

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства"
(ПГУАС)

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ПОРОШКОВЫМИ ПОЛИМЕРАМИ
ОТДЕЛОЧНЫЕ РАСТВОРЫ
НА ОСНОВЕ СУХИХ СМЕСЕЙ**

Пенза 2014

УДК 691.53:691.17(035.3)

ББК 38.3

М74

Рецензенты: кандидат технических наук, генеральный директор ООО «ПензСтройПолимер» П.А. Зубарев;
доктор технических наук, профессор О.В. Тараканов (ПГУАС).

Модифицированные порошковыми полимерами отделочные
М74 растворы на основе сухих смесей: моногр. / А.А. Бобрышев
[и др.]. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 132 с.
ISBN 978-5-9282-1167-7

Выявлены закономерности влияния порошковых полимеров на реологические и технологические свойства цементных паст и цементно-песчаных растворов на основе сухих смесей. Изучен комплекс физико-механических показателей цементно-песчаного камня с модифицирующими добавками, исследовано действие наиболее эффективных отечественных эфиров метилцеллюлозы в цементно-песчаных растворах: водоудерживающая способность, удобоукладываемость, время коркообразования, прочность при одноосном сжатии при трехточечном изгибе, при сдвиге и т.д., по отдельности и в композиции с редиспергируемыми порошками. Разработаны технические условия и технологический процесс изготовления клеевых растворов из сухих строительных смесей.

Монография подготовлена на кафедре «Эксплуатация автомобильного транспорта» и предназначена для научных и инженерно-технических работников, аспирантов и студентов вузов строительных и машиностроительных специальностей.

ISBN 978-5-9282-1167-7

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2014
© Бобрышев А.А., Калашников В.И.,
Бобрышев А.Н., Шафигуллин Л.Н.,
Лахно А.В., 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данная монография посвящена обзору клеевых отделочных растворов на основе сухих смесей, модифицированных порошковыми полимерными добавками, а также исследованию их физико-механических и технологических свойств. Это обусловлено тем, что на рынке существует постоянно растущая потребность в сухих строительных смесях модифицированных полимерами, обладающими высокими эксплуатационными характеристиками. В настоящее время производство и применение отечественных высококачественных отделочных и клеевых растворов на основе сухих смесей связано с выбором и внедрением наиболее эффективных и менее дорогих полимерных порошковых модификаторов. Ограниченная номенклатура отечественных порошковых полимеров, разработанных именно для сухих строительных смесей, низкое качество многих из них и отсутствие глубокой информации по модификации и разработке рецептур сдерживает развитие данной отрасли. Кроме того, важной задачей является замена в рецептурах порошковых модификаторов иностранного производства отечественными, для снижения стоимости сухих смесей.

ВВЕДЕНИЕ

Более 70-ти лет прошло с того момента, когда в Германии впервые в мире были применены химические полимерные добавки для модификации цементных растворов и бетонов, а менее чем за 30 последующих лет стали доступны сухие полимерные порошки. Небольшое количество полимера, введенное в сухую смесь, способствует получению новых качеств раствора, которые значительно отличаются от обычных строительных растворов. В настоящее время во всем мире широко применяют полимерные добавки, и если принять эффективность традиционных технологий за 100 %, тогда эффективность работы с применением сухих строительных смесей модифицированных полимерами возрастает, до 250 %, при ручном нанесении штукатурки; при использовании механизированных приспособлений для нанесения штукатурки – до 400 %, а при использовании совокупности системы бункер и насос – до 500 %. Эти изменения существенно сокращают сроки строительства зданий и трудовые затраты. Именно модификация строительных растворов полимерными добавками позволила найти новые технологии их использования, таких как тонкослойная технология приклеивания керамических плиток. В качестве уникальных примеров можно назвать приклеивание плитки тонким слоем клея на старую плитку, или приклеивание пенополистирола для теплоизоляции на бетон и на старую штукатурку. Водорастворимые полимеры используют добавок как самостоятельное вяжущее (дисперсии Виннапас применяют в пастообразных дисперсионных клеях для облицовочной плитки, дисперсионных красках, штукатурках, массах для наливных полов, расшивочных массах и т. д.). За счет модифицирования смеси несколькими полимерными порошками получают из сухих смесей универсальные растворы. Эти примеры новых строительных смесей и производство работ на их основе являются более эффективными и экономичными как по трудозатратам, так и по материалам по сравнению с традиционными. А высококачественные, современные строительные растворы, такие как плиточные, штукатурные смеси на основе цемента или гипса, кладочные составы могут быть произведены только с применением органических добавок.

1. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ И ПОЛИМЕРНЫХ ПОРОШКОВЫХ МОДИФИКАТОРОВ

1.1. Отечественные и зарубежные водорастворимые и водонабухаемые порошковые полимеры, их классы и основные свойства

По химической природе порошковые полимерные добавки, используемые в клеевых растворах на основе сухих смесей это продукты органического синтеза: редиспергируемые полимерные дисперсии, полимерные эфиры целлюлозы, эфиры крахмала, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и другие. Связующие в редиспергируемых порошкообразных добавках могут быть различных типов: стирол-бутадиеновые сополимеры, гомополимеры полиакриловых эфиров, стирол-акриловые сополимеры, винилацетатэтиленовые сополимеры, винилацетатакриловые сополимеры и многие другие. Спектр рекомендуемых водорастворимых и водонабухаемых порошковых полимеров очень широк, многие из них специфичны, т.е. изменяя те или иные характеристики растворных смесей, они не воздействуют на другие, или же воздействие обретает такой характер, что в конечном итоге полимер изменяет структуру и характер материала. Применение полимерных модификаторов позволяет использовать сухие смеси в зависимости от их функционального назначения: улучшать удобоукладываемость раствора, повышать водоудерживающую способность, повышать прочность, водонепроницаемость и морозостойкость затвердевшего раствора, обеспечивать нормальное твердение раствора при отрицательных температурах, и т. д. [1...5, 24].

В целом порошковые полимерные модификаторы можно классифицировать [25] на следующие две группы:

1) Добавки, регулирующие технологические свойства минеральных смесей

- регулирующие реологические свойства: пластификаторы и суперпластификаторы, загущающие, придающие тиксотропность раствору;
- водоудерживающие (водонабухаемые и водорастворимые);
- регулирующие сроки схватывания неорганических вяжущих;
- регулирующие воздухоовлечение;
- повышающие технологическую адгезию;

2) Добавки, регулирующие эксплуатационные характеристики материала

- снижающие усадочные деформации;

- регулирующие физико-механические характеристики (сопротивление сдвигу, прочность на сжатие и изгиб и др.);
- повышающие атмосферостойкость и морозостойкость;
- придающие материалу гидрофобные свойства;
- регулирующие пористость цементного камня;
- повышающие эксплуатационную адгезию;

Существует также широкий ряд полимерных добавок одновременно влияющих на технологические и эксплуатационные показатели (как правило, это влияние зависит от дозировки модификатора). К таким добавкам, например можно отнести сложные эфиры целлюлозы, редиispersируемые порошки и др. [3].

