

ОБРАЗОВАНИЕ В РОССИИ И АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ

Меретуков Заур Айдамирович,

доктор технических наук, доцент,
заведующий кафедрой «Строительных и общепрофессиональных дисциплин»,
ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический университет»,
г. Майкоп;

Надыров Рафаиль Гайзиевич,

кандидат технических наук,
доцент кафедры строительных и общепрофессиональных дисциплин,
ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический университет»,
г. Майкоп;

Вердыш Игорь Григорьевич,

магистрант по специальности 08.04.01-Строительство,
ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический университет»,
г. Майкоп;

Терновых Александр Алексеевич,

магистрант по специальности 08.04.01-Строительство,
ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический университет»,
г. Майкоп;

Ларионов Юрий Михайлович,

кандидат сельскохозяйственных наук,
доцент кафедры строительных и общепрофессиональных дисциплин,
ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический университет»,
г. Майкоп

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВКАХ К СТРОИТЕЛЬНЫМ РАСТВОРАМ

Аннотация. В данной статье объектом изучения является состав сухих строительных смесей (ССС) на основе портландцемента. Изучаются различные добавки и особенности веществ реагирующие на конкретные условия работы в конструкциях, реакции с другими

ОБРАЗОВАНИЕ В РОССИИ И АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ

материалами, дисперсные свойства и адгезия. Рассмотрены различные термические процессы, возникающие при гидратации данных смесей.

Ключевые слова: портландцемент, сухие строительные смеси, полимерные порошки, растворимые в воде полимеры, степень гидратации.

Большая часть составов сухих строительных смесей (ССС) на основе портландцемента содержит редиспергируемые полимерные порошки (РПП), образующие водные дисперсии (латексы) при затворении СССР водой. Во время замерзания воды становятся маловероятными пленкообразование и коалесценция частиц латекса. Также кроме полимерных дисперсий (полимерных частиц, нерастворимых в воде), в состав СССР также зачастую входят растворимые в воде полимеры (эферы целлюлозы и др.)

В основном сухие строительные смеси предназначены для нанесения тонким слоем на строительную конструкцию, имеющую большую массу в сравнении с наносимым на нее материалом. Поверхность данной конструкции может иметь, как малую положительную, так и вовсе отрицательную температуру, соответственно температура тонкослойного раствора при нанесении быстро опускается до температуры подложки. Экзотермические процессы, возникающие при гидратации цемента, не способны значительно поднять температуру смеси. Обычно, СССР являются цементно-полимерными композициями [1-4].

Изначально цемент и полимер, как составляющие данных композиций, химически индифферентные по отношению друг к другу, но каждый из них имеет свои законы и схемы твердения. В то же время, их взаимное влияние является существенным. Происходит экранирование безводных цементных минералов стабилизаторами такими, как

ОБРАЗОВАНИЕ В РОССИИ И АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ

поверхностноактивные вещества (ПАВ), освобождающимися при слиянии частиц РПП, а также поливиниловым спиртом (ПВС), обычно присутствующим в качестве защитного коллоида в системе, что приводит к торможению процессов гидратации. В свою очередь, гидратируясь, цементные минералы обезвоживают изнутри полимерную дисперсию, тем самым они создают необходимые условия для сближения, а затем и слияния полимерных частиц в составляющие полимерных пленок. Значащим для пленкообразования фактором, при этом, является воздействие на полимерную частицу солей (ионы K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , OH^-), которые при затворении цемента водой из растворимых компонентов цемента переходят в раствор. Эти соли безусловно влияют на коагуляционную устойчивость частиц. Для обеспечения устойчивости в этих системах данные полимерные частицы обычно специально дополнительно стабилизируют. Так как процессы отвердевания цементно-полимерных систем регулируются происходящими в системе химическими реакциями, то существенным фактором воздействия на них является температура протекания этих реакций. По химическим законам понижение температуры обязательно вызовет замедление данных реакций, и чем ниже будет температура твердения, тем сильнее замедление — практически вплоть до полной остановки процесса твердения.

