

УДК 691.5

Меретуков Заур Айдамирович,

доктор технических наук, заведующий кафедрой
строительных и общепрофессиональных дисциплин,
ФГБОУ ВО «МГТУ», г. Майкоп;

Шишова Рита Гучипсовна,

кандидат технических наук, доцент кафедры
строительных и общепрофессиональных дисциплин,
ФГБОУ ВО «МГТУ», г. Майкоп;

Крец Виктория Андреевна,

магистрант по специальности 08.04.01-Строительство
ФГБОУ ВО «МГТУ», г. Майкоп;

Мялов Владислав Сергеевич,

магистрант по специальности 08.04.01-Строительство,
ФГБОУ ВО «МГТУ», г. Майкоп

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СТРОИТЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Аннотация. В данной статье рассмотрены основные полимерные соединения с определенными функциональными свойствами, которые применяются для создания специальных состав сухих строительных смесей (ССС) на основе портландцемента. Представлена классификация данных веществ с акцентом на приоритетное использование в качестве добавок, с получением особенных свойств, направленных на решение конкретных задач в условиях работы в строительных конструкциях. Рассмотрены различные базовые вещества и их комбинации, обусловленные использованием в определенных условиях.

Ключевые слова: портландцемент, сухие строительные смеси, полимерные соединения, растворимость в воде, классификация.

Необходимое условие успешной модификации цементной системы полимерными добавками, при твердении заключается в том, чтобы гидратация цемента и формирование пленки полимера (коалесценция частиц полимера и полимеризация смол) продолжались одновременно до получения монолитной матричной фазы с сетевой структурой, в которой образуется связь цементной и полимерных фаз (рисунок 1). Образующая структура полимерно-модифицированного цементного раствора превосходит по характеристикам аналогичные растворы, выполненные без применения полимерных добавок [1].

Наглядно классификация полимерных добавок представлена в Таблице 1.

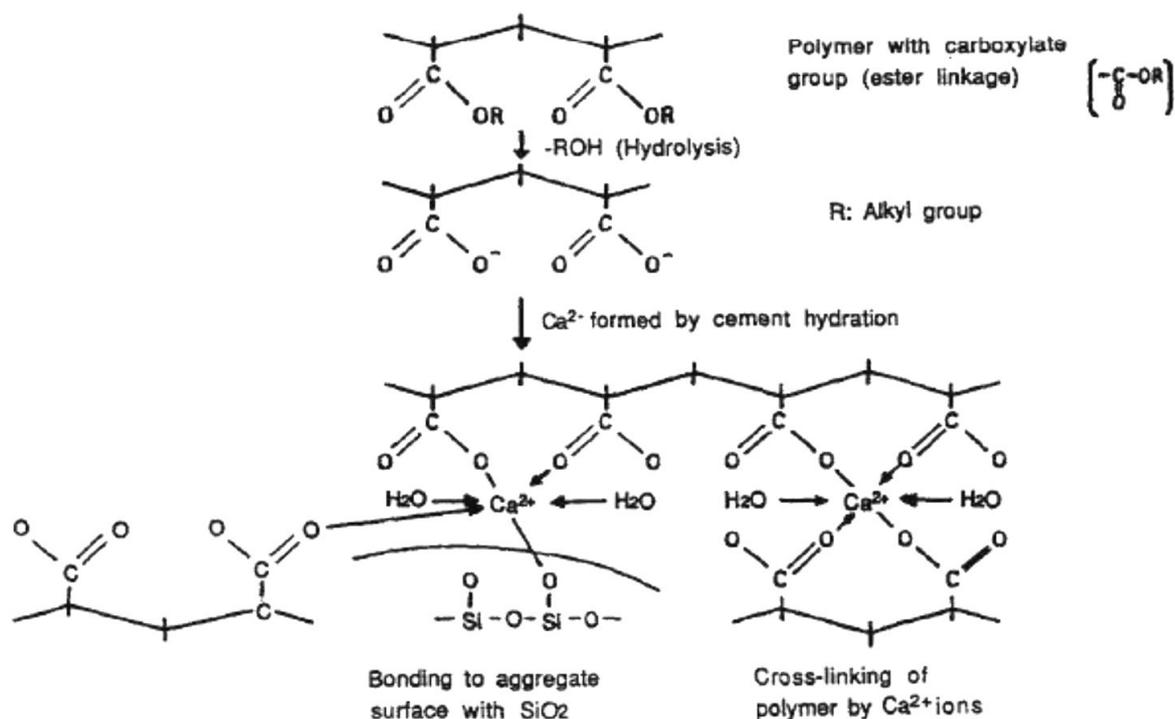


Рисунок 1. Схема реакции между полимером, цементом и заполнителем

Полимерные добавки классифицируются на четыре основных типа:

