



Парута В.А.



Брынзин Е.В.

**Парута В.А., кандидат техн. наук, доцент,  
Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса  
Брынзин Е.В., кандидат техн. наук, ООО ЮДК, г. Днепропетровск**

## **ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТРЕЩИНОСТОЙКОГО ПОЛИМЕРЦЕМЕНТНОГО ШТУКАТУРНОГО РАСТВОРА ДЛЯ КЛАДКИ ИЗ АВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА**

Совместность работы штукатурного покрытия с газобетонной кладкой, долговечность стеновой конструкции, зависят от его характеристик и структуры. Поэтому необходимо понимать процессы структурообразования при твердении штукатурного раствора и целенаправленно на него влиять.

В статье рассмотрены процессы структурообразования полимерцементного штукатурного раствора. Отмечена роль составляющих смеси в процессе структурообразования и их влияние на свойства штукатурного покрытия. Исходя из понимания процесса структурообразования технолог сможет целенаправленно формировать структуру материала и тем самым придавая определенные физико-механические свойства и трещиностойкость штукатурному покрытию.

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

Методы и приемы управления структурообразованием полимерцементного штукатурного раствора основаны на информации о процессах протекающих при его твердения. За основу периодизации процессов были приняты типы возникающей структуры материала.

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

Твердение штукатурного раствора является 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. Добавки оказывают влияние на интенсивность и качественную картину процессов гидратации, что приводит к изменению коллоидных и кристаллизационных структур и 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;
- начало формирования контактной зоны полимерцементной матрицы с мелким заполнителем и наполнителем;
- сращивание кристаллогидратов между собой и прорастание их через полимерные мембранны;
- 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» подробней. 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 редиспергируемого полимерного порошка (РПП), с образованием водной дисперсии, с размером частиц 0,01-0,5 мкм [2,4] (рис. 1).

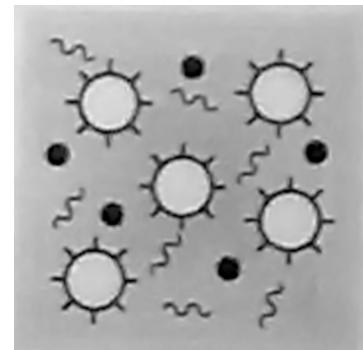


Рис. 1. Образование водной дисперсии полимеров из РПП

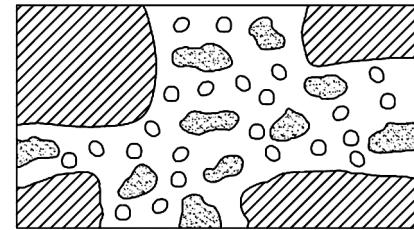


Рис.2. Структура полимерцементного штукатурного раствора после смешивания с водой

- 1.Непрогидратированные зерна цемента
- 2.Частицы полимера
- 3.Зерна мелкого заполнителя и наполнителя

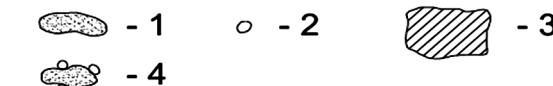
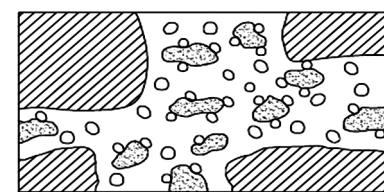


Рис. 3. Коагуляционная структура полимерцементного штукатурного раствора

- 1.Непрогидратированные зерна цемента
- 2.Частицы полимера
- 3.Зерна мелкого заполнителя и наполнителя
- 4.Полимерные дисперсные частицы

полимерцементного вяжущего выполняет 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 пульповая 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 кристаллоидратами), что улучшает структуру композита.

С компонентами цементного камня химически взаимодействуют и карбонатные заполнитель и наполнитель.