В цементных растворах, замороженных сразу после изготовления, без противоморозных добавок, в диапазоне температур $-2^\circ C \dots -5^\circ C$, большая часть воды превращается в лед. При данной температуре замерзание воды происходит в порах, имеющих радиус более $0,1 \text{ мкм}$. При понижении температуры до $-10^\circ C$ и более незначительно увеличивается количество замерзающей воды (замерзание происходит в порах, не превышающих в диаметре $0,1 \text{ мкм}$). Незамерзающая вода затвердевшего

ОБРАЗОВАНИЕ В РОССИИ И АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ

цемента находится в порах, образующихся после химической усадки (контракции) и в CSH- геле, и только при понижении температуры до -40°C происходит замерзание воды, которая находится в контракционных порах (около $0,05\text{ мкм}$), при температуре ниже -60°C — находящаяся в микропорах сорбированная вода. Замерзание воды в твердеющих цементных системах определяют два основных фактора: значение водоцементного отношения (В/Ц) и степень гидратации цемента (до момента замерзания).

Степень гидратации напрямую зависит от времени выдержки до замораживания растворной смеси. Применительно к сухим строительным смесям время выдержки смеси до момента замерзания не превышает времени живучести смеси (обычно в пределах 3 часов).

Из-за тонкого слоя наносимой смеси в большинстве случаев можно пренебречь временем ее охлаждения до отрицательной температуры после нанесения

Таким образом, растворная смесь подвергается замораживанию сразу же или в течение 1-3 часа после приготовления (условно). Гидратация возобновляется если температура становится положительной в последующем.

Таким образом можно сформулировать основные положения твердения цементных систем в условиях отрицательных температур [2]:

1. Гидратация цемента и твердение раствора при отрицательной температуре находятся в прямой зависимости от наличия в них жидкой фазы.

2. Замерзание жидкой фазы может не только замедлить, но и вовсе прервать процесс гидратации цемента, а также нарушить физическую структуру цементного камня, особенно его сцепление с заполнителем.

ОБРАЗОВАНИЕ В РОССИИ И АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ

3. Процесс замерзания раствора происходит от внешних слоев к внутренним.

4. При отрицательной температуре замерзает сначала свободная вода в макропорах, затем капиллярная, а при понижении температуры - гелевая (при увеличении в объеме, разрыхляется сформировавшийся конгломерат).

5. Чем раньше раствор замерзает, тем больше он теряет в прочности, увеличивается водопроницаемость и уменьшается морозостойкость.

6. Внутренние деформации происходят только при полном насыщении раствора при отрицательных температурах.

7. В воздушно-сухих бетонах внутренняя деформация практически отсутствует, т.к. при аналогичных условиях они имеют достаточное количество пор для расширения льда.

8. Температура, близкая к 0°C может оказать негативное влияние на формирование структуры. При этой температуре происходит медленное образование крупных кристаллов льда. В начальной стадии твердения в межзерновом пространстве происходит разрушение слабого кристаллического каркаса.

9. Для затвердевшего раствора наиболее опасной является пониженная температура, вызывающая замерзание воды в гелях и тонких капиллярах. Раствор пребывает в стадии анабиоза.

Обсуждая эти и другие данные по твердению цемента в отсутствие противоморозных добавок при отрицательных температурах окружающей среды, можно отметить следующее: для того, чтобы сохранилась необходимая для хотя бы небольшой гидратации вода, в твердеющем на морозе цементе, необходимо наличие уже сформированной микроструктуры, содержащей воду, не замерзающую при 0°C , то есть коагуля-

ОБРАЗОВАНИЕ В РОССИИ И АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ

ционной структуры, содержащей определенное количество контракционных и гелевых пор. Такая структура появляется в период от момента затворения водой цементной смеси до ее охлаждения на низкотемпературной подложке. Вода, накопившаяся в микроструктурах гидратирующегося цемента (кроме связанной химически) и не превратившаяся в лед, становится резервом для продолжения гидратации цемента при отрицательных температурах.

Остальная вода, превратившаяся в лед, заполняющая межзерновое пространство, остается вне реакции гидратации. Отсюда следует, что способность цемента гидратироваться на морозе зависит в основном от его активности (способности к гидратообразованию), определяющейся тонкостью помола, фазово-минералогическим составом, содержанием гидравлических добавок и их видом.

Гидратация цемента при отрицательных температурах с применением противоморозных добавок, обеспечивающих наличие в системе жидкой фазы, сильно осложняется вследствие изменения физико-химических свойств самой воды из-за влияния добавок на растворимость цементных минералов и продуктов их гидратации, из-за растворения в ней солей-электролитов, а также из-за изменения коллоидно-химических свойств цементных частиц. Процессы осложняются еще физико-химическим взаимодействием противоморозных добавок с цементными минералами и продуктами их гидратации, в результате чего изменяется кинетика схватывания и твердения цементных минералов, в системе же появляются новые химические соединения - продукты взаимодействия противоморозных добавок и цементных фаз. Изменяется микро- и макроструктура цементного камня.