- латексы;

ИННОВАЦИИ В ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ,
МАШИНОСТРОЕНИИ И СТРОИТЕЛЬСТВЕ

- редисперсионные порошки;
- растворимые в воде полимеры;
- жидкие полимеры.

Латексы состоят из очень маленьких полимерных частиц, обычно производятся эмульсионной полимеризацией (кроме латексов натурального каучука и эпоксидной смолы). Латекс натурального каучука выделяется из каучуковых деревьев, затем концентрируется в виде сухого вещества. Латекс эпоксидной смолы производится путем эмульгирования эпоксидной смолы в воде при помощи поверхностно-активных веществ.

Латексы обычно классифицируются по виду электрических зарядов частиц полимера, определяющимся типом поверхностно-активных веществ, используемых в их производстве в следующие три группы:

- катионные (положительно заряженные),
- анионные (отрицательно заряженные),
- не-ионные (разряженные).

Таблица 1.

Классификация полимерных добавок

Полимерные добавки	Латексы	Эластичные латексы	Натуральный каучук	
			Синтетический каучук	Бутадиен-стирольный Каучук
				Хлоропреновый Каучук
				Метилметакрилат-бутадиен
		Термопластичные латексы	Полиакрилат	
			Стирол-акриловые дисперсии	
			Этиленвинилацетат	
			Поливинилпирролидон	
			Полипропилен	
		Поливинилацетат		

ИННОВАЦИИ В ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ,
МАШИНОСТРОЕНИИ И СТРОИТЕЛЬСТВЕ

			Полиэтиленгликоль	
		Термо реактивные ла- тексы	Эпоксидные смолы	
		Битумные ла- тексы	Асфальт	
			Прорезиненный асфальт	
			Парафин	
		Смешанные латексы		
Редисперсион- ные порошки		Этиленвинилацетат		
		Поливинилацетат		
		Стирол-акриловые дисперсии		
		Полиакриловые эфиры		
Растворимые в воде полимеры (Мономеры)		Поливиниловый спирт		
		Полиакриламид		
		Акрилаты	Акрилат кальция	
			Акрилат магния	
		Производные целлюлозы	Метилцеллюлоза	
			Этилцеллюлоза	
Жидкие полимеры		Эпоксидные смолы		
		Ненасыщенные полиэфирные смолы		

В целом латексы являются сополимерными системами двух или более различных мономеров. Содержание сухих веществ включая полимеры, эмульгаторы, стабилизаторы, и т.д. составляет 40-50% от массы. Большинство имеющихся в продаже латексов, как полимерных добавок основывается на эластомерных и термопластических полимерах, формирующих сплошные полимерные пленки при застывании. Выделенные в Таблице 1 латексы являются основными, используемыми в мире на сегодняшний день [1]. Химические структуры основных латексов показаны в Таблице 2.

Химические структуры основных латексов.

Тип латекса	Химическая структура
Натуральный каучук	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Хлоропреновый каучук (Неопрен)	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \end{array} \right]_n$
Бутадиенстирольный каучук	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \right]_n$
Полиакрилат	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{O} - \text{C} - \text{OR} \end{array} \right]_n \quad \text{R : Alkyl group}$
Стирол-акриловые дисперсии	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \quad \\ \text{O} - \text{C} - \text{OR} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n \quad \text{R : Alkyl group}$
Этиленвинилацетат	$\left[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3}{\text{CH}} - \right]_n$

Общие требования для латексов, как полимерных добавок:

- Высокая химическая стойкость к активным катионам, таким как ионы кальция (Ca^{2+}) и алюминиевые ионы (Al^{3+}), выделяемые во время гидратации цементной смеси.