На территории России на данный момент выпускается ряд продуктов химии, которые могут быть использованы в качестве добавок в сухих строительных смесях.

Метилцеллюлоза водорастворимая МЦ (производитель “Усольхимпром”) (ТУ 2231–107-05742755–96) – представляет собой метиловый эфир целлюлозы. Метилцеллюлоза выпускается следующих марок МЦ-8, МЦ-16, МЦ-35, МЦ-65, МЦ-с (строительная), МЦ-в (высоковязкая), МЦ-СБР (стабилизатор буровых растворов). Поливиниловый спирт ПВС (ГОСТ 10779-78) – полимер белого цвета без вкуса и запаха, нетоксичен. На ЗАО “Полицел” в г. Владимир производят: Na-карбоксиметилцеллюлозу, КМЦ–7С, КМЦ–техническая, КМК–ОК (карбоксиметилированный крахмал, он же клей обойный), сульфател С–1, С–2, (гидроксиэтилцеллюлоза) [59]. Все отечественные эфиры целлюлозы выпускаются в волокнистом виде и малопригодны для производства сухих смесей.

Зарубежные производители продуктов тонкой химии для сухих смесей представлены очень большим числом производственных компаний и фирм. Наиболее крупные компании рассмотрены ниже.

Компания Akzo Nobel Surface Chemistry (Швеция), производит для строительной промышленности продукты тонкой химии, сложные эфиры целлюлозы, карбоксиметилцеллюлозу, загустители, водоудерживающие и воздухововлекающие агенты. *Bermocoll* – этил (оксиэтил) целлюлоза – представляет собой неионогенный эфир целлюлозы. Добавка этил (оксиэтил) целлюлозы производится в виде белого, мелкодисперсного порошка с размерами частиц 100÷250 мкм. *Bermocoll* получают путем этерификации целлюлозы, при этом атомы водорода гидроксильных групп в звеньях ангидроглюкозы частично замещаются этильной и гидроксиэтильной группами. Этот процесс этерификации делает целлюлозу растворимой в воде. Производителем *Bermocoll* является фирма AKZO NOBEL (Швеция), которая выпускает следующие марки эфиров: стандартные *Bermocoll E*, повышенной биостабильности *Bermocoll ESB*, замедленной растворимости *Bermocoll CST*, гидрофобизированные *Bermocoll*

ЕНМ–100 [14]. Вязкость водных растворов полимеров в зависимости от концентрации приведена в табл. 1.1.

На рис. 1.1, 1.2., 1.3 представлены зависимости вязкости некоторых стандартных марок этил (оксиэтил) целлюлозы от их концентрации, рН, температуры, времени растворения. Эфиры целлюлозы Vermocoll совместимы со многими связующими материалами, наполнителями, полимерами и поверхностно-активными веществами, используемыми в производстве строительных материалов. Vermocoll регулирует водоудержание, замедляет миграцию влаги в гигроскопическую основу, благодаря чему вода остается в строительном растворе и обеспечивает равномерное схватывание и затвердевание.

Т а б л и ц а 1.1

Вязкость растворенных реагентов этилгидроксицеллюлозы полимеров в зависимости от концентрации

Vermocoll (марки)	Вязкость водных растворов при 20°С, мПа·с, измеренная на вискозиметре Брукфильда тип LV	
	1%-й концентрации	2%-й концентрации
Е 230 FQ	-	300 ± 60
Е 270 FQ	-	840 ± 90
Е 320 FQ	-	2200 ± 450
Е/ЕBS 351 FQ	-	5000 ± 1000
Е/ЕBS 411 FQ	1000 ± 200	-
Е/ЕBS 431 FQ	2000 ± 400	-
Е/ЕBS 451 FQ	3000 ± 600	-
Е/ЕBS 481 FQ	5000 ± 1000	-
ЕНМ 100	-	500 ± 200
ЕНМ 100 ED	-	500 ± 200
ССТ 291	-	2200 ± 450
ССТ 295	5000 ± 1000	-
ССТ 347	1000 ± 200	-
ССТ 348	3000 ± 600	-
ССТ 349	5000 ± 1000	-

Водоудерживающая способность зависит от уровня вязкости, растворимости, окружающей температуры и размера частиц. Замещение этильной и гидроксипропильной групп придает добавкам этил (оксиэтил) целлюлозы поверхностно-активные свойства, благодаря которым удерживаются воздушные пузырьки, действующие как смазка между твердым

веществом и раствором. Модифицированные сорта ССА (строительные) предназначены для улучшения когезии и уменьшения текучести и скольжения штукатурок и растворов, например, при вертикальной укладке облицовочной плитки. Также компания Akzo Nobel производит карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) разной вязкости: сверхвысоковязкую, высоковязкую, низковязкую, сверхнизковязкую, в отличие от низковязкой отечественной. Целый ряд добавок преследует основные цели: воздухововлечения, пеногашения, ускорения, замедления и т. п. [14, 15].

Компания DOW Chemical (Германия – США) – одна из крупнейших производителей химической промышленности в мире. В качестве вододерживающих и реологических компонентов разработаны серии метиловых эфиров целлюлозы, для сухих строительных смесей объединенных торговой маркой Methocel.

