



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 твердении. За основу периодизации процессов были приняты типы возникающей структуры материала.

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. 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;
- срачивание 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, гидроксид 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 редуцируемого полимерного порошка (РПП), с образованием водной дисперсии, с размером частиц 0,01-0,5 мкм [2,4] (рис. 1).

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 зерна 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  $C_3A$  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 гидралаuminата, 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.

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

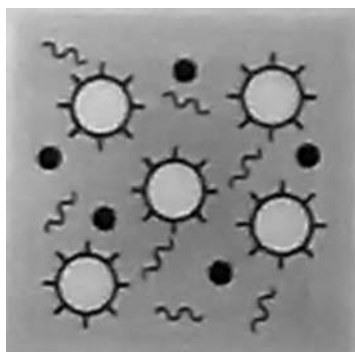


Рис. 1. Образование водной дисперсии полимеров из РПП

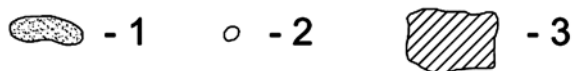
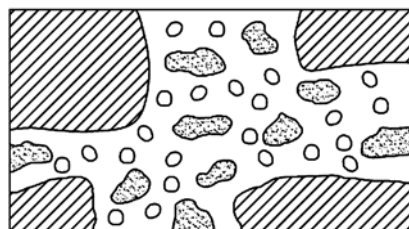


Рис.2. Структура полимерцементного штукатурного раствора после смешивания с водой

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

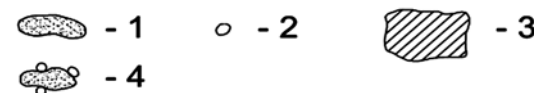
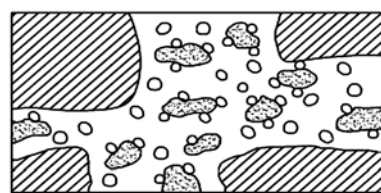


Рис. 3. Коагуляционная структура полимерцементного штукатурного раствора

- 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  $OH^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  из жидкой фазы, что препятствует образованию кристаллизации этtringита, а через 3 сут начинается пуццолановая реакция. Происходит образование дополнительного количества  $CSH(1)$  за счет взаимодействия  $Ca(OH)_2$  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 химическое взаимодействие 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 (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 кремнийкислородные 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 возмещающие 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 «газобетонная кладка-штукатурное покрытие». Формирования контактной зоны включают коллоидно-химиче-

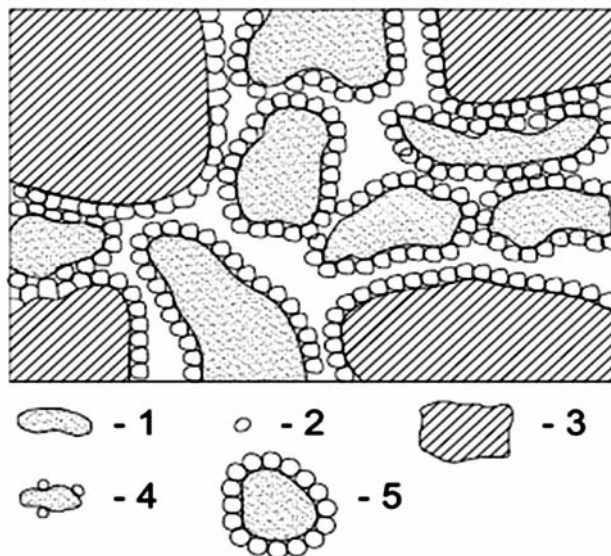


Рис. 5. Коагуляционно-кристаллизационная структура полимерцементного штукатурного раствора  
 1. Непрогидратированные зерна цемента  
 2. Частицы полимера  
 3. Зерна мелкого заполнителя и наполнителя  
 4. Полимерные дисперсные частицы;  
 5. Зародыши кристаллов с адсорбированными на их поверхности 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 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 (рис.7).

