

# СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОГО ПОЛИМЕРЦЕМЕНТНОГО ШТУКАТУРНОГО РАСТВОРА ДЛЯ КЛАДКИ АВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА

В.А. ПАРУТА, канд. техн. наук, доцент, Одесская государственная академия строительства и архитектуры, Украина

**Автор отмечает, что штукатурные полимерцементные растворы являются системами, состоящими из полимерцементной матрицы, заполнителя, наполнителя и микродисперсного армирования. Их характеристики и долговечность зависят от структуры, поэтому автором акцентировано внимание на процессы структурообразования при твердении такой системы и на возможность целенаправленно влиять на их протекание.**



Парута Валентин Анатольевич

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 предопределяются 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, включающих стадии смачивания, адсорбции, растворения, гидролиза, зародышеобразования, роста кристаллов, рекристаллизации, образования полимерных мембран [1, 2]. В результате образуются структуры различного пространственного масштаба, которые определяют физико-химические 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;
- адсорбцию 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 мембраны;
- испарение воды и образование полимерных мембран как завершающий этап структурообразования полимерцементного композита;
- одновременно протекают процессы структурообразования контактной зоны «газобетонная кладка — штукатурное покрытие»;

Рассмотрим процессы структурообразования системы «кладка — штукатурное покрытие» подробнее. Диспергация полимерных добавок и гидратация цемента начинаются после смешивания сухой смеси с водой. В процессе гидратации безводные клинкерные минералы (силикаты, алюминаты и алюмоферриты кальция) превращаются в соответствующие кристаллогидраты: гидросиликаты, гидроалюминаты, гидроферриты кальция, гидроксид кальция. Суперпластификатор, 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).

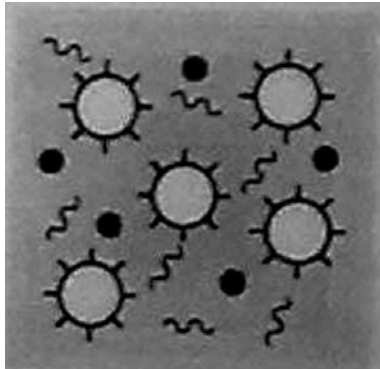


Рис. 1. Образование водной дисперсии полимеров из РПП

При достижении некоторой критической концентрации дисперсных фаз в жидкой среде агрегативно неустойчивая система переходит к коагуляционной структуре. Возникает объемный пространственный каркас, образуемый 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 зерен цемента, мелко заполнителя и агрегируются в виде полимерных мембран, в объем которых входят молекулы воды (рис. 2).

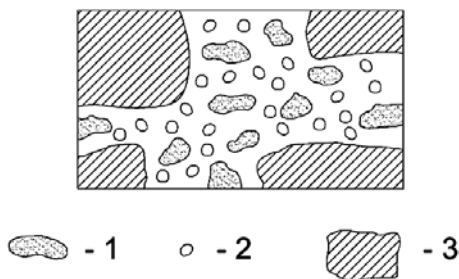


Рис. 2. Структура полимерцементного штукатурного раствора после смешивания с водой: 1 – непрогидратированные зерна цемента; 2 – частицы полимера; 3 – зерна мелко заполнителя и наполнителя

Наличие таких мембран изменяет кинетику гидратации клинкерных минералов, позитивно влияя на формирование структуры гидратных новообразований. Наибольшее влияние полимерные добавки оказывают на взаимодействие  $C_3A$  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 добавки ускоряют гидратацию трехкальцевого гидроалюмината, которая практически завершается к 28 суткам.

Интенсивное гидратообразование в системе сопровождается рядом 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-е 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 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 аквакомплексы. Они оказывают замедляющий эффект, обеспечивая равномерность и большую степень гидратации цемента [8].

Образовавшиеся аквакомплексы замедляют гидратацию трехкальцевого 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 оказывают замедляющий эффект и на гидратацию трехкальцевого силиката, однако к 28 суткам степень гидратации  $C_3S$  без добавки и с добавкой становится сопоставимой [7].

В процессе коагуляционного структурообразования появляются зародыши 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.