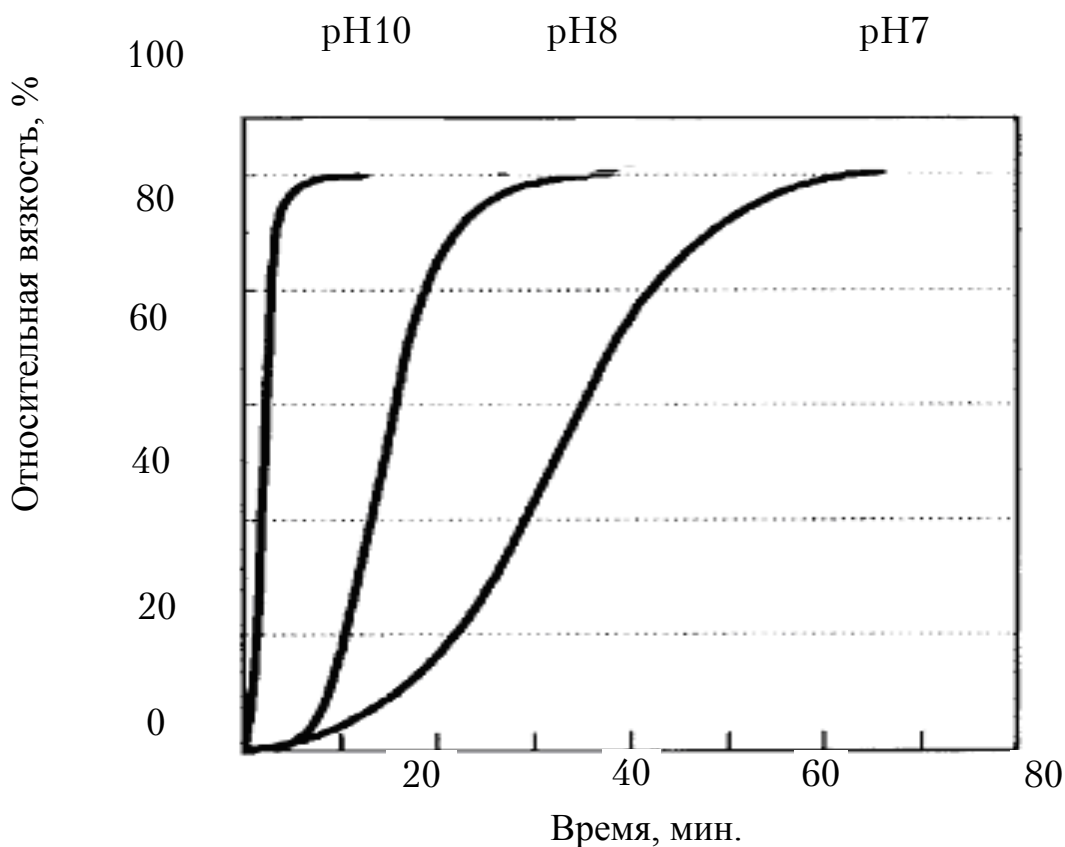


Рис. 1.1. Влияние pH при 20°C на вязкость растворов

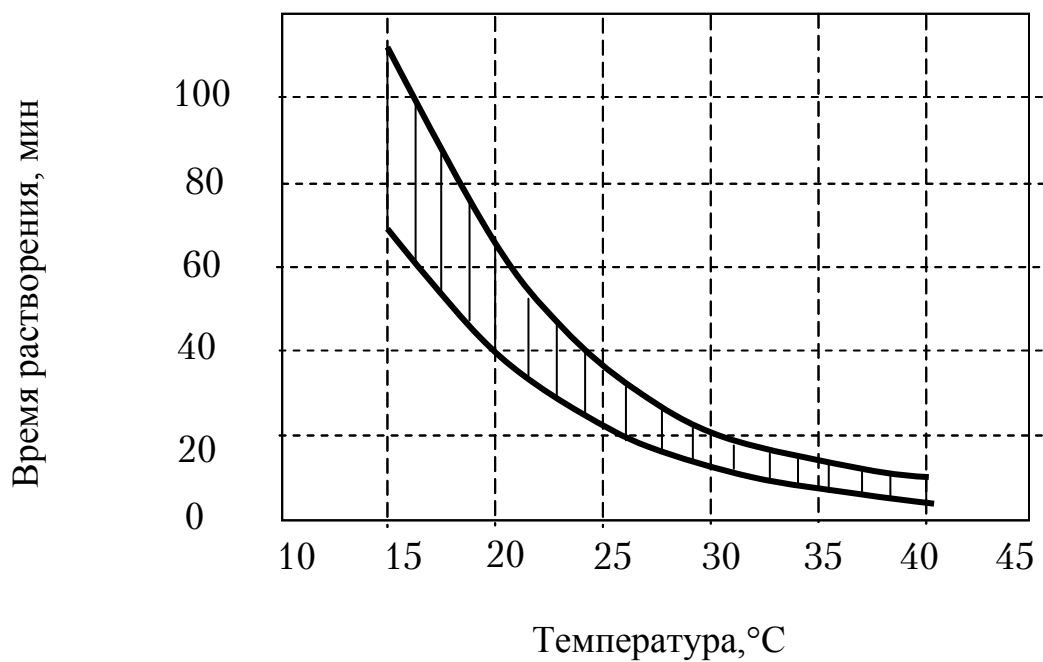


Рис. 1.2. Влияние температуры при pH 7 на время растворения эфиров целлюлозы Vermocol

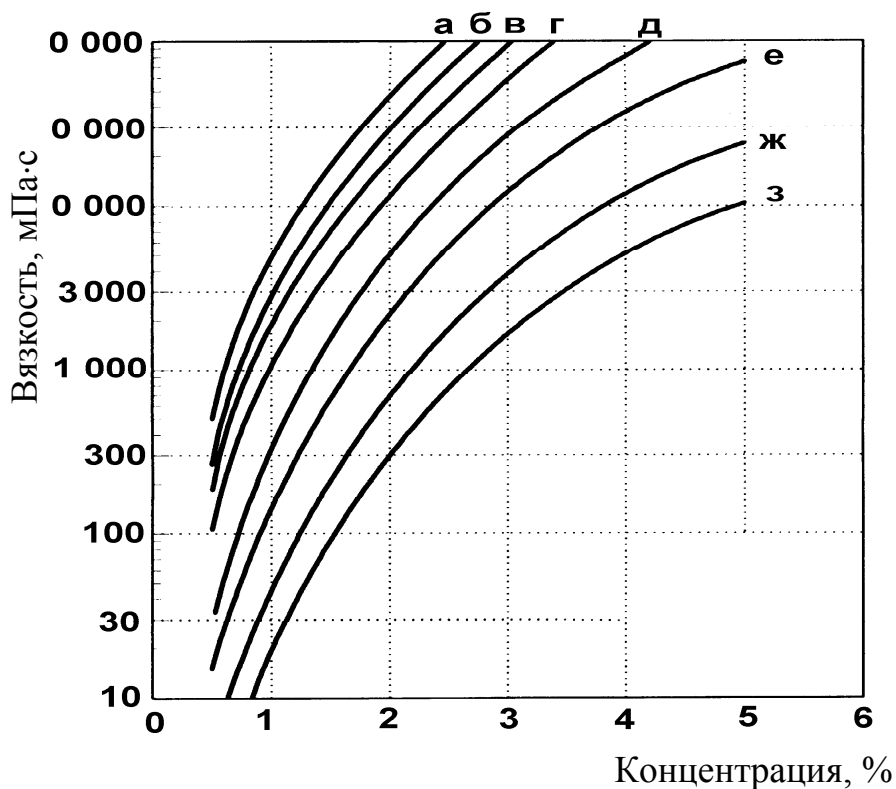


Рис. 1.3. Зависимости вязкости этил (оксиэтил) целлюлозы Vermocolл от ее концентрации в водном растворе при 20°C:
а – Vermocolл 481; б – Vermocolл 451; в – Vermocolл 431; г – Vermocolл 411;
д – Vermocolл 351; е – Vermocolл 320; ж – Vermocolл 270; з – Vermocolл 230

Добавки метиловых эфиров целлюлозы (гидроксипропил-метилцеллюлоза и метилцеллюлоза) фирмы DOW Chemical представляют собой белый порошок, с размером частиц 200÷400 мкм, который быстро растворяется при широком спектре pH среды. Дозировки метилцеллюлозы 0,1÷1,0% снимают проблему быстрого обезвоживания раствора на высокопористых основаниях, что объясняется высокой водоудерживающей способностью этих материалов. Производители заверяют что, введение метилцеллюлозы делает возможным ее использование без добавки адгезивов – редиспергируемых полимеров в экономичных составах, а также получение растворных составов с длительным временем жизнеспособности. Количество эфиров метилцеллюлозы производства DOW Chemical, применяемых в строительстве, превышает полсотни марок, среди них имеются как общетехнические, так и специальные марки, модифицированные для применения в строительных материалах [19, 26].