ИННОВАЦИИ В ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ, МАШИНОСТРОЕНИИ И СТРОИТЕЛЬСТВЕ

- Высокая стойкость к механическим воздействиям.
- Низкое пенообразование при замешивании раствора.
- Отсутствие негативных воздействий на гидратацию цементного раствора.
- Достаточно низкая температура пленкообразования при хорошей адгезии с цементным камнем.
- Превосходная водостойкость полимерных пленок, сформированных в растворе или бетоне.
- Тепловая устойчивость для больших колебаний температуры во время транспортировки и хранения.

Модификация латексами цементного раствора регулируется одновременно гидратацией цемента и формированием полимерной пленкой в их связующей фазе. Процесс гидратации цемента, как правило, предшествует процессу пленкообразования. Некоторые химические реакции могут происходить между поверхностями частиц химически активных полимеров, таких как сложные эфиры полиакрилата и ионов кальция (Ca^{2+}). Такие реакции улучшают связь между гидратирующим цементом и заполнителем, а также улучшают свойства затвердевшего латекс-модифицированного раствора.

Как объяснено выше [1], свойства обычного цементного раствора и бетона обычно улучшаются в значительной степени при латексной модификацией смеси. Микротрещины в измененном латексом растворе и бетоне под напряжением соединены пленками полимера или сформированными мембранами, которые предотвращают распространение трещины (возникает сильная цементная связь) гидратация развивается.

Такой эффект усиливается с увеличением содержания полимера или отношения полимер/цемент (определенный как массовое отношение содержания сухого вещества латекса на массу цемента в изменен-

ном латексом растворе или бетоне), и приводят к увеличенной прочности на растяжение и вязкости разрушения. Однако избыточное вовлечение воздуха и включение полимера вызывают разрывы сформированной монолитной сетевой структуры, сила которой уменьшается несмотря на то, что некоторые химические реакции продолжаются, как показано на Рисунке 1. Герметизирующий эффект из-за пленок полимера или мембран также обеспечивает значительное увеличение водонепроницаемости или водонепроницаемости, сопротивления влажности или воздушному прониканию, химической стойкости и морозостойкости [1,2].

Редисперсионные порошки. В целом редисперсионные порошки, используемые в качестве полимерных добавок, производятся путем высушивания полимерной эмульсии для получения полимерного порошка. Перед сушкой латексы соединяются с некоторыми компонентами, такими как бактерициды, служащие для сушки, и пеногасителями. Глина, кварц и карбонат кальция добавляются к полимерным порошкам во время или после сушки для того, чтобы порошки во время хранения оставались сыпучими. Высохший порошок с размером гранул всего несколько микрон обеспечивает хорошую текучесть.

Выделенные в Таблице 1 редисперсионные порошки являются основными, и используются во всем мире.

Обычно, редисперсионные порошки добавляются в сухие смеси. При взаимодействии с водой водорастворимый порошок активизируется, возвращая эмульсию в ее исходное состояние. При необходимости добавляются еще пеногасители. Редисперсионные порошки представлены на основе сополимеров, гомополимеров и тер-полимеров. Наличие в составе дисперсионных порошков этилена позволяет обойтись без добавления пластификаторов во время его производства.

ИННОВАЦИИ В ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ, МАШИНОСТРОЕНИИ И СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Редисперсионный порошок диспергируется при затворении водой и после обретает те же свойства, что и в форме дисперсии, т. е. при испарении воды образует полимерную пленку с хорошей адгезией и высокой деформируемостью.

Идеальная комбинация цементных и полимерных вяжущих позволяет осуществить производство композиционных продуктов, отвечающих высоким требованиям по адгезии на различных субстратах, деформируемости, водо- и паропроницаемости, водоотталкиваемости. Применение редисперсионных порошков позволяет улучшить ряд показателей цементных систем: улучшение адгезии, снижение модуля эластичности, повышение прочности на изгиб, повышение деформируемости, улучшение устойчивости к истиранию, снижение водопоглощения, повышение водоудержания, улучшения технологичности нанесения раствора. Исходными мономерами для дисперсионных порошков являются: винилацетат, винил-хлорид, виниллаурат, винилверсатат, этилен,стирол, акрилат. Порошки как правило производятся белого цвета с средним размером частиц ~ 400 мкм.

Некоторые редисперсионные порошки модифицированы поливиниловым спиртом в качестве защитного коллоида. Они не содержат пластификаторов и хорошо редиспергируются [1-3].

