

УДК 691.55

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОГО ПОЛИМЕРЦЕМЕНТНОГО ШТУКАТУРНОГО РАСТВОРА

Парута В.А. доц., Русев А.Г., студ., Цонда Д.А., студ.

*Одесская государственная академия строительства и архитектуры,  
г.Одесса*

Штукатурные полимерцементные растворы являются системами, состоящие из полимерцементной матрицы, заполнителя, наполнителя и микродисперсного армирования. Их характеристики и долговечность зависят от структуры, поэтому важно понимать процессы структурообразования при твердении такой системы и целенаправленно влиять на их протекание.

Методы и приемы управления структурообразованием полимерцементного штукатурного раствора основаны на информации о процессах протекающих при его твердения. За основу периодизации процессов мы принимаем типы возникающей структуры, термодинамические характеристики системы, термокинетические данные, изменение электрического потенциала, структурно - механические свойства и др.

Основным в теоретическом и практическом плане вопросом модифицирования штукатурных растворов представляется установление взаимосвязи между составом, строением модификаторов и их ролью в процессах гидратации и формирования структуры. Структура и свойства полимерцементного штукатурного раствора предопределяется процессами гидратации цемента и образования полимерных мембран, а также их взаимодействием с микродисперсным армированием.

Твердение штукатурного раствора являются следствием реакций между водой, минералами цемента и полимерными добавками, включающие стадии смачивания, адсорбции, растворения, гидролиза, зародышеобразования, роста кристаллов, рекристаллизации, образование полимерных мембран [1,2]. В результате образуются структуры различного пространственного масштаба, которые определяют физикохимические и механические свойства штукатурного раствора. Действие добавок проявляется на интенсивности и качественной картине процессов гидратации, что приводит к изменению (модифицированию) коллоидных структур и структур твердения и,

соответственно, отражается на реологических и физико-механических свойствах смеси и затвердевшего раствора.

Особенностью структурообразования полимерцементного композита является протекание, в несколько этапов, взаимозависимых процессов: твердения цементной системы и пленкообразования полимера, каждый по своим законам и схемам, при взаимном влиянии. Процесс гидратации цемента предшествует процессу образования полимерной пленки. Механизм твердения цемента в присутствии модифицирующих добавок включает:

- начальное растворение цемента и полимеров, гидратацию цемента с образованием геля и зародышеобразованием кристаллогидратов;
- адсорбции полимерных частиц на поверхности геля, кристаллогидратов, мелкого заполнителя и наполнителя;
- формирования контактной зоны полимерцементной матрицы с мелким заполнителем и наполнителем;
- сращивание кристаллогидратов между собой и прорастание их через полимерные мембраны;
- испарение воды и образование полимерных мембран как завешающий этап структурообразования полимерцементного композита;
- одновременно протекают процессы структурообразование контактной зоны «газобетонная кладка-штукатурное покрытие»;

Рассмотрим процессы структурообразования системы «кладка-штукатурное покрытие» подробнее. Диспергация полимерных добавок и гидратация цемента начинается после смешивания сухой смеси с водой. В процессе гидратации безводные клинкерные минералы (силикаты, алюминаты и аллюмоферриты кальция) превращаются в соответствующие кристаллогидраты-гидросиликаты, гидроалюминаты, гидроферриты кальция, гидрооксид кальция. Сперпластификатор, адсорбируясь на гидратирующихся цементных зернах, уменьшает их агрегацию и дезагрегирует образовавшиеся цементные конгломераты [1,3]. Быстро (30-60 сек), происходит диспергирование в воде редицергируемого полимерного порошка (РПП), с образованием полимерных частиц размером 0,01-0,5 мкм [2,4] (рис. 1).

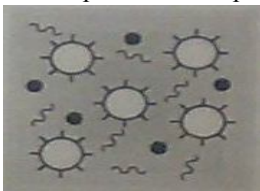


Рис. 1. Образование водной дисперсии полимеров из РПП

При достижении некоторой критической концентрации дисперсных фаз в жидкой среде, агрегативно неустойчивая система

переходит к когуляционной структуре. Возникает объемный пространственный каркас образуемой дисперсными частицами, которые соединены между собой через тонкие водные прослойки и водные дисперсии полимеров.