На заводе Buna Sow Leina (Германия) производятся редиспергируемые полимерные латексные порошки DOW Latex Powder (DLP) для сухих смесей. Основой для редиспергируемых порошков является: сополимеры винилэфира, акриловые полимеры, бутадиен-стирольные гомополимеры и т.п. Добавки представляют собой порошки белого цвета с размером частиц 100÷400 мкм [20, 26].

Отделение “Аквалон” фирмы “Геркулес” (Германия) выпускает водорастворимые эфиры целлюлозы, натуральные смолы и широкий спектр химических специальных продуктов [23]. Представим классификацию простых эфиров целлюлозы, выпускаемых “Аквалон”:

Простые эфиры целлюлозы.

Ионные. Растворимая в холодной воде – Бланозе™ Cellulose Gum натриевая карбоксиметилцеллюлоза в виде порошка белого цвета со степенью помола от 100 мкм до 1,5 мм. Растворимая в горячей воде Бланозе™ Refined СМС натриевая карбоксиметилцеллюлоза в виде мелкодисперсного порошка белого цвета, степень помола от 100 мкм до 1,5 мм.

Неионные. Растворимые в холодной и горячей воде – Натросол (гидроксиэтилцеллюлоза) – неионный, водорастворимый целлюлозный эфир в виде порошка белого цвета со степенью помола от 50 мкм до 1,7 мм. Получается гидроксиэтилцеллюлоза взаимодействием целлюлозы и окиси этилена. Сырьевыми материалами для получения производных целлюлозы являются высокоочищенный химический хлопок или древесная пульпа и окись этилена. Три гидроксильные группы каждого остатка ангидроглюкозы, входящей в состав целлюлозы, активизируются с помощью едкого натрия. Далее эти группы подвергаются этерификации окисью этилена, что приводит к получению гидроксиэтильного эфира целлюлозы. Окись этилена, реагируя по уже замещенным гидроксильным группам, может полимеризоваться с образованием боковых цепей. Степень

молекулярного замещения, для гидроксиэтилцеллюлозы представляет собой среднее число окисей этилена, которое присоединилось к каждому остатку ангидродглюкозы, входящей в состав целлюлозы, за счет двух описанных механизмов. Выбирая соответствующую степень молекулярного замещения, условия реакции, и контролируя однородность по замещению, удается достичь полной и быстрой растворимости целлюлозного эфира в воде и очень высокой биостабильности. Продукт реакции очищают и размельчают в тонкий гранулированный порошок. Его используют для получения растворов в широком диапазоне значений вязкости; такие растворы обладают псевдопластичностью, то есть их вязкость варьирует в зависимости от уровня приложенных усилий. Типы Натросол®R диспергируются в воде без образования комков, гидратируются после 10÷15 минут и дают прозрачные вязкие растворы. Это замедленное время растворения зависит от значения pH и температуры воды. Все типы Натросол растворяются в воде при температурах от 0°C до 100°C. Структурная формула гидроксиэтилцеллюлозы показана на рис. 1.4.

Некстон – гидрофобно модифицированная гидроксиэтилцеллюлоза в виде порошка белого цвета с размером гранул ~0,3 мм. Этой химической модификацией (см. рис. 1.4) улучшаются свойства для различных областей применения, например, в сухих смесях на основе цемента.

Растворимые в холодной воде производные метилцеллюлозы с торговой маркой Кульминал представляют собой мелкодисперсные порошки белого цвета. Химической основой их является метил-, метилгидроксиэтил-, или метилгидроксипропилцеллюлоза. Степень дисперсности продуктов варьируется от мелкодисперсных порошков до гранулообразных частиц. Молекулярная степень замещения 1,40÷1,95. В зависимости от содержания заместителя производные метилцеллюлозы растворимы при температурах 50÷80°C. Значение вязкости этих полимеров по Брукфильду в 2-% растворе лежат в следующем диапазоне: метилцеллюлоза – 10÷12000 мПа·с, метилгидроксиэтилцеллюлоза – 100÷70000 мПа·с, метилгидроксипропилцеллюлоза – 5÷70000 мПа·с.

Чем больше значение вязкости метилцеллюлозы, тем больше и ее водоудерживающая способность. Чем больше степень дисперсности, тем выше растворимость. Как утверждают производители фирмы “Геркулес” добавки метилцеллюлозы обеспечивают достаточное водоудержание в штукатурных, плиточных и других растворах, они уменьшают миграцию воды в субстрат, на поверхность которого нанесен раствор. Хорошая устойчивость к сползанию позволяет добавлять в композицию больше воды, что сокращает расход раствора. При этом можно покрывать больше поверхности [21, 22, 27].