Особенно важно что, химически не прореагировавшие с твердеющим цементом добавки в дальнейшем выкристаллизовываются в виде

ОБРАЗОВАНИЕ В РОССИИ И АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ

самостоятельных солевых фаз. Противоморозные добавки участвуют в образовании оксисолей и двойных солей гидратов: гидрокарбоалюминатов, оксихлоридов, гидронитриталюминатов, гидрохлоралюминатов, гидроксинитратов кальция.

При пониженных температурах основное количество противоморозных добавок связывается в соединения этого типа за первые 3-7 суток гидратации, к 14 суткам эти реакции завершаются. Во время твердения состав поровой жидкости постоянно меняется: вследствие химического поглощения воды цементными минералами растворы концентрируются, но концентрация электролитов в воде снижается при кристаллизации двойных солей.

Необходимая для гидратации цемента вода вновь высвобождается. Противоморозные добавки, кроме прямого (физико-химического) понижения температуры замерзания воды, приводят к перераспределению пор цементного камня в сторону образования микропористой структуры, в которой, как уже указывалось выше, физико-химически связанная вода замерзает при температурах меньше 0°C. Таким образом, при отрицательных температурах цементная часть данной цементно-полимерной системы при наличии в ней противоморозных добавок образует цементный камень.

Безусловно, свойства этого камня отличаются от свойств цементного камня, затвердевшего без применения противоморозных добавок. Но как показывают результаты многочисленных работ и существующая практика, его прочность, коррозионная стойкость, морозостойкость, деформативные свойства достаточно приемлемы для использования цементных систем с противоморозными добавками при изготовлении строительных конструкций и изделий, предполагающих большое количество областей применения.

ОБРАЗОВАНИЕ В РОССИИ И АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ

Водная дисперсия органического полимера является вторым ингредиентом твердеющих цементно-полимерных композиций, к ним относится большинство ССС (сухих строительных смесей). Обычно в ССС применяют сухие дисперсии полимеров (сополимеров винил-ацетата и этилена, акрилата, стирола, лаурата), при затворении водой способные очень быстро образовывать устойчивые водные дисперсии в цементных системах. При замерзании воды эти водные системы радикальным образом изменяют и свои свойства, и свойства цементно-полимерной системы целиком.

Очевидно, что при положительных температурах при затворении ССС водой образуется полимерная дисперсия, а при нанесении на низкотемпературную подложку растворной смеси температура полимерной дисперсии падает до температуры этой подложки. При этом оценки требуют, как минимум, два свойства полимерной дисперсии: способность к слиянию (коалесценции) полимерных частиц и последующему пленкообразованию и ее коагуляционная (агрегативная) устойчивость. Согласно известным представлениям, у поверхности латексных частиц, модифицированной адсорбционными слоями стабилизаторов-эмульгаторов (как правило неионогенными ПАВ или анионоактивными), образуются гидратные прослойки, которые не замерзают при падении температуры ниже 0°C.

Эффективная толщина этих прослоек зависит от степени насыщения адсорбционных слоев (то есть от плотности заполнения поверхности латексной частицы стабилизирующим ПАВ), температуры и содержания в латексе электролитов, присутствия защитных коллоидов в системе и имеет порядок 10-8 м. Эти гидратные прослойки обуславливают структурное отталкивание (неэлектростатический фактор стабилизации). Агрегация и

ОБРАЗОВАНИЕ В РОССИИ И АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ

последующая коагуляция латекса происходит после полного заморозания свободной водной фазы (при температурах более низких, чем криогидратные точки растворов электролитов). Электролит, при замораживании латекса, выполняет двоякую дестабилизирующую роль:

1. Снижает электростатический барьер коагуляции.
2. Ослабляет структурное отталкивание.

Т.е. количество незамерзающей (гидратной) воды в латексе снижается при введении в него электролита. Так, при наличии противоморозных добавок в виде сильных электролитов (неорганических растворимых солей), РПП, превращенный в составе цементной растворной смеси в водную дисперсию, имеет многие предпосылки для коагуляции и агрегирования.

Повышение коагуляционной устойчивости латексов при замораживании может быть достигнуто путем их модифицирования добавками глицерина и этиленгликоля, образующими ассоциаты с ПАВ-стабилизаторами латексных частиц, в результате чего при действии отрицательных температур возрастает агрегативная устойчивость латексов.

