

УДК 691.002

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ СОСТАВОВ
ШТУКАТУРНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТЕНОВЫХ
КОНСТРУКЦИЙ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ, ВЫПОЛНЕННЫХ ИЗ
АВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА**

*к.т.н., доц. Парута В.А. *, к.т.н. Брынзин Е.В. ***

**Одесская государственная академия строительства и архитектуры, Одесса*

***ООО ЮД К, г.Днепропетровск*

Структура полимерцементного штукатурного раствора включает полимерцементную матрицу, наполнитель и микродисперсное армирования. Так как характеристики штукатурного раствора, зависит от его структуры, важно понимать процессы структурообразования и целенаправленно влиять на ее протекание.

Структурообразование полимерцементного композита предопределяется процессами гидратации цемента и формирования полимерных мембран, их взаимодействием с микродисперсным армированием, наполнителем и заполнителем. Процесс включает стадии смачивания, адсорбции, растворения, гидролиза, зародышеобразования, роста кристаллов, рекристаллизации, образование полимерных мембран [1,2].

Механизм твердения включает:

- 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
- формирование контактной зоны «газобетонная кладка-штукатурное покрытие»
- сращивание кристаллогидратов между собой и прорастание их через полимерные мембраны
- испарение воды и образование полимерных мембран как завершающий этап структурообразования полимерцементного композита

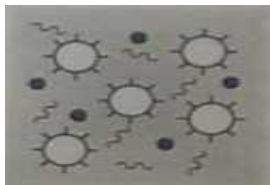


Рис. 1. Образование водной дисперсии полимеров из РПП

Рассмотрим процессы структурообразования подробнее. Гидратация цемента начинается после смешивания 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

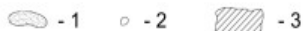
цементные конгломераты [1,3]. Быстро (30-60 сек), происходит диспергирование в воде редиспергируемого полимерного порошка (РПП), образование водной дисперсии, с размером частиц 0,01-0,5 мкм [2,4] (рис. 1).

При достижении некоторой критической концентрации дисперсных фаз в жидкой среде, агрегативно неустойчивая система переходит к коагуляционной 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 структурообразование 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).



Рис. 2. Структура полимерцементного штукатурного раствора после смешивания с водой 1. Непрогидратированные зерна цемента 2. Частицы полимера 3. Зерна цемента 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 С3А с водой, причем изменяется не только скорость процесса, но и фазовый состав цементного камня. Наблюдается небольшое замедление гидратации С3А 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 С3АН6, преимущественным синтезом гексагональных кальциевых гидратов [5,6]. Процесс гидратации С3S в присутствии полимеров замедляется, особенно на начальных стадиях твердения. Однако на 20—30 сутки твердения степень гидратации алита одинакова как в полимерцементном вяжущем так и в цементном камне без добавок [6]. При этом фазовый состав цементного камня представлен волокнистыми гидросиликатами и гидроксидом кальция [7]. На гидратацию С2S 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. Ее молекулы, удерживая воду силами межмолекулярного взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса), образуют аквакомплексы оказывая замедляющий эффект, обеспечивая равномерность и большую степень гидратации цемента [8].

Образовавшиеся аквакомплексы, замедляют гидратацию и трекальциевого алюмината, который проявляется до возраста 28 суток. В последующие сроки в системе идет образование СЗАН6. Качественный состав новообразований и количественное соотношение между ними соответствует тому, которое имеет место при гидратации СЗА в воде без добавок [7].

В дальнейшем происходит зарождение зародышей кристаллов новообразований и структура 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.

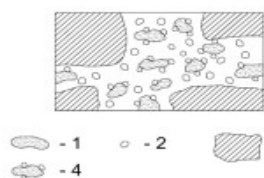


Рис. 3. Коагуляционная структура полимерцементного штукатурного раствора
1. Непрогидратированные зерна цемента 2. Частицы полимера 3. Зерна мелкого заполнителя и наполнителя 4. Полимерные частицы

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, выполняя роль подложки, облегчающей образование зародышей кристаллогидратов.

