

Лиция Лаврага

Белорусская Государственная политехническая академия

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ МОДИФИКАЦИИ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ

Модификация цементных композиций различными полимерными добавками с целью придания ряда ценных свойств материалам и конструкциям на их основе стала довольно распространенным явлением в практике строительства. Например, при устройстве покрытий полов и дорог, введение в цементные композиции полимерных эмульсий повышает их износостойкость и ударную прочность в 1,5-20 раз по сравнению с бетонными полами, увеличивает водо- и коррозионную стойкость, практически устраняет пыльность и т.д. Не менее эффективно использование полимерцементных композиций в гидроизоляционных растворах, при устройстве кровель, отделки и штукатурке фасадов.

Успешное применение того или иного модификатора зависит от множества факторов, пренебрежение хотя бы одним из которых может свести к нулю ожидаемый эффект. К числу указанных факторов следует отнести количество вводимого модификатора, технологическую процедуру модификации /форма введения, последовательность, активизационные процессы/, наличие различных стабилизирующих и поверхностно-активных сопровождающих добавок, технологию производства /прессование, центрифугирование, шпатель, вибрирование, торкретирование/, технологические режимы твердения и послеобразные условия эксплуатации. Например, поливинилацетатные цементные штукатурки и покрытия эффективны при эксплуатации во внутренних сухих помещениях, при применении аналогичных покрытий в наружных конструкциях уже через 0,5-1 год наблюдаются ползательные коробления и разрушения.

Изучение природы взаимодействия двух различных по своей природе материалов - минерального связующего и полимерного модификатора в сложной многокомпонентной системе - проблема, не потерявшая своей актуальности. И это вполне понятно, ведь установление истинных протекающих процессов в этих системах и результирующих параметров затвердевших композиций позволяет найти тот оптим,м составляющих компонентов и технологии, который обеспечивает максимальные и, главное, требуемые свойства полимерцементных композиций в проектируемых условиях эксплуатации.

Нами изучалось формирование структуры и свойства полимерцементных композиций, включающих бутадиенстирольные лакексы в сочетании с поверхностно-активными веществами неомыленного типа и солями-электролитами. В качестве последних применялись углекислые соли. Минеральным компонентом служили среднеалюминатные цементы заводов Беларуси. Одним из важнейших показателей затвердевших композиций является характер их пористости, первая структура, изучение которых производилось в комплексе с рентгенострук-

турным, термографическим и электронномикроскопическим анализом. Исследования проводились по методике д-ра Ямбора Н. /Слованская академия наук / /3/ при его непосредственном участии. При этом количество вводимых полимерных добавок изменялось от 0 до max. Исследования проводились с применением ртутного порометра высокого давления фирмы Карло Эрба, Милан, типа 70 Н.

Количество воды в образцах изменялось таким образом, чтобы подвижность системы цемент-полимер-вода соответствовала нормальной густоте, $(K_{г} = const)$.

Анализ результатов показывает, что по мере возрастания количества полимерной добавки увеличивается объем пористости системы и соответственно уменьшается ее прочность /Рис. 1/. При этом объемная масса образцов уменьшается с 2,364 до 1,921 г/см³. Исследование пористой структуры показало наличие следующих основных размерностей пор:

- а/. микропоры радиусом от 3,7 до 7000 нм;
- б/. макропоры радиусом от 7,5 до 60 мкм;
- в/. макропоры радиусом свыше 0,6 мм.

Поры группы а/. и б/. определялись непосредственно ртутным порометром, а поры группы в/. - расчетным путем.