Модификация редисперсионные порошками. Принцип модификации цементного раствора и бетона редисперсионными порошками подобен латексной модификации, за исключением того, что порошки, как правило, применяются в составе сухих смесей. Во время затворения водой редисперсионные порошки повторно эмульгируются в измененном растворе и проявляют свойства аналогичные полимерным добавкам из латекса.

ИННОВАЦИИ В ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ, МАШИНОСТРОЕНИИ И СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Растворимые в воде полимеры. Растворимые в воде полимеры, используемые в качестве полимерных добавок, представляют собой водорастворимые порошки (производные целлюлозы, поливиниловый спирт, полиакриламид и т.д). Их основной эффект состоит в том, чтобы улучшить работоспособность цементной смеси. Акрилаты, такие как акрилат кальция и акрилат магния, добавляющиеся в виде мономера также входят в данную категорию.

Метилцеллюлоза водорастворимая - представляет собой метиловый эфир целлюлозы. Дозировки метилцеллюлозы 0,1-1,0% решают проблему быстрого обезвоживания раствора на высокопористых основаниях, что объясняется высокой водоудерживающей способностью этих материалов. Производители заверяют что, введение метилцеллюлозы делает возможным ее использование без добавки адгезивов - релаксированных полимеров в экономичных составах, а также получение растворных составов с длительным временем жизнеспособности. Чем больше значение вязкости метилцеллюлозы, тем больше и ее водоудерживающая способность. Чем больше степень дисперсности, тем выше растворимость. Добавки метилцеллюлозы обеспечивают достаточное водоудержание в цементных растворах, они уменьшают миграцию воды в основание, на поверхность которого нанесен раствор. Хорошая устойчивость к сползанию позволяет добавлять в композицию больше воды, что сокращает расход раствора. При этом можно покрывать больше поверхности.

Этилцеллюлоза (оксиэтилцеллюлоза) - представляет собой неионный эфир целлюлозы. Добавка Этилцеллюлозы (оксиэтилцеллюлозы) производится в виде белого, мелкодисперсного порошка. Получают ее путем этерификации целлюлозы, при этом атомы водорода гидроксильных групп в звеньях ангидроглюкозы частично замещаются этиль-

ИННОВАЦИИ В ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ, МАШИНОСТРОЕНИИ И СТРОИТЕЛЬСТВЕ

ной и гидроксипропиловой группами. Этот процесс этерификации делает целлюлозу растворимой в воде. Этилцеллюлоза (оксиэтилцеллюлоза) регулирует водоудержание, замедляет уход влаги в гигроскопическую основу, благодаря чему вода остается в цементном растворе и обеспечивает равномерное схватывание и затвердевание. Водоудерживающая способность зависит от уровня вязкости, растворимости, окружающей температуры и размера частиц. Замещение этильной и гидроксипропиловой групп придает добавкам этилцеллюлозы (оксиэтилцеллюлозы) поверхностно-активные свойства, благодаря которым удерживаются воздушные пузырьки, действующие как смазка между твердым веществом и раствором [4-7].

Основные цели добавок: воздуховоление, пеногашение, ускорение твердения, замедление твердения и т. д.

Модификация растворимыми в воде полимерами. В модификации растворимыми в воде полимерами, такими как производные целлюлозы и поливиниловый спирт, небольшие количества полимеров добавляются как порошки или водные растворы к цементному раствору во время смешивания. Такая модификация в основном улучшает их работоспособность из-за поверхностной деятельности растворимых в воде полимеров и предотвращает преждевременную остановку набора прочности цементной системы за счет увеличения вязкости водной фазы в растворе и герметизирующем эффекте из-за формирования очень тонких непроницаемых пленок в системе. В целом растворимые в воде полимеры способствуют небольшому улучшению измененных цементных систем [1-3].

Жидкие полимеры. Жидкие полимеры, используемые в качестве полимерных добавок, представляют собой вязкую полимерную жидкость, такую как эпоксидная смола и ненасыщенная полиэфирная смола.

ИННОВАЦИИ В ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ, МАШИНОСТРОЕНИИ И СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Жидкие полимеры с отвердителем или катализатором и акселератором добавляются к цементному раствору при смешивании. Жидкие полимеры наиболее редко используются в качестве добавок в цементные системы, чем первые три категории.