Полимерные частицы оказывают влияние на процесс структурообразования материала. Они обладают высокой сольватирующей способностью благодаря возможности образовывать большое число водородных связей [5,6]. Поэтому частички полимера оседают на поверхности цементного геля, непрореагировавших зерна цемента, мелкого заполнителя и агрегируются в виде полимерных мембран, в объем которых входят молекулы воды (рис.2) [6].

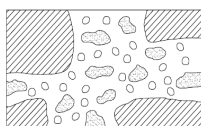
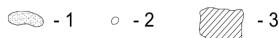


Рис.2. Структура полимерцементного штукатурного раствора после смешивания с водой 1.Непрогидратированные зерна цемента 2.Частицы полимера 3.Зерна мелкого заполнителя и наполнителя



Наличие таких мембран, изменяет кинетику гидратации клинкерных минералов, позитивно влияя на формирование структуры гидратных новообразований. Наибольшее влияние полимерные добавки оказывают на взаимодействие  $C_3A$  с водой, причем изменяется не только скорость процесса, но и фазовый состав цементного камня. Наблюдается небольшое замедление гидратации  $C_3A$  через 1 час после смешивания. В последующие сроки, они ускоряют гидратацию трехкальциевого гидроалюмината, которая практически завершается к 28 суткам.

Интенсивное гидратообразование в системе сопровождается, наряду с  $C_3AH_6$ , преимущественным синтезом гексагональных кальциевых гидратов [5,6]. Процесс гидратации  $C_3S$  в присутствии полимеров замедляется, особенно на начальных стадиях твердения. Однако на 20—30 сутки твердения степень гидратации алита одинакова как в полимерцементном вяжущем так в цементном камне без добавок [6]. При этом фазовый состав цементного камня представлен волокнистыми гидросиликатами и гидроксидом кальция [7]. На гидратацию  $C_2S$  полимерные добавки практически не оказывают влияния, поскольку этот минерал в начальные сроки характеризуется низкой активностью, а в поздние сроки воздействие полимерной составляющей снижается.

Частицы метилцеллюлозы, рассеянные между зёрнами цемента, адсорбируются на их активных центрах. Молекулы метилцеллюлозы,

удерживая воду силами межмолекулярного взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса), равными теплоте испарения и энергии капиллярной диффузии воды, образуют аква-комплексы. Они оказывают замедляющий эффект, обеспечивая равномерность и большую степень гидратации цемента [8].

Образовавшиеся аква-комплексы, замедляют гидратацию трехкальциевого алюмината, который проявляется до возраста 28 суток. В последующие сроки в системе идет образование  $C_3AH_6$ . Качественный состав новообразований и количественное соотношение между ними соответствует тому, которое имеет место при гидратации  $C_3A$  в воде без добавок [7]. Добавки производных метилцеллюлозы, оказывает замедляющий эффект и на гидратацию трехкальциевого силиката однако к 28 суткам степень гидратации  $C_3S$  без добавки и с добавкой становится сопоставимой [7].

В процессе когуляционного структурообразования происходит зарождение зародышей кристаллов новообразований, и структура композита принимает вид (Рис. 3). При этом, прочных химических связей между неорганической и органической составляющей структуры не наблюдается, а взаимодействие имеет коагуляционный характер, основанный на слабых водородных и ван-дер-ваальсовых связях.

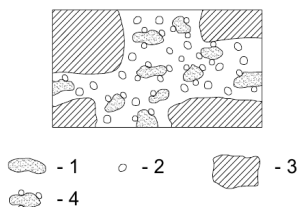


Рис. 3. Коагуляционная структура полимерцементного штукатурного раствора  
 1. Негидратированные зерна цемента  
 2. Частицы полимера  
 3. Зерна мелкого заполнителя и наполнителя  
 4. Полимерные дисперсные частицы

Важным элементом структуры является контактная зона между полимерцементным камнем, заполнителем и наполнителем. Формирование ее начинается уже на начальной стадии твердения растворной смеси. Поверхность зерен заполнителя и наполнителя, при твердении полимерцементного вяжущего выполняют роль подложки, облегчающей образование кристаллических зародышей гидратов.