Для ССС данный подход неприемлем из-за нецелесообразности введения жидкости в сухую смесь. Так для дальнейшего слияния латексных частиц и пленкообразования первым необходимым (но недостаточным) условием является отсутствие коагуляции при отрицательных температурах. Вторым условием образования полимерных пленок из латексных частиц является наличие жидкой фазы, являющейся средой для их слияния (коалесценции).

Полагается, что коалесценция станет маловероятной после заморозания воды. Но стоит понимать, что, если в присутствии противоморозных добавок не произойдет заморозания, водный раствор, находящийся в

ОБРАЗОВАНИЕ В РОССИИ И АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ

жидкой фазе, будет иметь отрицательную температуру, тем самым замедляя процессы коалесценции частиц. Кроме того, данные процессы возможны только при условии, наличия температуры полимерной водной дисперсии, не меньшей минимальной температуры пленкообразования (МТП) дисперсии конкретного полимерного состава. МТП может отличаться на десятки градусов для различных составов полимерных дисперсий.

Данные сведения являются лишь общим методологическим подходом для понимания процесса твердения цементно-полимерных композиций при отрицательных температурах, к которым относятся ССС на основе портландцемента модифицированные РПП. Условную схему твердения сухих строительных смесей при отрицательных температурах можно описать шестью следующими этапами [1,6-8];

1. Первый этап. Исходная сухая смесь до затворения водой представляет из себя смесь портландцемента (частицы размером 0-80 мкм), заполнителей (0,16 - 5 мм), редиспергируемого порошка (РПП) (50 - 250 мкм) и противоморозных сухих добавок (частицы размером 0,1 - 1 мм).

2. Второй этап – затворение водой сухой смеси. Изначально, сухая смесь выдерживается при положительных температурах, затем, затворяется теплой водой. Частицы цемента и заполнителя сухой смеси при затворении смачиваются водой и далее образуют грубую первичную дисперсию. При смачивании цемента водой происходит тепловыделение (теплота сорбции). В воде затворения начинается процесс редиспергация РПП, растворения противоморозных добавок и коллоидации цемента, обусловленный начальной его гидратацией.

3. Третий этап. Через 10 минут после затворения осуществляется перемешивание растворной смеси. При этом завершается диспергация

ОБРАЗОВАНИЕ В РОССИИ И АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ

РПП и заканчивается растворение противоморозных добавок (образуется полимерная дисперсия, состоящая из дисперсионной среды в виде редиспергированных полимерных частиц, со средним размером частиц 0,01- 0,5 мкм, и раствора электролитов). Оформляется структура полимерных частиц, включающая их поверхностную стабилизацию и образование гидратной оболочки. Важной характеристикой полимерной дисперсии на этом этапе является ее коагуляционная устойчивость к сильным электролитам (противоморозным добавкам).

Образовавшаяся полимерная дисперсия находится в межчастичном пространстве интенсивно гидратирующегося цемента.

4. Четвертый этап – хранение растворной смеси до использования. До нанесения на конструкцию, раствор некоторое время (в пределах живучести смеси) выдерживается при положительных температурах. В виду этого желательно выбирать противоморозные добавки, мало влияющие на сроки схватывания цемента. В данный период гидратация цемента ускоряется, и из полимерной дисперсии и цементного геля формируется легкоподвижная начальная коагуляционная структура. Гидратные фазы, формирующиеся на поверхности цементных минералов, образуют гелевые структуры, характеризующиеся присутствием сорбированной (гелевой) воды. На этой стадии степень гидратации цемента не превышает 2%. Чем этот этап дольше, тем незамерзающей впоследствии воды образуется в системе больше.

5. Пятый этап – нанесение на конструкцию (с отрицательной температурой) растворной смеси (предварительно вновь перемешивается). Вряд ли целесообразно планировать применение смесей при температурах ниже -10°C , учитывая характер общих условий выполнения отделочных работ, а также ограниченность опыта применения сухих смесей в условиях отрицательных температур. В момент нанесения минималь-

ОБРАЗОВАНИЕ В РОССИИ И АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ

ная температура растворной смеси должна быть на 20°-30°С выше проектируемой температуры эксплуатации. Рабочая поверхность должна быть сухой и без льда. При нанесении должны сохраняться технологические характеристики растворной смеси. Прежде всего это водоудерживающие свойства и пластичность (подвижность). Обезвоживание растворной смеси за счет гидратации цемента и частичного отсоса воды подложкой создают начальные условия для слияния полимерных частиц и образования фрагментов полимерной пленки, гидратационные процессы в растворной смеси продолжаются с обычной скоростью, так как растворная смесь на этом этапе находится еще при положительных температурах. На этой стадии проявляются адгезионные свойства цементного геля и полимерной части растворной смеси.