Модификация жидкими полимерами. При модификации цементного раствора жидкими термореактивными смолами полимеры с маленькой молекулярной массой добавляются в жидкой форме к цементному раствору во время смешивания. Содержание полимера модифицированного раствора как правило, выше, чем у латекса-модифицированных систем. В этой модификации полимеризация инициируется в присутствии воды до формирования фазы полимера с одновременной гидратации цемента. В результате фаза матрицы формируется с сетевой структурой взаимно проникающих фаз гидрата полимера и цемента. Следовательно, прочность и другие свойства измененного раствора улучшены почти таким же способом, как и измененных латексом систем.

Полимерные добавки в виде порошков. По химической природе порошковые полимерные добавки, используемые в сухих смесях - это продукты органического синтеза: поверхностно-активные вещества, диспергируемые полимерные дисперсии, полимерные эфиры целлюлозы, эфиры крахмала и т.д. Связующие в диспергируемых порошкообразных добавках, как говорилось выше, разных типов: стирол-бутадиеновые сополимеры, винилацетатакриловые сополимеры, винилацетатэтиленовые сополимеры, гомополимеры полиакриловых эфиров, стирол-акриловые сополимеры и др. Выбор рекомендуемых водонабухаемых и водорастворимых порошковых полимеров достаточно широкий, многие из них особенны (изменяя определенные характеристики цементных смесей, они не воздействуют на другие характеристики, или воздействие приобретает характер, при котором полимер изменяет структуру и ха-

рактиктер материала полностью). Применение полимерных модификаторов позволяет использовать сухие смеси в зависимости от их функционального назначения: повышать прочность, улучшать удобоукладываемость раствора, повышать водонепроницаемость и морозостойкость, повышать водоудерживающую способность затвердевшего раствора, при отрицательных температурах обеспечивать нормальное твердение раствора и т. Д [7-9].

По функциональному назначению все порошковые полимерные добавки можно разделить на две основных группы:

1. Добавки, регулирующие технологические свойства минеральных смесей:

- регулирующие реологические свойства: пластификаторы и суперпластификаторы, загущающие, придающие тиксотропность раствору;
- улучшающие адгезию;
- водоудерживающие;
- регулирующие воздухоовлечение;
- регулирующие сроки схватывания.

2. Добавки, регулирующие эксплуатационные характеристики материала:

- повышающие атмосферостойкость и морозостойкость;
- регулирующие физико-механические характеристики (сопротивление сдвигу, прочность на сжатие и изгиб и др.);
- придающие материалу гидрофобные свойства;
- снижающие усадочные деформации;
- регулирующие пористость цементного камня;

Также большой ряд полимерных добавок, одновременно влияющих на технологические и эксплуатационные показатели (в основном, это

ИННОВАЦИИ В ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ, МАШИНОСТРОЕНИИ И СТРОИТЕЛЬСТВЕ

влияние зависит от дозировки модификатора). Например, к ним относятся редиспергируемые порошки, сложные эфиры целлюлозы и др.

Все порошковые полимеры совместно с минеральными вяжущими, проявляют свои индивидуальные качества, придавая растворам различные свойства, отличные от растворов без добавок.

Список литературы

1. Yoshihiko Ohama. Polymer-based Admixtures// Cement and Concrete Composites. – 20 (1998). – S. 189-212.
2. ГОСТ 31356-2007 «Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Методы испытаний». Введен 01-01-2009 г. – М.: МНТКС, 2008.
3. ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний». Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по делам строительства от 11.12.85 г. №214* (переиздание 11.2010)
4. Строительные материалы: Учебник/ Под общей ред. В.Г. Микульского. – М.: Изд-во АСВ, 2000. – 536 с.
5. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение. – М.: Высшая школа, 2003. – 701 с.
6. Материаловедение в строительстве / И.А. Рыбьев, Е.П. Казеннова, Л.Г. Кузнецова, Т.Е. Тихомирова / под ред. И.А. Рыбьева. – М.: Издательский центр «Академия», 2006. – 528 с.
7. Свод правил по проектированию и строительству: СП 82-101-98. Приготовление и применение растворов строительных. – М., 1999. – 33 с.
8. ГОСТ 28013-98 Растворы строительные. Общие технические условия. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200003926> (дата обращения 03.03.2021).
9. ГОСТ 4.233-86 СПКП. Строительство. Растворы строительные. Номенклатура показателей. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200005693> (дата обращения 03.03.2021).