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 оседают на поверхности цементного геля, непрореагировавших зернах цемента, мелкого заполнителя и агрегируются в виде полимерных мембран, в объем которых входят молекулы воды (рис.2).

Наличие таких мембран, изменяет кинетику гидратации клинкерных минералов, позитивно влияя на формирование структуры гидратных новообразований. Наибольшее влияние полимерные добавки оказывают на взаимодействие  $\text{C}_3\text{A}$  с водой, причем изменяется не только скорость процесса, но и фазовый состав цементного камня. Наблюдается небольшое замедление гидратации  $\text{C}_3\text{A}$  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  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , преимущественным синтезом гексагональных кальциевых гидратов [5,6]. Процесс гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  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  $\text{C}_2\text{S}$  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 зернами 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-комpleксы, замедляют гидратацию трехкальциевого алюмината, который проявляется до возраста 28 суток. В последующие сроки в системе идет образование  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . Качественный состав новообразований и количественное соотношение между ними соответствует тому, которое имеет место при гидратации  $\text{C}_3\text{A}$  в воде без добавок [7]. Добавки производных метилцеллюлозы, оказывает замедляющий эффект и на гидратацию трехкальциевого силиката однако к 28 суткам степень гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  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 вандерваальсовых связях.

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

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 гидрооксида кальция с поверхностью известняка (рис. 4.). 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.). В присутствии известняка наблюдается увеличение скорости гидратации трёхкальциевого силиката [1,8].

Заполнители из вулканических горных пород (перлит, вермикулит) также активно взаимодействуют с минералами портландцемента (рис.4). 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. Рост сцепления объясняется тем, что жидкая фаза цементного камня, содержащая полимерные частицы, ионы кальция, алюминатные и кремний-кислородные анионы, проникает в поры заполнителя, а протекающие процессы гидратации и полимеризации прочно соединяют контактирующие материалы. В дальнейшем происходит увеличение количества кристаллов новообразований их рост и слияние. Возрастает прочность и вязкость образовавшейся структуры (рис. 5).

В результате гидратации  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_3\text{S}$ , 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. 6).

Одновременно протекают процессы формирования контактной зоны «газобетон-ная кладка-штукатурное покрытие. Формирования контактной зоны включают коллоидно-химиче-

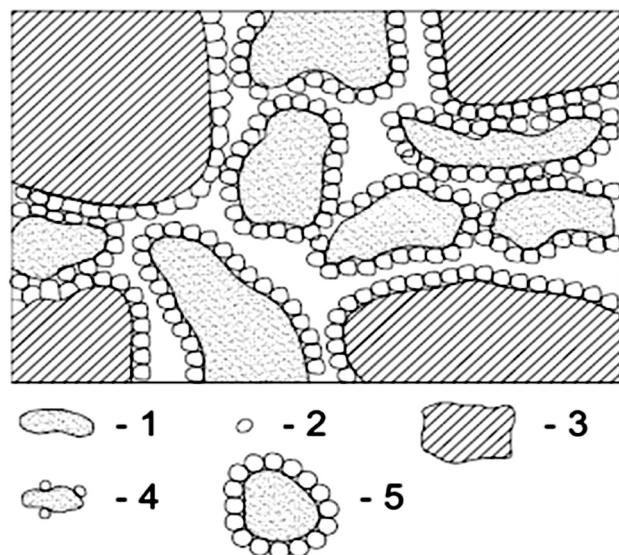


Рис. 5. Коагуляционно-кристаллизационная структура полимерцементного штукатурного раствора

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

ские 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 кремний-кислородные 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 (рис.7).