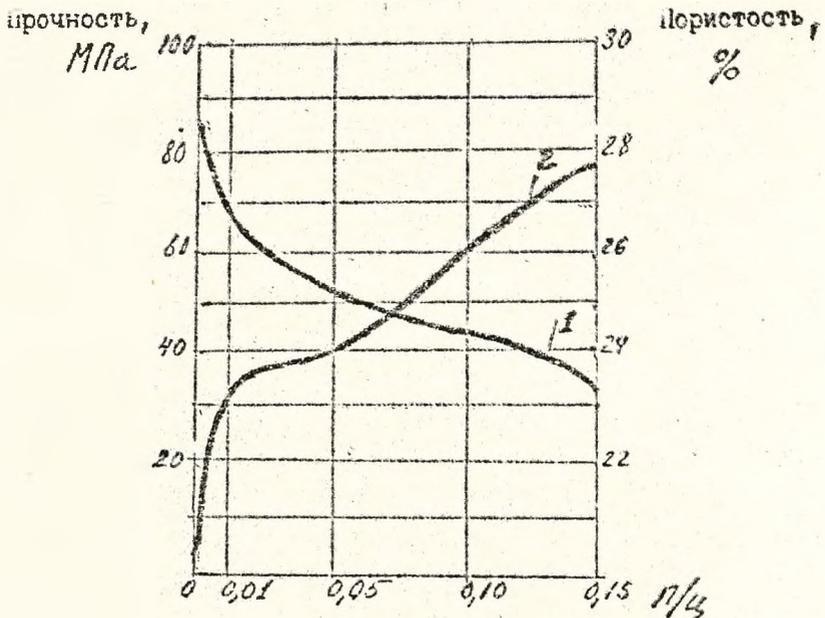


Рис. 1. Изменение прочности /1/ и пористости /2/ полимерцементных систем в зависимости от П/ц

Согласно [3] поры радиусом до 1 микрометра относятся к категории гидратационных и зависят от вида и общего объема гидратационных новообразований в системе, остальные поры - радиусом свыше 1 микрометра образуют группу технологических пор, от которых технологические факторы формирования структур. Объем микропор радиусом до 7500 нм изменяется от 9,4 до 14,7%, причем характерно, что минимальное их количество имеют образцы без добавки, а максимальное - образцы, содержащие небольшое количество добавки $P/C=0,01$. В системах, где количество добавки изменяется от $P/C=0,05$ до $P/C=0,15$, объем этих пор сохраняется практически стабильным. И еще одна весьма интересная закономерность: если в системах "цемент-вода" медиана радиуса микропор по мере возрастания прочности уменьшается, что свидетельствует об интенсификации структурообразования, в исследуемых системах "цемент-полимер-вода" медиана радиуса микропор уменьшается по мере увеличения P/C и закономерно снижается прочности. Следовательно, в данном случае характер пор подвергается сильной корректировке полимерной составляющей.

Объем микропор радиусом от 7,5 до 600 нм и особенно макропор радиусом 650 мкм имеют тенденцию к возрастанию /от 11,1 до 15,1%/ по мере увеличения P/C . Однако, как и в других случаях, величина этих пор при минимальном P/C значительно ниже, чем во всех других образцах, в том числе, и без модификаторов.

Величина пористости и поровая структура находятся в известной взаимосвязи с характером и объемом гидратных новообразований. Комплексный термический анализ /Табл.1/ исследуемых образцов позволяет судить /при некоторой погрешности показателей/, связанной с выгоранием полимерной составляющей/, что потери при сжигании в интервалах температур 100-450°C соответствуют относительному объему образующихся продуктов гидратации.

Рентгено-дифракционный фазовый анализ показал во всех образцах повышение количества клинкерных минералов, $Ca/SO_{1/2}$ и кристаллизационно-несовершенных продуктов гидратации типа C_2S и C_3S .

Эксперименты показали, что наибольшей степенью гидратации характеризуется состав 3, в котором содержание C_2S равно примерно 25%. В остальных образцах она примерно одинакова и содержание C_2S равно 20%. После пересчета этих результатов на полученную объемную массу нетрудно убедиться, что по мере повышения пористости и P/C - отношения композиций снижается объем связующей фазы.

Таким образом, с увеличением количества полимерного модификатора в композициях общая пористость их увеличивается главным образом за счет макропористости, уменьшается доля связующего в единице объема композиции и снижается прочность. Однако, характер микропористости позволяет сделать вывод о благоприятном воздействии полимерного

модификатора на свойства композиции при оптимальном количестве добавки.