На поверхности кварцевого заполнителя, быстро выделяются кристаллические зародыши, представленные преимущественно гидросиликатами кальция. На высокодисперсных частицах шлака, входящих в состав шлакопортландцемента, происходит осаждение продуктов гидратации, эти частицы служат центрами нуклеации и кристаллизации. Через одни сутки гидратационного процесса на

поверхности частиц происходит хемосорбция  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  из жидкой фазы, что препятствует образованию кристаллизации этtringита, а через 3 сут начинается пуццолановая реакция. Происходит образование дополнительного количества  $\text{CSH}(1)$  за счет взаимодействия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с активным кремнеземом или алюмосиликатом наполнителя. Следствием этого является образование дополнительных фазовых контактов (контактов срастания между кристаллогидратами), что улучшает структуру композита.

С компонентами цементного камня химически взаимодействуют и карбонатные заполнитель и наполнитель. Наблюдается химического взаимодействия известняка с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , в результате чего образуются гидрокарбонат кальция  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , прочно связывающий кристаллы гидроксида кальция с поверхностью известняка [9,10]. Этим объясняется повышенная механическая прочность контактной зоны между цементным камнем и карбонатной породой [11]. При взаимодействии с трехкальциевым алюминатом ( $\text{C}_3\text{A}$ ) и продуктами его гидратации, образуется гидрокарбо-алюминатные фазы ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и др.) [200, 201, 202, 217]. В присутствии известняка наблюдается увеличение скорости гидратации трёхкальциевого силиката [1,8].

Заполнители из вулканических горных пород (перлит, вермикулит) также активно взаимодействуют с минералами портландцемента (Б.Н. Виноградов). При использовании керамзитового песка и наполнителя, входящие в их состав аморфизованное глинистое вещество и алюмосиликатное стекло взаимодействуют с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , образуя преимущественно гидросиликаты.

Наличие полимера в полимерцементном вяжущем увеличивает его сцепление с заполнителем в 2—5 раз. Рост сцепления объясняется тем, что жидкая фаза цементного камня, содержащая полимерные частицы, ионы кальция, алюминатные и кремнийкислородные анионы, проникает в поры заполнителя, а протекающие процессы гидратации и полимеризации прочно соединяют контактирующие материалы.

В дальнейшем происходит увеличение количества новообразований их рост и слияние. Возрастает прочность и вязкость образующейся структуры (рис. 4).

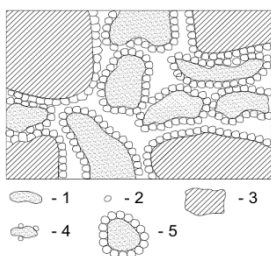


Рис. 4. Коагуляционно-кристаллизационная структура полимерцементного штукатурного раствора 1. Непрогидратированные зерна цемента 2. Частицы полимера 3. Зерна мелкого заполнителя и наполнителя 4. Полимерные дисперсные частицы; 5. Зародыши кристаллов с

адсорбированными на их поверхности полимерными частицами

В результате гидратации  $C_3A$  и  $C_3S$ , часть воды связывается в гидроалюминаты и гидросиликаты кальция, происходит также частичное ее испарение. Это приводит к коагуляции полимерной фазы и образованию фрагментов мембран между гидратированными и исходными частицами цемента, заполнителя и наполнителя. В последующий период происходит взаимное прорастание двух фаз (неорганической и полимерной): полимерная составляющая заполняет поровое пространство и возникающие дефектные места, уплотняя и соединяя дополнительно. Полимерная фибра в результате этих процессов оказывается в полимерцементной матрице. В результате чего образуется полимерцементный конгломерат (рис.5).



Рис.5. Структура затвердевшего раствора  
1.Непрогидратированные зерна цемента  
2.Частицы полимера  
3.Зерна мелкого заполнителя и наполнителя  
4.Смесь непрогидратированных частиц цемента и цементного геля с осажденными на их поверхности частичками полимера  
5.Смесь цементного геля и негидратированных частиц цемента окруженных плотно упакованным слоем полимерных частиц,  
6.Гидраты цемента, окруженные полимерными пленками или мембранами.  
7.Вовлеченный воздух.