6. Шестой этап – формирование покрытия. Покрытие быстро остывает до проектной температуры из-за малой толщины слоя. Все процессы гидратации и структурообразования при этом замедляются. Тем не менее, через определенное время растворная смесь схватывается, но не замерзает и начинает медленно твердеть. При отрицательных температурах в присутствии жидкой фазы наряду с гидратацией цемента продолжается также слияние полимерных частиц и пленкообразование за счет дальнейшего обезвоживания системы. В результате чего формируется композиционная цементно-полимерная структура. Дальнейшее замораживание раствора при температуре ниже проектной возможно лишь в случае набора им некоторой критической прочности. [1-10]

На данный момент противоморозные добавки представлены довольно широким выбором: хлористые соли NaCl и CaCl_2 , нитрит натрия NaNO_2 и поташ K_2CO_3 , а также их различные комбинации, возможны варианты с применением мочевины. Все они регламентируются строительными нормами и правилами, как противоморозные добавки в бетон,

ОБРАЗОВАНИЕ В РОССИИ И АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ

но для применения в производстве работ с сухими смесями, они подходят плохо.

Замедленные реакции искажают механизм гидратации цемента и практически неизбежно приводят к последующему появлению высолов. Классические высолы возникают из-за гидроокисей щелочных и щелочноземельных металлов и дополнительно из-за солей, содержащихся в противоморозных добавках. Кроме того, немодифицированные смеси можно использовать только в толстых слоях, т.е. в случаях кладки на тонкий слой раствора (например, блоков из ячеистого бетона с низкой теплопроводностью) или тонкослойных клеев и штукатурок они не пригодны.

Список литературы

1. Корнеев В. И. О гидратации и твердении ССС при отрицательных температурах // 5-я международная специализированная конференция BaltiMix «Сухие строительные смеси для XXI века: технологии и бизнес». – URL: https://baltimix.ru/confer_archive/reports/doclad05/korneev.php (дата обращения 22.12.2020).
2. Гныря А. И., Коробков С.В. Технология бетонных работ в зимних условиях. – Томск : Издательство ТГАСУ, 2011.
3. Пашкевич С.А. Эффективные штукатурные растворы с добавкой низкомолекулярного полиэтиленоксида для зимних условий // Изд. «Стройматериалы». Научно-технический журнал «Строительные материалы». – 2010. – №8.
4. Пашкевич С.А., Пустовгар А.П., Голунов С.А., Адамцевич А.О. Применение противоморозных добавок в базовых штукатурных составах систем фасадной скрепленной теплоизоляции // Изд. «Стройматериалы». Научно-технический журнал «Строительные материалы». – 2010. – №8.
5. Пашкевич С.А. Исследование формирования поровой структуры цементных систем, твердеющих при пониженных и отрицательных температурах/А.О. Адамцевич, А.П. Пустовгар, С.А. Голунов, Н.Н. Шишияну // Вестник МГСУ. – 2012. – № 3.

ОБРАЗОВАНИЕ В РОССИИ И АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ

6. *Нормантович А.С., Пашкевич С.А., Пустовгар А.П., Голунов С.А. Сухие строительные смеси для монтажа СФТК при пониженных и отрицательных температурах // Изд. Drymix.info. Российский ежегодник ССС 2012. – Мюнхен, 2011.*
7. *Пашкевич С.А., Пустовгар А.П., Голунов С.А. Методы испытаний штукатурных фасадных покрытий, твердеющих при отрицательных температурах // Научно-технический журнал Вестник МГСУ. – 2011. – №3. – Т.2.*
8. *Yoshihiko Ohama. Polymer-based Admixtures// Cement and Concrete Composites. – 20(1998). – 189-212.*
9. *Корнеев В.И. О механизмах действия функциональных добавок при гидратации и твердении сухих строительных смесей // 16-я международная конференция BaltiMix-2016. – URL: https://baltimix.ru/confer_archive/reports/doclad02/Korneev1.php (дата обращения 22.12.2020).*
10. *ГОСТ 310.4-81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии». – URL: <http://docs.cntd.ru/document/871001227> (дата обращения 25.12.2020).*