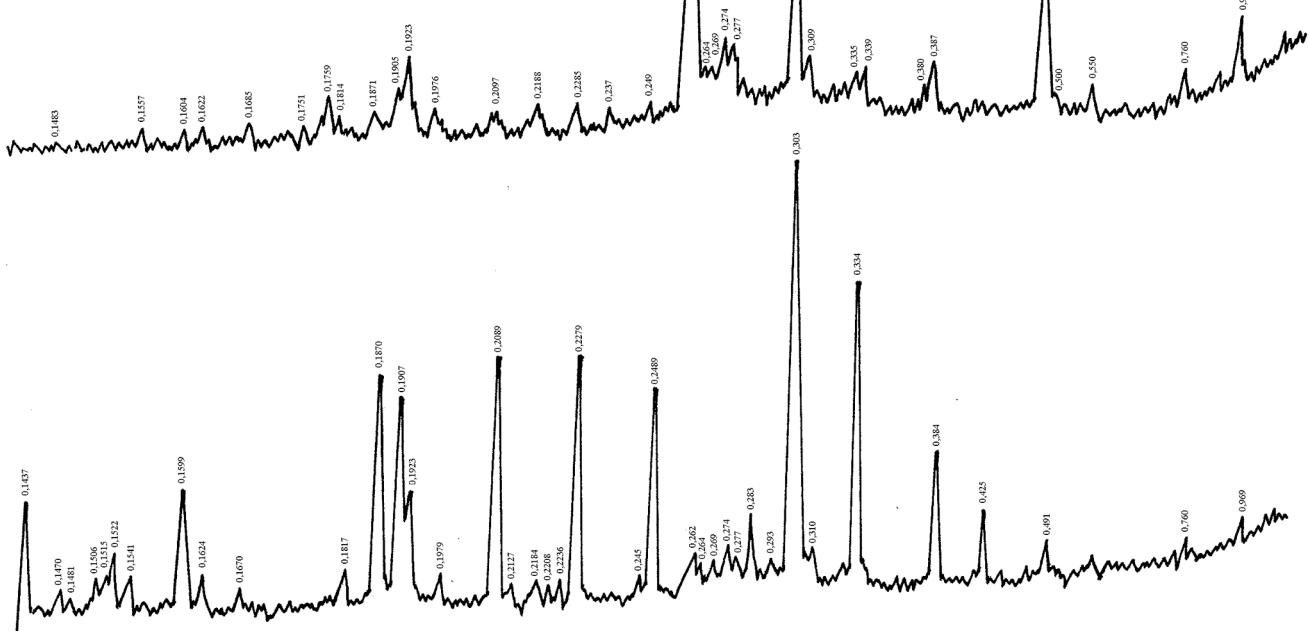


Рис. 4. Данные рентгенофазового анализа полимерцементных штукатурных растворов

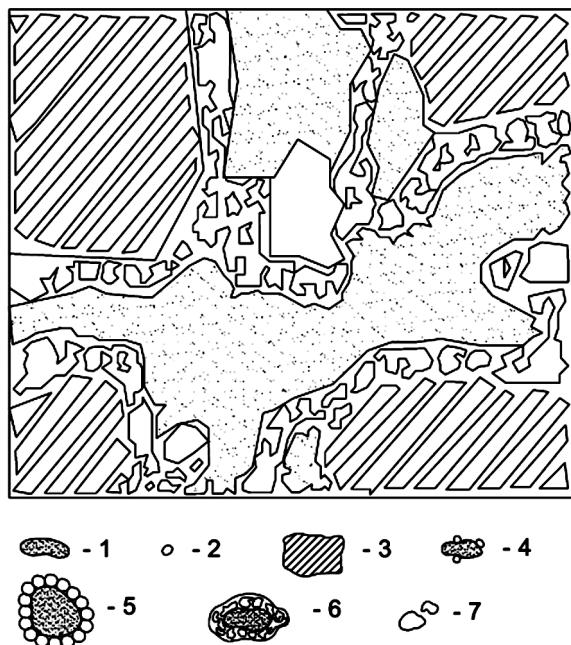


Рис. 6. Структура затвердевшего раствора  
 1.Непрогидратированные зерна цемента  
 2.Частицы полимера  
 3.Зерна мелкого заполнителя и наполнителя  
 4.Смесь непрогидратированных частиц цемента и цементного геля с осажденными на их поверхности частичками полимера  
 5.Смесь цементного геля и негидратированных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