Одновременно протекают процессы формирования контактной зоны «газобетонная кладка-штукатурное покрытие». Формирования контактной зоны включают коллоидно-химические явления и связанные с ними поверхностные явления и эффекты: адсорбцию, хемосорбцию, диффузию и др. Жидкая фаза растворной смеси, содержащая полимерные частицы, ионы кальция, алюминатные и кремнийкислородные анионы, проникает в поры газобетонной кладки, а протекающие процессы гидратации и полимеризации прочно соединяют контактирующие материалы. Гидросиликаты, гидроалюминаты газобетонной кладки выполняют роль центров кристаллизации, ускоряя твердение полимерцементного раствора и формирование бездефектной контактной зоны. В результате получаем штукатурное покрытие связанное с кладкой как химически, молекулярным притяжением, так и механически, за счет сцепления полимерцементного раствора с неровностями поверхности газобетонной кладки.

В результате описанных процессов формируется структура штукатурного раствора с ярко выраженной гетерогенностью. Она состоит из непрореагировавших с водой частиц клинкера, цементного геля, кристаллов новообразований, полимерных пленок адсорбированных на частицах геля и кристаллах новообразований и пор, заполненных воздухом или водой (рис.6).

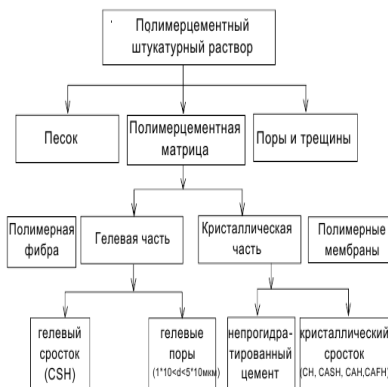


Рис.6. Структурная модель полимерцементного штукатурного раствора

### **Вывод**

Сросшиеся цементные новообразования создают кристаллизационно-коагуляционную структуру, а полимерные мембраны внедрены в каркас образованный минералами цемента. Образовавшийся жесткий пространственный неограниченный скелет укреплен в ослабленных дефектных точках (поры, трещины) полимером.

### **SUMMARY**

The successful solution of the problem of obtaining crack resistance persistent shtukturnyh solutions impossible without theoretical generalization and knowledge about the processes that lead to the formation of a structure and physico-mechanical properties of the material, their relationship with the state of the raw materials, composition and processes of hardening.

### **Литература**

1. Taylor, H. F. W., Portland Cement: Hydration Products, J. Edn. Mod. Materials, Sci. & Eng., 3:429-449 (1981).
2. Ramachandran V. S., Concrete Admixtures Handbook, Noyes Publications, NJ, USA (1995) p. 1152.

3. Тейлор Х. Химия цемента, М., Мир, 1996. - 560 с.
4. Р.Цюрбригген, П.Дильгер Дисперсные полимерные порошки – особенности поведения в сухих строительных смесях// Строительные материалы №3, 1999, с.10-12
5. Довгань И.В., Кириленко Г.А., Семенова С.В. Исследование кинетики твердения минеральных вяжущих, модифицированных полярными полимерами Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. Випуск № 31, Одеса „Місто майстрів”, 2008. с.134-136
6. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров: Пер. с англ.- М.: Химия, 1976.- 416с.
7. А.С.Коломацкий, С.В.Кучеев, С.А.Коломацкий Гидратация клинкерных минералов с полимерными добавками Строительные материалы 2000г, №9, с.12-13
8. Larbi J.A., Bijen J.M. The chemistry of the pore fluid of silica fume-blended cement systems //Cem. and Concr. Res. -1990. -V20. -№4. -pp.506-516.
9. Kjellsen K.O., Lagerblad B. Influence of natural minerals in the filler fraction on hydration and properties of mortars. Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1995, 41с.
10. Oshio A. Sone T. Matsui A. Properties of Concrete Containing Mineral Powders, Cement Association of Japan Review, 1987, pp. 114-117.
11. Monteiro P.J.M., Mehta P.K. Interaction between Carbonate Rock and Cement Paste. Взаимодействие карбонатного заполнителя с цементным тестом //Cem. and Concr. Res. -1986. -№2. -pp.127-134.
12. Соломатов В.И., Выровой В.Н. и др. Композиционные строительные материалы и конструкции повышенной материалоемкости. Киев: Будивельник, 1991. -144 с., ил.