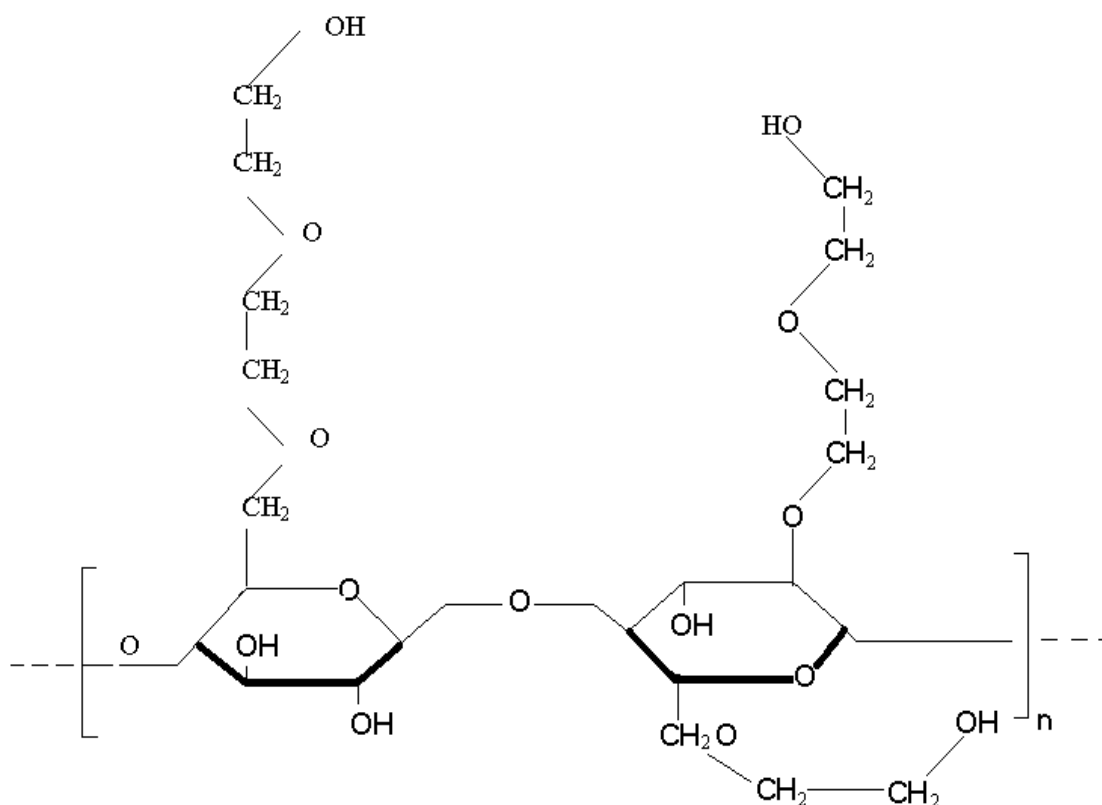


Рис. 1.4. Структурная формула гидроксиэтилцеллюлозы

Фирма “Родиа” (Франция) является одним из мировых лидеров в области разработки и производства релаксированных латексных порошков. Латексные порошки получают путем высушивания полимерной эмульсии с размером частиц $0,1 \div 10,0$ мкм вместе с водорастворимым стабилизатором. Последний образует аморфное стекло на поверхности каждой частицы и не допускает необратимого слипания полимерных частиц во время сушки. Высушенный порошок имеет размер гранул несколько микрон и обеспечивает хорошую текучесть. При взаимодействии с водой водорастворимый агент активизируется, восстанавливая, таким образом, эмульсию в ее исходное состояние. Среди всей гаммы релаксированных латексных порошков, производимых фирмой “Родиа”, наиболее употребляемой группой являются полимеры Rhoimat. Основой их полимеров являются: сополимер винилацетата и версатата, стирол-бутадиеновые сополимеры. Добавки Rhoimat производятся в виде порошка белого цвета, средний размер гранул ~ 80 мкм. [17, 28, 29].

Фирма “Wacker” (Германия) – крупнейший производитель продуктов тонкой химии. Компания предлагает релаксированные порошки – сополимеры на основе винилацетата, этилена, винилхлорида, виниллаурата, акрилата и других мономеров с температурой пленкообразования $\sim 0^{\circ}\text{C}$, поливинилацетатные твердые смолы, поливинилбутираль, порошки,

модифицированные силанами для повышения гидрофобного эффекта, поливиниловые спирты и связующие системы [16, 30, 31].

Таким образом, дисперсионные порошки представлены на основе гомополимеров, сополимеров и тер-полимеров. Наличие этилена в составе дисперсионных порошков Виннапас позволяет обойтись без добавления пластификатора при его производстве. Дисперсионный порошок диспергируется при смачивании водой и после этого обладает теми же свойствами, что и в форме дисперсии, т. е. образует при испарении воды пленку высокой деформируемости с хорошей адгезией на различных основах.

Идеальная комбинация цементных и полимерных вяжущих позволяет осуществить производство композиционных продуктов, отвечающих высоким требованиям по адгезии на различных субстратах, деформируемости, паро- и водопроницаемости, водоотталкиваемости. Применение дисперсионных порошков позволяет улучшить ряд показателей цементных систем.: улучшение адгезии, снижение модуля эластичности, повышение прочности на изгиб, повышение деформируемости, улучшение устойчивости к истиранию, снижение водопоглощения, повышение водоудержания, улучшения технологичности нанесения раствора. Исходными мономерами для дисперсионных порошков Виннапас являются: винилацетат, винилхлорид, виниллаурат, винилверсатат, этилен, стирол, акрилат. Порошки Виннапас производятся белого цвета с средним размером частиц ~ 400 мкм.

Дисперсионные порошки Виннапас модифицированы в качестве защитного коллоида поливиниловым спиртом. Они хорошо редиспергируются и не содержат пластификаторов.

Фирма “Wacker” производит широкий спектр, продуктов тонкой химии, и в частности, эфиры метилцеллюлозы “Walocel”. Рекомендуемая концентрация метилцеллюлозы в среднем $0,1 \div 1,0\%$. Полимер представляет собой порошок белого цвета, который сверхтонко измельчен [31...34].

Таким образом, следует отметить, что зарубежные производители продуктов тонкой химии шагнули далеко вперед по производству и внедрению порошковых водорастворимых полимеров в сухие строительные смеси. Вышеперечисленные порошковые полимеры в комбинации с минеральными вяжущими, реализуют свои уникальные качества, придавая растворам совершенно новые и важные свойства [1, 5, 35].

В России, в отличие от Западных стран технологии сухих строительных смесей имеют небольшую историю, а применение и разработка порошковых полимерных модификаторов для сухих смесей считается новейшим направлением в этой области. Описанные в п. 1.1. используемые полимерные загустители отечественного производства на данный момент обладают большим спектром недостатков: полимеры имеют небольшой молекулярный вес; практически не выпускаются в порошкообразном

состоянии и т. п. В связи с этим добавки плохо растворяются в холодной воде при $6 \div 12$ рН, имеют низкую вязкость водных растворов, обладают слабым загущающим действием. Редиспергируемые латексные порошки для сухих строительных смесей по данным литературных источников в России не выпускаются.

Также усугубляют картину Российские стандарты для добавок, применяемых в бетонах и растворах. Они не гармонизируются с Евростандартами. Применение добавок для бетонов в России регламентировано ГОСТ 24211-80 “Добавки для бетонов. Общие технические условия” и ГОСТ 30459 “Добавки для бетонов. Методы определения эффективности”. В странах Европы EN 934-2 “Добавки для бетонов и растворов. Требования и определения”, в которых представлены основные характеристики, благодаря которым возможно идентифицировать добавки и выделить все показатели, которые могут снизить долговечность бетонов и растворов, такие как содержание хлора, щелочей, рН, усилить коррозию цементного камня т.п. В Российском стандарте добавки не разделены по полифункциональному действию.

Европейский стандарт EN-480 классифицирует полимерные добавки по основному эффекту действия и содержит более десяти документов, имеющих методики испытаний добавок по оценке различных эффектов действия: водопроницаемости, паропроницаемости, срокам твердения, подвижности растворных смесей и т.д. Так же существенно различаются и технические требования, предъявляемые к оценке эффективности добавок по всем показателям в России и Европе [26...60].

Таким образом, российским потребителям сухих смесей приходится довольствоваться отечественными эфирами целлюлозы низкого качества, или же приобретать дорогостоящие продукты тонкой химии иностранного производства, инвестируя тем самым чужую промышленность. Для сравнения, полимерные загустители и редиспергируемые порошки иностранного производства, разработанные специально для сухих смесей, сегодня стоят в России, соответственно, $7 \div 12$ EUR/кг и $3 \div 7$ EUR/кг. Отечественные полимеры, которые возможно использовать в сухих смесях, приобретаются по цене $80 \div 180$ руб./кг. Сегодня высокоэффективная сухая строительная смесь российского производства состоит из отечественных неорганических вяжущих, наполнителей и заполнителей, и как правило порошковых многофункциональных полимерных добавок и редиспергируемого полимера иностранного производства.