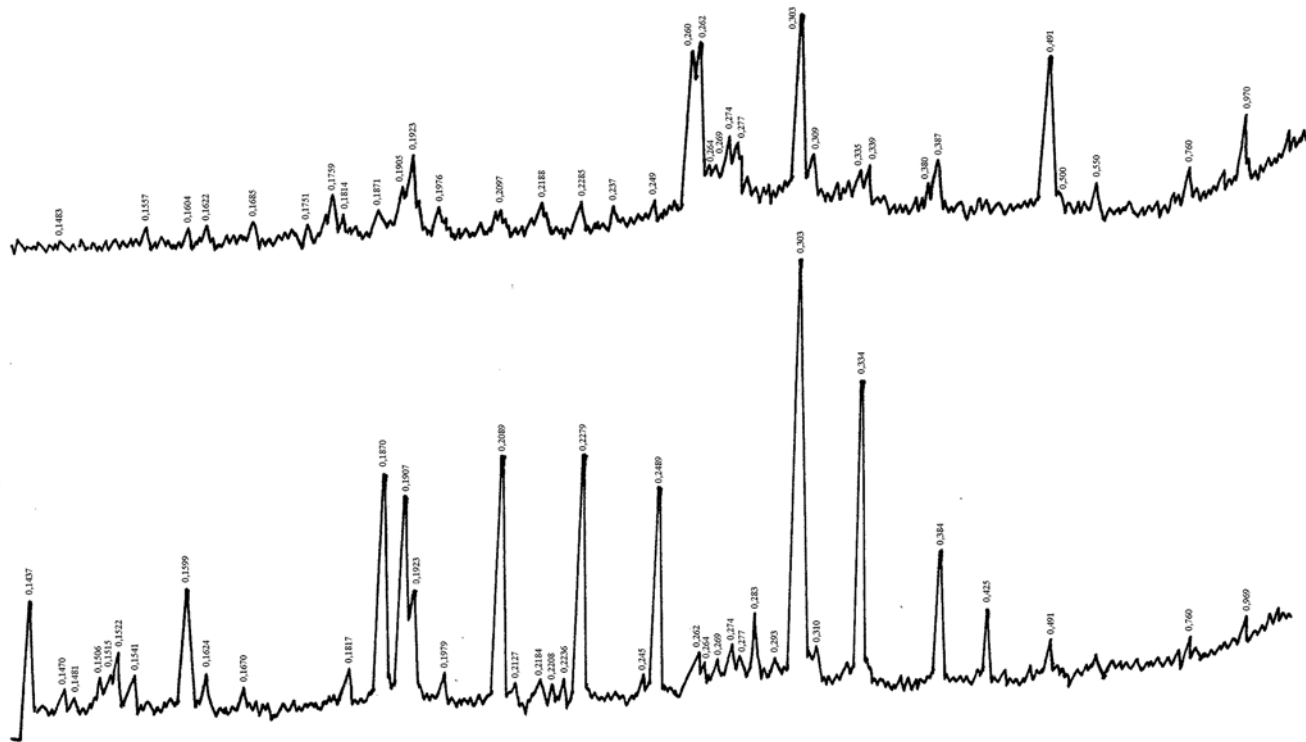


Рис. 4. Данные рентгенофазового анализа полимерцементных штукатурных растворов

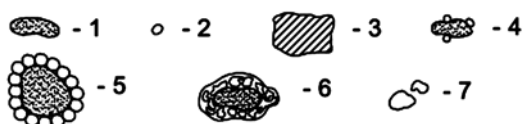
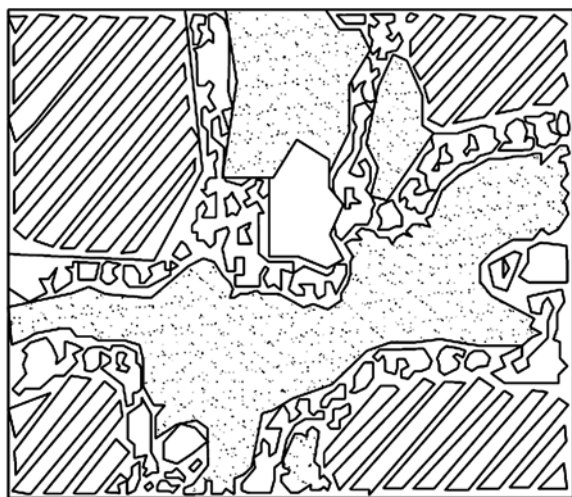


Рис. 6. Структура затвердевшего раствора  
 1. Непрогидратированные зерна цемента  
 2. Частицы полимера  
 3. Зерна мелкого заполнителя и наполнителя  
 4. Смесь негидратированных частиц цемента и цементного геля с осажденными на их поверхности частичками полимера  
 5. Смесь цементного геля и негидратированных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

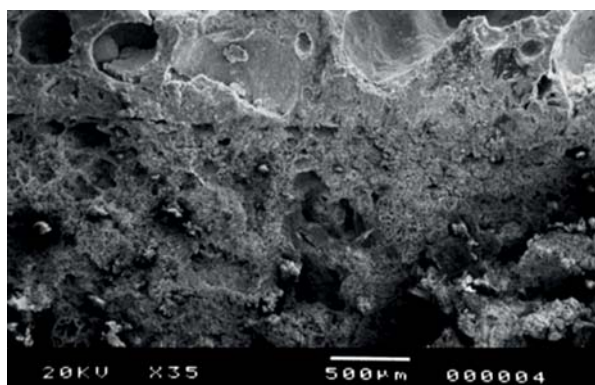


Рис. 7. Контактная зона «газобетонная кладка-штукатурное покрытие»