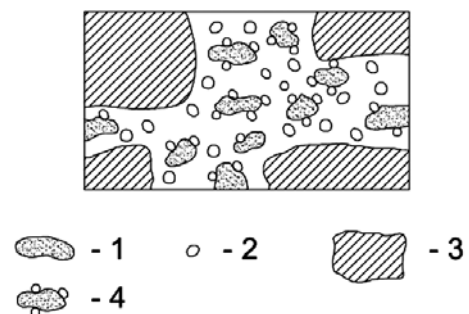


Рис. 3. Коагуляционная структура полимерцементного штукатурного раствора: 1 – непрогидратированные зерна цемента; 2 – частицы полимера; 3 – зерна мелко заполнителя и наполнителя; 4 – полимерные дисперсные частицы

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 при твердении 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 кристаллизации этtringита, а через 3 сут. 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.

С компонентами цементного камня химически взаимодействуют и карбонатный заполнитель и наполнитель. Наблюдается химическое взаимодействие известняка с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , в результате чего образуется 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, образуются гидрокарбоалюминатные фазы ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и др.) [200, 201, 202, 217]. В присутствии известняка отмечается увеличение скорости гидратации трехкальциевого 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.

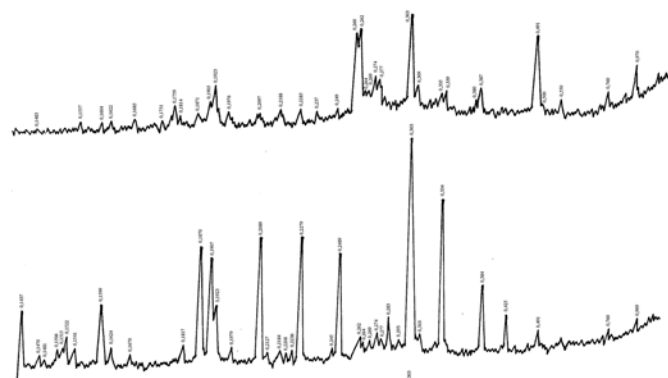


Рис. 4. Данные рентгенофазового анализа полимерцементных штукатурных растворов

Наличие полимера в полимерцементном вяжущем увеличивает его сцепление с заполнителем. Рост сцепления объясняется тем, что жидкая фаза цементного камня, содержащая полимерные частицы, ионы кальция, алю-

минатные 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).

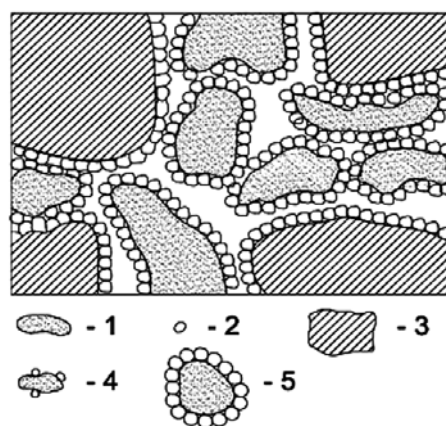


Рис. 5. Коагуляционно-кристаллизационная структура полимерцементного штукатурного раствора: 1 – негидратированные зерна цемента; 2 – частицы полимера; 3 – зерна мелкого заполнителя и наполнителя; 4 – полимерные дисперсные частицы; 5 – зародыши кристаллов с адсорбированными на их поверхности полимерными частицами

В результате гидратации  $\text{C}_3\text{A}$  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

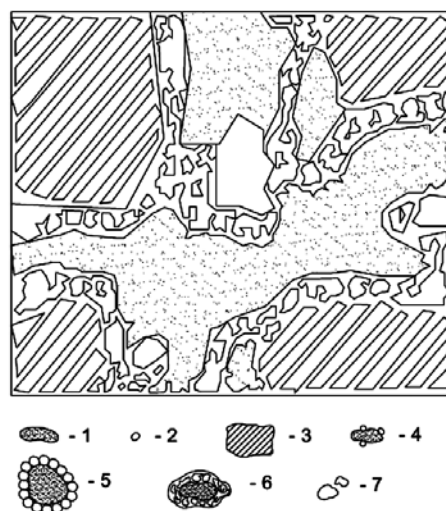


Рис. 6. Структура затвердевшего раствора: 1 – негидратированные зерна цемента; 2 – частицы полимера; 3 – зерна мелкого заполнителя и наполнителя; 4 – смесь негидратированных частиц цемента и цементного геля с осажденными на их поверхности частичками полимера; 5 – смесь цементного геля и негидратированных частиц цемента, окруженных плотно упакованным слоем полимерных частиц; 6 – гидраты цемента, окруженные полимерными пленками или мембранами; 7 – вовлеченный воздух

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 «газобетонная кладка — штукатурное покрытие». Формирования контактной зоны включают коллоидно-химические 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.