На данный момент поиск и замена полимерных добавок зарубежного производства на отечественные продукты тонкой химии является первоочередной задачей. В России сегодня производят большое количество порошковых полимеров для различных отраслей промышленности, таких как: бумажная, керамическая, горно-обогажительная и горно-химическая,

фармацевтическая и т. д., но не для сухих строительных смесей. Некоторые из этих полимеров представляют особый интерес, т.к. возможно их использование в строительстве, к этим полимерам относятся: катионные флокулянты, полиакриламид, полиоксиэтилен. Благодаря поиску и предварительным исследованиям выбор пал на порошковый полимер полиоксиэтилен (ПОЭ) Казанского ПО «Оргсинтез» и метилцеллюлозу ООО «Химпромусолье». ПОЭ, как загуститель обладает небольшой ценой, высокой дисперсностью порошка, что очень важно для модификаторов, используемых в сухих смесях, хорошей растворимостью и функциональными особенностями в цементно-песчаных растворах. Некоторые метилцеллюлозы марок МЦ, производимые в волокнистом виде обладают высокой водоудерживающей и загущающей способностью, они приближаются по эффективности к отдельным метилцеллюлозам иностранного производства. Намечен выпуск порошкообразных МЦ отечественного производства, которые могут заменить в целом ряде сухих смесей зарубежные аналоги.

1.2. Особенности модификации порошковыми полимерами сухих смесей

Компонентный состав сухих строительных смесей подбирается таким образом, чтобы минимизировать расход химических добавок. Полимерные порошковые добавки активно влияют на реологию растворных смесей, на процессы гидратации цемента и на образование структуры. Благодаря этому удается управлять технологическими, физико-механическими, и эксплуатационными показателями сухих смесей, создавать оптически привлекательное строение поверхности, проводить работы в тонких слоях при толщине от 0,5÷6,0 мм, на различных основаниях [4].

Таким образом, модификация сухих смесей привела к образованию новых строительных технологий, в частности, тонкослойных при которых существенно снижается расход растворных и клеевых смесей.

Известно, что при нанесении рядовых растворов тонким слоем на пористые основания происходит миграция воды в основу или испарение ее в атмосферу. В этой связи, процессы гидратации по толщине нанесенного раствора протекают неравномерно, что приводит к существенному снижению прочностных характеристик, образованию трещин и появлению внутренних напряжений в структуре материала. Кроме того, при времени начала схватывания обычных портландцементов более 45 мин., а обычно, 1,5÷2,5 часов вода уходит в основу и частично испарится. Все это исключает применение тонкослойных технологий нанесения растворных смесей [3, 36].

Существуют различные степени модификации строительных смесей для предотвращения миграции воды из раствора. Старые методы предусматривали добавление извести, рыхлых аморфных минеральных добавок или глины. Но они лишь частично, на очень короткое время замедляли миграцию воды в пористую подложку.

Наиболее простой современный способ, это введение в состав смесей сложных эфиров целлюлозы. Эти продукты, обеспечивающие высокие вязкостно-тиксотропные характеристики систем, являются биологически безвредными. Как было показано, производители отделочных клеевых растворов на основе сухих смесей, могут обратиться к широкому спектру производных целлюлозы, как эффективному средству для борьбы против седиментации, расслоения частиц разной конфигурации и плотности, и улучшения многих технологических свойств [37...39].

При модификации раствора повышенными дозировками эфиров целлюлозы нужно иметь в виду, что расход воды для затворения может увеличиться в 1,5 раза. Повышение водоцементного отношения должно вызывать пропорциональное снижение прочности при сжатии затвердевшего раствора. Можно полагать при этом, что адгезионная прочность снизится в меньшей степени. Фактически потеря прочности при минимальных дозировках составляет несколько процентов. Заметная потеря прочности на сжатие это жертва, умышленно приносимая ради того, чтобы не столь существенно понизить адгезионную прочность и цементные растворы, вообще, можно было применять в тонком слое и на высокопористых подложках. Введение в раствор оптимальной дозировки эфиров целлюлозы приводит к повышению водоудержания до 98% при температуре 20°C. При нанесении раствора на поверхность, температура которых выше 20°C, следует использовать для модификации специальные модифицированные виды метилцеллюлозы, т.к. водоудерживающая способность стандартной метилцеллюлозы уменьшается с увеличением температуры [1, 7, 39, 40].

В модифицированных растворах сложные эфиры целлюлозы удерживают воду силами межмолекулярного взаимодействия (силами Ван-дер-Вальса), примерно равным теплоте испарения и энергии капиллярной диффузии воды при нормальной температуре, т.е. энергия удержания воды молекулами эфиров целлюлозы лежит в области порядка 300÷600 кал/г. Этим обеспечивается равномерность и полнота гидратации минеральных вяжущих. Эфиры целлюлозы придают воде роль скользящей смазки, благодаря чему резко уменьшается внутреннее трение и сопротивление сдвигу, раствор становится удобоукладываемым, особенно в тонких слоях. На процессы гидратации эфиры целлюлозы, по заверению производителей, также оказывают неоднозначное действие. Известно, что гиросиметилцеллюлоза может способствовать как интенсификации, так и замедлению

процесса в зависимости от количества вводимого полимера в сухую смесь. [1, 3, 7, 12, 13, 14...23].

Особенно актуально обеспечение сцепления цементного раствора, нанесенного на специфические основы, не впитывающие воду (металл, пластик), вибрирующие или эластичные (гипсокартонные плиты), волокнистые (минеральная вата), полимерные (пенополистирол) и т. д. Не исчезает актуальность при использовании отделочных растворов, эксплуатирующихся в более сложных условиях (фасадные окрасочные составы, клеевые штукатурки и шпатлевки, самонивелирующиеся стяжки для пола, гидроизоляционные составы для приклеивания утеплителя и армирующей сетки, клей для укладки плитки во влажных помещениях и др.), когда необходимо иметь высокую адгезию, низкое водопоглощение, водоотталкивающий эффект, высокую паропроницаемость, износостойкость, трещиностойкость, стойкость к ударным нагрузкам, низкую усадку. Обеспечение этих требований возможно только введением полимерных релаксированных порошков в сухую строительную смесь [1, 3, 5, 42, 43].

В комбинации с цементом (щелочная активация) порошкообразные латексы реализуют свои уникальные качества, придавая раствором новые и важные свойства. По заверению зарубежных производителей продуктов тонкой химии, обеспечение этих требований возможно только введением полимерных релаксированных порошков в сухую строительную смесь. При затворении сухой смеси в воде эти порошки превращаются вновь в дисперсию, характеристики которой сравнимы с характеристиками исходной дисперсии. Как правило, температура пленкообразования современных релаксированных порошков составляет около 0 °С.

