, содержащего органоминеральные пигменты с ЧПМФА, преобладают удлиненные призматические кристаллы, характерные для этtringита, а в структуре с ПЭПА — гексагональные пластины (рис. 1). Наблюдаемое различие в структурах можно объяснить различными гидрофильными свойствами поверхности исследуемых ор-

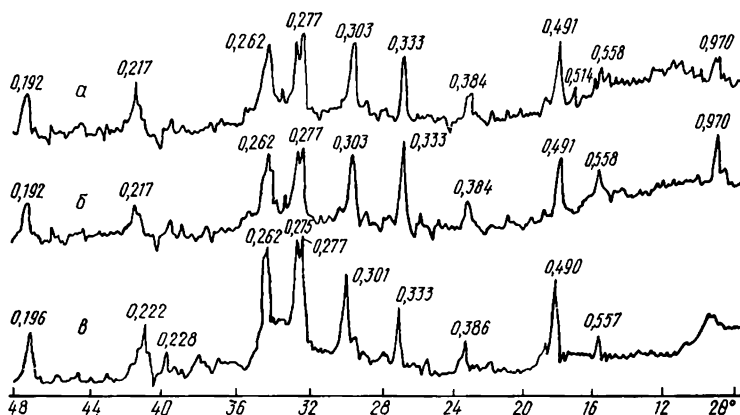


Рис. 2. Рентгенограммы цементного камня (а), наполненного органомонтмориллонитовыми пигментами, содержащими краситель прямой желтый светопрочный О и модификаторы ЧПМФА (б), ПЭПА (в).

ганоминералов [2]. Кроме того, обменный комплекс пигментов на основе четвертичных солей содержит в отличие от такового на ПЭПА ионы метилсерной кислоты, которые, как видно, уменьшают растворение  $C_3A$  и переосаждение его в структуру. Наличие в цементах сульфатных групп способствует росту кристаллов этtringита, что согласуется с рентгенографическими данными. Рентгенограммы цементного камня, наполненного органоминеральными пигментами, содержащими ЧПМФА, отличаются более интенсивным рефлексом при 0,970 нм, характерным для этtringита (рис. 2), а содержание ПЭПА — рефлексом 0,514 нм для  $C_3S$ .

Таблица 2

## Светостойкость окрашенных цементов

Пигмент прямой светопрочный	Устойчивость к свету, баллы		Пигмент прямой светопрочный	Устойчивость к свету, баллы	
	ЧПМФА	ПЭПА		ЧПМФА	ПЭПА
Оранжевый 5К	5—6	6	Рубиновый МУ	7—8	7
Алый 2Ж	4	4	Бирюзовый	8	8
Бордо 4ЖМ	4—5	5	Фиолетовый КМУ	6	6

Таблица 3

## Коррозионная стойкость цементного камня, содержащего добавки (2 %) окрашенного и неокрашенного органомонтмориллонита

Срок испытаний, мес	Без добавки		Природный монтмориллонит		ЧПМФА-монтмориллонит		ЧПМФА-монтмориллонит прямой бирюзовый светопрочный	
	$\sigma_{сж}^*$ , кг/см <sup>2</sup>	<i>k</i>	$\sigma_{сж}^*$ , кг/см <sup>2</sup>	<i>k</i>	$\sigma_{сж}^*$ , кг/см <sup>2</sup>	<i>k</i>	$\sigma_{сж}^*$ , кг/см <sup>2</sup>	<i>k</i>
1	360	1,06	340	1,06	320	1,17	410	1,07
	$\frac{390}{}$		$\frac{360}{}$		$\frac{375}{}$		$\frac{440}{}$	
2	420	0,93	360	1,06	330	1,15	420	1,08
	$\frac{390}{}$		$\frac{380}{}$		$\frac{380}{}$		$\frac{455}{}$	
4	450	0,87	370	1,05	350	1,10	440	1,10
	$\frac{390}{}$		$\frac{390}{}$		$\frac{385}{}$		$\frac{490}{}$	
6	450	0,76	410	1,05	410	1,10	465	1,08
	$\frac{350}{}$		$\frac{430}{}$		$\frac{450}{}$		$\frac{500}{}$	
8	—	—	400	0,97	415	1,06	475	0,97
			$\frac{390}{}$		$\frac{440}{}$		$\frac{460}{}$	
12	—	—	400	0,90	425	1,02	475	0,95
			$\frac{360}{}$		$\frac{435}{}$		$\frac{440}{}$	

\* H<sub>2</sub>O/MgSO<sub>4</sub>.

Обладая достаточно интенсивной и яркой окраской, цементный камень, содержащий органомонтмориллонитовые пигменты, отличается улучшенной коррозионной стойкостью по сравнению с исходным (табл. 3). Если образцы исходного цементного камня выдерживали испытания на коррозионную стойкость в 5 %-ном водном растворе MgSO<sub>4</sub> до 6 месяцев (*k*=0,76), то с добавками бирюзового пигмента — больше 12 месяцев (*k*=0,95).

1. А. с. 305176 (СССР). Способ получения пигментов / М. Л. Шевченко, И. Г. Успенская, Э. Д. Рус, И. И. Тупица.— Оpubл. в Б. И., 1971, № 18.
2. Левитина Н. П., Успенская И. Г., Лойко А. В. Влияние органомонтмориллонитов на структуру и свойства цементного камня.— Вопросы химии и хим. технологии, 1978, вып. 53, с. 83—87.

Львовский  
политехнический институтПоступила  
29 марта 1982 г.