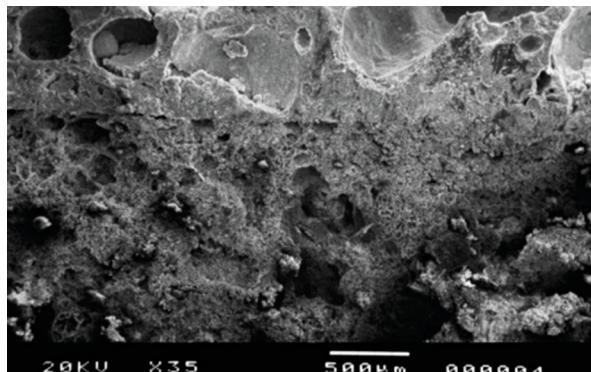


Рис. 7. Контактная зона «газобетонная кладка-штукатурное покрытие»

#### Література:

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.Цюргригген, 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 добав-

В результате описанных процессов формируется структура штукатурного раствора с ярко выраженной гетерогенностью. Она состоит из непроеагировавших с водой частиц клинкера, цементного геля, кристаллов новообразований, полимерных пленок адсорбированных на частицах геля и кристаллах новообразований и пор, заполненных воздухом или водой (рис.8).

Сросшиеся цементные новообразования создают кристаллизационноагуляционную структуру, а полимерные мембранны внедрены в каркас образованный мицералами цемента.

Образовавшийся жесткий пространственный неорганический скелет укреплен в ослабленных дефектных точках (поры, трещины) полимерными мембранными и полимерной фиброй. В результате получен материал характеризующийся повышенной трещиностойкостью, механику разрушению которого, будет рассмотрена в следующей публикации.

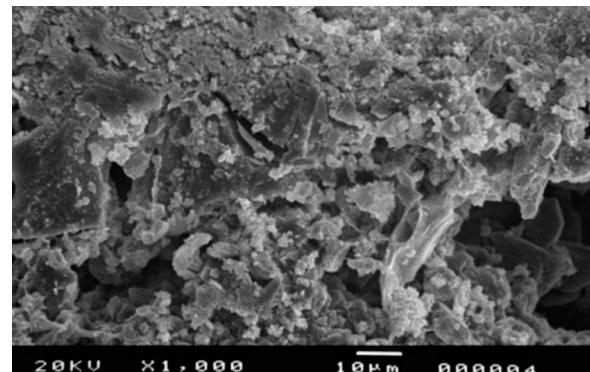
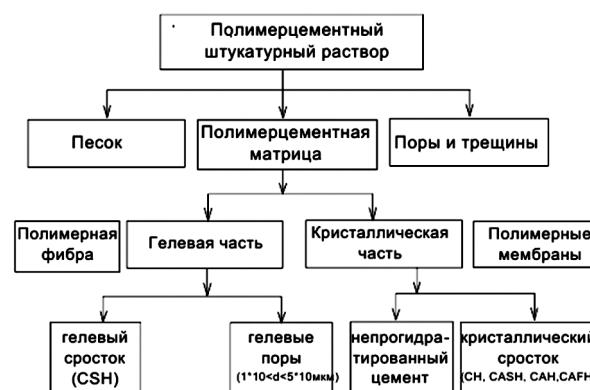


Рис. 8. Структурная модель и структура полимерцементного штукатурного раствора

ками Строительные материалы 2000г, №9, с.12-13

**8.** Larbi J.A., Bijen J.M. The chemistry of the pole 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 Ctmtnt and Concrete Research Institute, Stockholm, 1995, 41c.

**10.** Oshio A. Sone T. Matsui A. Properties of Concrete Containing Mintral Powders, Cement Association of Japan Rewiev, 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 материаломкости. Киев: Будивельник, 1991. -144 с., ил.