На поверхности кварцевого заполнителя, 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. На их поверхности происходит хемосорбция OH^- , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ из жидкой фазы, что препятствует образованию кристаллизации этрингита, и 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.

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 (рис. 4). Этим объясняется повышенная механическая прочность контактной зоны между цементным камнем и карбонатной породой [10].

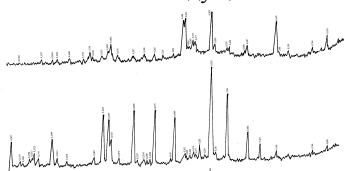


Рис. 4. Данные рентгенофазового анализа полимерцементных штукатурных растворов

При взаимодействии с трехкальциевым алюминатом (СЗА) и

продуктами его гидратации, образуется гидроксид алюмината 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).

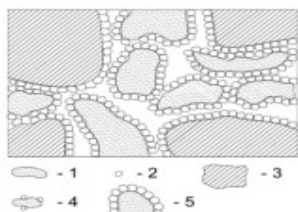


Рис. 5. Коагуляционно-кристаллизационная структура полимерцементного штукатурного раствора

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

В результате гидратации цемента, часть воды химически связывается, происходит также частичное ее испарение. Это приводит к коагуляции полимерной фазы и образованию фрагментов мембран между кристаллами новообразований, заполнителем и наполнителем. В последующий период происходит взаимное прорастание двух фаз (неорганической и полимерной), полимерная составляющая заполняет поровое пространство и возникающие дефектные места, уплотняя и соединяя их 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 штукатурного покрытия с газобетонной кладкой. Они включают: адсорбцию и хемосорбцию, диффузию и др. Жидкая фаза растворной смеси, содержащая полимерные частицы, ионы кальция, алюминатные и кремнийкислородные анионы, проникает в поры газобетонной кладки. Гидросиликаты, гидроалюминаты газобетонной кладки, выполняют роль центров кристаллизации, ускоряя твердение полимерцементного раствора и формирование бездефектной контактной зоны.



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 непрогидратированных частиц цемента окруженным упакованным слоем полимерных частиц,
 6.Гидраты цемента, окруженные полимерными пленками или мембранами.
 7.Вовлеченный воздух.

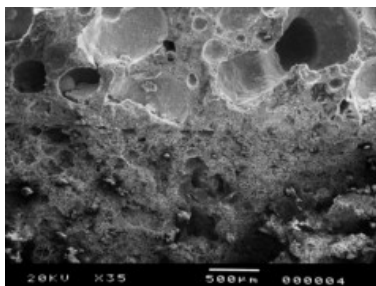


Рис. 7. Контактная зона «газобетонная кладка-штукатурное покрытие»

В результате 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).

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, полимерной фибры и пор, заполненных воздухом или водой (рис.8).

Материал с такой структурой характеризуется большей растяжимостью, трещиностойкостью, для него характерен упругопластический характер разрушения, что обеспечивает оптимальные условия работы системы «газобетонная кладка-штукатурное покрытие».

Повышение трещиностойкости штукатурного покрытия, позволяет увеличить долговечность стеновой конструкции, межремонтный период и снизить эксплуатационные затраты на текущие и капитальные ремонты.

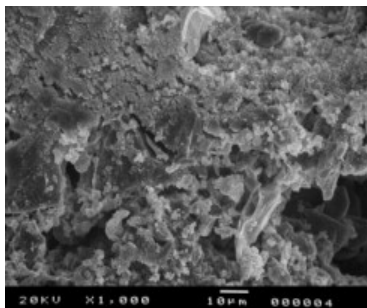


Рис.8. Структурная модель и структура полимерцементного штукатурного раствора

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ 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. Oshio A. Sone T. Matsui A. Properties of Concrete Containing Mintral Powders, Cement Association of Japan Rewiev, 1987, pp. 114-117.
10. 10.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.