Как утверждают производители полимерных добавок для сухих смесей, релаксированный порошок действует трояко:

- повышает способность раствора удерживать воду;
- посредством образования пленки, уменьшает испарение;
- укрепляет раствор в качестве дополнительного органического связующего.

Можно предположить, что релаксированный полимер находится в основном там, где при затворении сухой смеси сосредоточена вода, например, в кавернах между относительно гладкой поверхностью облицовочной плитки и сравнительно более грубыми составными частями раствора. Вода, которая релаксировала порошок, затем используется для гидратации минерального вяжущего, за исключением той ее части, которая испаряется или поглощается основой. Добавки органических связующих повышают адгезию и когезию клеев и шпаклевочных, штукатурных масс, улучшают прочностные характеристики при изгибающих нагрузках, повышает износостойкость. При увеличении содержания синтетических веществ возрастает пластичность. Также как и при введении

в сухую смесь эфиров целлюлозы, так и при введении дисперсионного порошка, необходимо учитывать, что потребность в воде для затворения увеличивается по двум причинам:

- вода необходима для редуспергирования порошка;
- вода необходима для компенсации прироста вязкости смеси.

Таким образом, повышенные дозировки дисперсионного порошка (по мнению производителей) также оказывают воздействие на реологию строительного раствора, т.к. в водной дисперсии присутствуют упруго-эластичные частицы полимера размерами несколько десятых долей микрона.

В строительных материалах: кирпич, бетон, керамическая плитка, в силу их высокого водопоглощения раствор, модифицированный, диспергируемым порошком, имеет возможность проникнуть в некоторой степени в саму подложку, обеспечивая при этом механическую анкеровку. При этом, как правило, происходит сращивание минерального вяжущего с подложкой – раствор с новообразованиями врастает в открытые поры материала [14...50].

На данный момент, именно, совместное применение полимерных загустителей (эфиры целлюлозы, поливиниловые спирты) и редуспергируемых порошков дает возможность управлять технологическими и эксплуатационными показателями сухих строительных смесей.

2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ

2.1. Характеристика минеральных вяжущих и наполнителей используемых в исследованиях

При проведении экспериментальных исследований сухих строительных смесей и отдельных компонентов использовался цемент одного химико-минералогического состава. Производитель цемента ОАО “Осколцемент”. Характеристики цемента ПЦ 400 Д-0, в соответствии с ГОСТ 310.1-76-310-3-76, ГОСТ 310-4-81, ГОСТ 310-5-81, ГОСТ 310-6-85, определялись показателями: $S_{уд}=290 \text{ м}^2/\text{кг}$, $НГ=25,2\%$, сроки схватывания: начало – 4 ч. 50 мин, конец – 5 ч. 50 мин., активность через 28 суток при изгибе – 7,3 МПа, при сжатии – 41,2 МПа.

В качестве мелкого заполнителя использовался песок кварцевый: “Светлая поляна” г. Пенза и ООО “Агро-Сар” г. Саратов. Технические характеристики песков соответствовали ГОСТ 8735-88.

Технические характеристики песка “Агро-Сар”: содержание пылевидных и илистых частиц – 0,28%, $M_{кр}=2,78 \text{ мм}$, истинная плотность – 2670 кг/м^3 , насыпная плотность – 1470 кг/м^3 , пустотность в насыпном состоянии – 43%. Насыпная плотность в уплотненном состоянии – 1620 кг/м^3 , пустотность в уплотненном состоянии – 39,4%. В соответствии с ГОСТ 8736-93, используемый природный песок по содержанию пылевидных и глинистых частиц относится к 1 классу, а по крупности к группе песков: “крупный”.

Технические характеристики песка “Светлая поляна”: содержание пылевидных и илистых частиц – 0,22%, $M_{кр}=1,36 \text{ мм}$, истинная плотность – 2720 кг/м^3 , насыпная плотность – 1510 кг/м^3 , пустотность в насыпном состоянии – 43%, насыпная плотность в уплотненном состоянии – 1670 кг/м^3 , пустотность в уплотненном состоянии – 31,2%. В соответствии с ГОСТ 8736-93, используемый природный песок по содержанию пылевидных и глинистых частиц относится к 1 классу, а по крупности к группе песков: “очень мелких”.

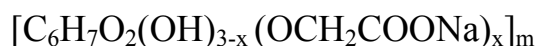
2.2. Характеристика полимерных модификаторов

В исследованиях использовались водорастворимые полимерные добавки, редиспергируемые порошки отечественного и зарубежного производства.

2.2.1. Отечественные эфиры целлюлозы и другие порошковые полимеры

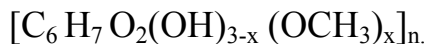
1) Na-карбоксиметилцеллюлоза (высоковязкая) Na-КМЦ-в (ТУ 6-55-221-1453-96) представляет собой простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты с молекулярной массой 150000 ± 2000 и степенью замещения гидроксильных групп $0,8 \div 0,9$. Это – белое твердое волокнистое или порошкообразное вещество с плотностью $1,59 \text{ г/см}^3$ и температурой размягчения 170°C , при более высокой температуре Na-КМЦ разлагается. Вязкость 2%-го водного раствора при 20°C по Брукфильду (тип прибора LV) 75 мПа с.

Эмпирическая формула Na-карбоксиметилцеллюлозы:



Na-карбоксиметилцеллюлоза обладает слабой растворимостью в щелочном растворе, в воде набухает с сильным гелеобразованием [61...63].

2) Метилцеллюлоза МЦ волокнистая марок МЦ-8, МЦ-16, МЦ-35, МЦ-65, МЦ-100, МЦ-с, МЦ-в и МЦ-СБР (производитель “Усольхимпром”) вязкость 2%-ного раствора по Брукфильду $1000 \div 15000$ мПа с. Гидроксиэтилцеллюлоза марок сульфацил-1 и сульфацил-2 (производитель ЗАО “Полицел” в г. Владимир). Вязкость 1%-ного раствора по Брукфильду 82 ± 5 мПа с. Эмпирическая формула полимера:



3) Поливиниловый спирт ПВС (ГОСТ 10779-78) – полимер в виде порошка белого цвета без вкуса и запаха, нетоксичен. Эмпирическая формула полимера:



Ввиду наличия большого числа водородных связей ПВС с содержанием ацетатных групп до 5% растворяется лишь в горячей воде $t=80 \div 100^\circ\text{C}$ при перемешивании в течение $2 \div 4$ часов. Водные растворы ПВС нестабильны при хранении. Спустя несколько часов после приготовления в растворе ПВС начинается гелеобразование. Для придания такому раствору первоначальных свойств его следует, перемешивая нагреть до $t=80 \div 90^\circ\text{C}$ в течение $0,5 \div 1,5$ часов. С увеличением количества ацетатных групп от 5% до 30% по массе, в связи с уменьшением плотности упаковки макромолекул скорость растворения повышается, а температура растворения понижается. Поливиниловый спирт, содержащий $8 \div 10\%$ остаточных ацетатных групп, растворяется при комнатной температуре. Растворы ПВС с увеличением содержания в нем ацетатных групп становятся более стабильными, а при содержании остаточных групп свыше 16% гель не образуется. Основным растворителем для ПВС служит вода.