Таблица 1.
Результаты комплексного термического анализа

Наименование показателей	Величина при П/Ц				
	0 сост.1	0,01 сост.2	0,05 с. 3	0,10 с. 4	0,15 с. 5
Влажность до 100°C, %	1,1	1,1	0,8	1,0	1,2
Потери при прокаливании в интервалах температур 100-450°C, %	6,1	5,7	5,9	7,3	9,1
Потери при прокаливании в интервалах температур 450-600°C, %	0,5	0,4	1,8	1,9	3,2
Потери при прокаливании в интервалах температур 600-1000°C, %	6,0	6,8	7,8	8,4	3,7
Общие потери при прокаливании до температуры 1000°C, %	13,7	14,0	16,4	18,6	22,2

Наблюдавшиеся явления тесно взаимосвязаны не только с количеством полимерного модификатора, но и технологией приготовления полимерцементного связующего. Как показали наши исследования и работы других авторов /1/, применение двухстадийной технологии приготовления смеси позволяет устранить основной недостаток композиций с водной дисперсией полимера - замедление процессов гидратации цемента и снижение прочности композиции.

Замедление гидратации цемента в присутствии полимерного модификатора /при П/Ц=0,05/ в суточном возрасте составляет 28%, при применении отдельной технологии приготовления - она снижается до 8%. Это подтверждается рентгено-структурным и дифференциально-термическим анализами.

Композиционная долговечность приведенных в таблице 2 полимерцементных композиций, модифицированных бутадиен-стирольным латексом, совместно с ПАВ определялась на образцах-балочках 4x4x16 см состава 1:3 по изменению массы, прочности при сжатии и изгибе при выдерживании в питьевой воде и в агрессивной среде, соответствующей концентрации ионов SO_4^{2-} и Cl^- соответственно 322, 1024 и 1470 мг/л.

Составы изготавливались по обычной и отдельной технологии при различных П/Ц. Некоторые показатели свойств представлены в таблице 2. Проведенные исследования позволили углубить понимание сущности и положительного воздействия на бетоны полимерного модификатора; осложнения же, связанные с применением полимерных модификаторов /замед-

ление гидратационных процессов, снижение прочности, снижение во времени коррозионной стойкости и др./ могут быть успешно преодолены путем уменьшения количества полимерной добавки до базового минимума и применения эффективной технологии изготовления.

Таблица 2.
Коррозионная стойкость полимерцементных бетонов

Срокоста	Величина		
	коэфт.	1/1000	коэфт. коррозии
1. Прочность по изгибу, МПа			
-исход. после твердения	5,7	5,6	4,0
-28 суток	4,7	5,3	3,4
-исход. после твердения в агрессивной среде			
7 суток	<u>3,4</u> 3,5	<u>4,9</u> 4,55	<u>3,8</u> 4,2
28 суток	<u>3,0</u> 4,37	<u>4,1</u> 4,5	<u>3,17</u> 4,68
60 суток	<u>3,0</u> 4,75	<u>5,1</u> 5,57	<u>3,68</u> 4,43
90 суток	<u>3,0</u> 3,5	<u>5,8</u> 5,89	<u>3,21</u> 3,26
2. Потребление, г/см ² агрессивной среды			
2 суток	<u>6,4</u> 5,5	<u>4,1</u> 4,5	<u>6,5</u> 5,4
7 суток	<u>6,8</u> 7,6	<u>5,5</u> 4,5	<u>5,8</u> 5,9
28 суток	<u>6,3</u> 5,2	<u>4,8</u> 4,2	<u>6,1</u> 5,6
60 суток	<u>6,6</u> 11,3	<u>4,7</u> 4,5	<u>7,4</u> 7,5
90 суток	<u>7,0</u> 5,5	<u>4,6</u> 5,5	<u>6,1</u> 7,5

Литература.

1. Полимеры и цементы в строительстве, под общей ред. Л.С. Чернышова, М.: Стройиздат, 1990 г., с.202
2. Л.С. Чернышова, Полимерцементы бетоны, М.: Стройиздат, 1981 г., с.203
3. Журнал "Дневник строителя" под редакцией Л.С. Чернышова, М.: Стройиздат, 1985 г., с.443-463