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.8).

Сросшиеся цементные новообразования создают кристаллизационнокоагуляционную структуру, а полимерные мембраны внедрены в каркас образованный минералами цемента.

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

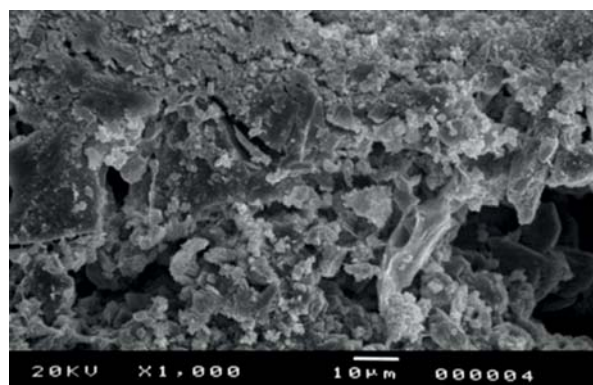
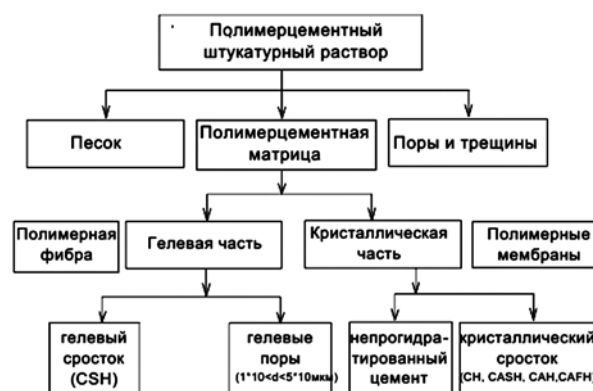


Рис. 8. Структурная модель и структура полимерцементного штукатурного раствора

#### 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 добав-

ками 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 Ctmtnt and Concrete Research Institute, Stockholm, 1995, 41с.
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 материалоемкости. Киев: Будивельник, 1991. – 144 с., ил.