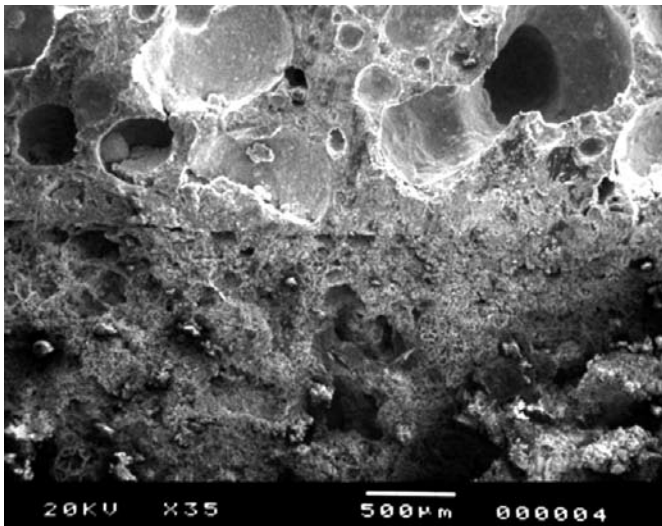


Рис. 7. Контактная зона «газобетонная кладка — штукатурное покрытие»

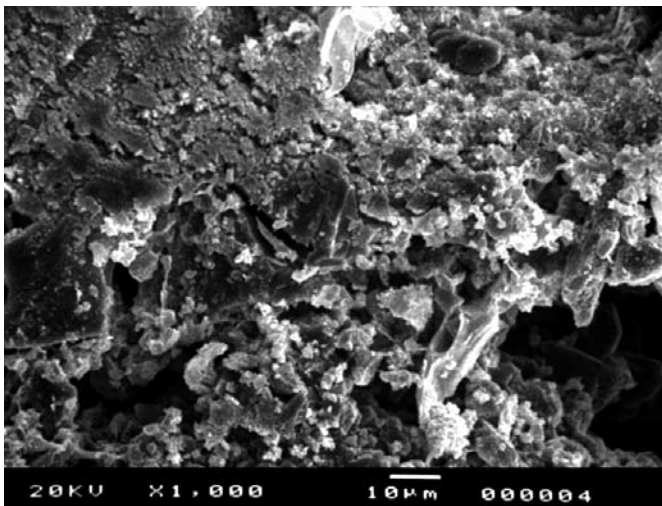


Рис. 8. Структурная модель и фотография полимерцементного штукатурного раствора

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

Сросшиеся цементные новообразования создают кристаллизационно-коагуляционную структуру, а полимерные мембраны внедрены в каркас, образованный минералами цемента. Полученный жесткий пространственный неограниченный скелет укреплен в ослабленных дефектных точках (поры, трещины) полимерными мембранами и полимерной фиброй. В результате создан материал, характеризующийся повышенной трещиностойкостью, механика разрушению которого будет рассмотрена в следующей публикации.

#### Библиографический список

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, с. 560.
4. Цюрбригген Р., Дильгер П. Дисперсные полимерные порошки — особенности поведения в сухих строительных смесях // *Строительные материалы* № 3, 1999, с. 10-12.
5. Довгань И.В., Кириленко Г.А., Семёнова С.В. Исследование кинетики твердения минеральных вяжущих, модифицированных полярными полимерами *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури, Одеса «Місто майстрів», Випуск № 31, 2008, с. 134-136.*
6. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. Пер. с англ., М.: Химия, 1976, с. 416.
7. Коломацкий А.С., Кучеев С.В., Коломацкий С.А. Гидратация клинкерных минералов с полимерными добавками // *Строительные материалы*, № 9, 2000, 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.*, № 4, 1990, v. 20, pp. 506-516.
9. Kjellsen K.O., Lagerblad B. Influence of natural minerals in the filler fraction on hydration and properties of mortars. *Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1995, с. 41.*
10. Oshio A., Sone T., Matsui A. Properties of Concrete Containing Mineral Powders, *Cement Association of Japan Review*, 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.*, № 2, 1986, pp. 127-134.
12. Соломатов В.И., Выровой В.Н. и др. Композиционные строительные материалы и конструкции повышенной материалоемкости. Киев: Будивельник, 1991, с. 144, илл.