ПВС является устойчивым к действию разбавленных кислот и щелочей. В проведенных исследованиях использовался поливиниловый спирт низкомолекулярный с молекулярной массой 10^3 и содержанием остаточных ацетатных групп 16%.

Физико-технические свойства ПВС следующие: плотность при 20°C , – $1,2 \div 1,3 \text{ г/см}^3$; показатель преломления – $1,49 \div 1,53 n_d^{20}$; температура стеклования, – $65 \div 85^\circ\text{C}$; температура плавления, – $220 \div 232^\circ\text{C}$; температура деструкции, – около 230°C ; прочность при растяжении, – $63 \div 120 \text{ МПа}$; относительное удлинение – $0 \div 3\%$ [61...63].

4) Полиоксиэтилен ПОЭ (производитель Казанское ПО «Оргсинтез») – в виде порошка белого цвета, с средней молекулярной массой $1,52 \cdot 10^6$ и температурой плавления $66,2^\circ\text{C}$. Эмпирическая формула полиоксиэтилена:



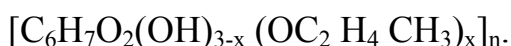
Мономером для получения ПОЭ является окись этилена. Полимеры окиси этилена в зависимости от молекулярного веса представляют собой вязкие жидкости или твердые кристаллические порошкообразные вещества. ПОЭ растворим в воде и многих органических растворителях. Высокомолекулярный ПОЭ отличается высокой степенью кристалличности, достигающей 95%. Плотность его в зависимости от степени кристалличности изменяется от 1160 кг/м^3 до 1700 кг/м^3 [64...67].

Основные физико-механические характеристики ПОЭ следующие: Предел прочности при растяжении, кгс/см^2 $127 \div 169$; Модуль упругости при растяжении, кгс/см^2 $2109 \div 4922$; Ударная вязкость по Изоду образец сгибается без разрушения; Относительное удлинение при разрыве, % $700 \div 1200$; Твердость по Шору, шкала А 99; Температура плавления, $^\circ\text{C}$ 60; Морозостойкость, $^\circ\text{C}$ -50

2.2.2. Зарубежные эфиры целлюлозы и релаксифицируемые порошки

1) Метилгидроксиэтилцеллюлоза МГЭЦ (Culminal 8653, производитель фирма – «Геркулес») – полимер в виде мелкодисперсного порошка белого цвета. Значение вязкости 2%-го раствора по Брукфильду $100 \div 70000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, главные свойства – большое время коркообразования и устойчивость к усадке в минеральных системах.

Эмпирическая формула метилгидроксиэтилцеллюлозы:



Области применения МГЭЦ – добавка в штукатурки на основе гипса и цемента, адгезив для газобетонных блоков, адгезив для полистирольных элементов, адгезив для гипсокартонных стеновых листов, добавка в

замазки и шпаклевки на основе гипса и цемента, добавка в кладочный раствор [21, 22, 23].

2) Метилцеллюлоза МЦ (Walocel 40000 PF, производитель компания – «Wacker»,) – порошкообразный полимер белого цвета. Метилцеллюлоза имеет высокую степень этерификации; вызывает высокую водоудерживающую способность в минеральных вяжущих; вязкость 2%-го водного раствора по Брукфильду (тип прибора LV) при 20°C составляет 40000 ± 1000 мПа с. Области применения метилцеллюлозы – добавка в кладочные растворы, штукатурки, и шпаклевки на основе цемента и гипса, плиточные клеи [30, 31].

3) Этилгидроксиэтил целлюлоза ЭГЭЦ (Bermocoll CCA 425, производитель компания – «Akzo Nobel») – полимер в виде порошка белого цвета. Размер частиц полимера – $98\% < 0,3$ мкм, содержание воды – до 4%, поверхностная активность – слабая. Вязкость водного 1%-го раствора при 20°C 7000 ± 1000 мПа с по Брукфильду (тип прибора LV). Химическая структура ЭГЭЦ в упрощенном виде представлена на рис. 2.1. Данный порошковый полимер рекомендуется к применению в качестве добавки в шпаклевки и клеи для плитки на основе цемента, в атласной штукатурке на основе гипса и в теплоизоляции внешних стен на основе цемента. Нормальная рекомендуемая дозировка $0,2 \div 0,7\%$, зависящая от типа вяжущего [14, 15]. Эфир целлюлозы имеет следующую эмпирическую формулу:

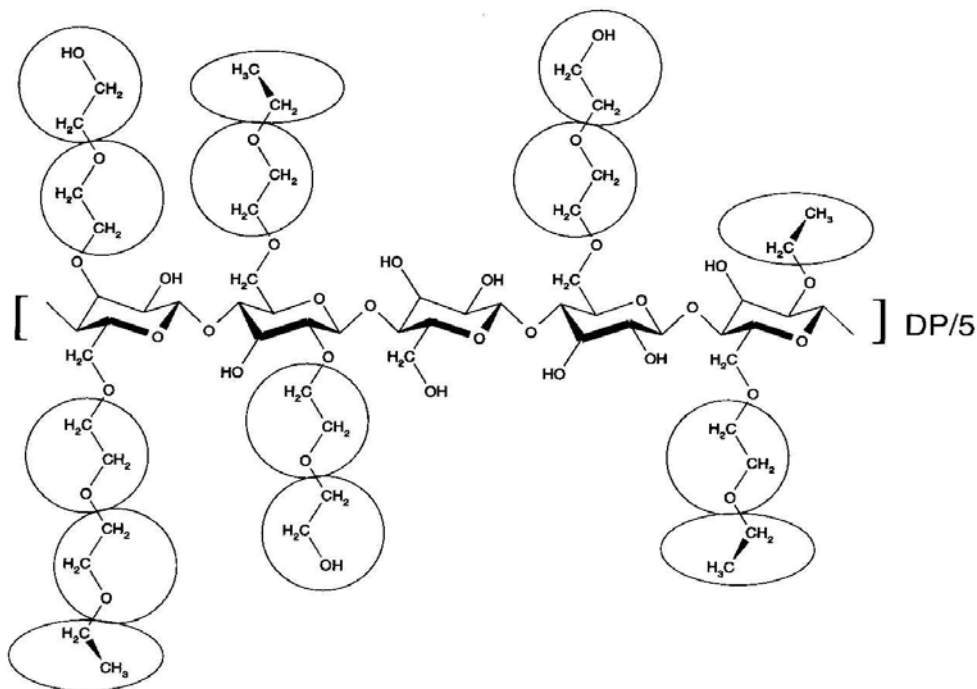
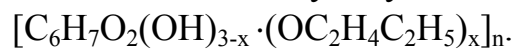
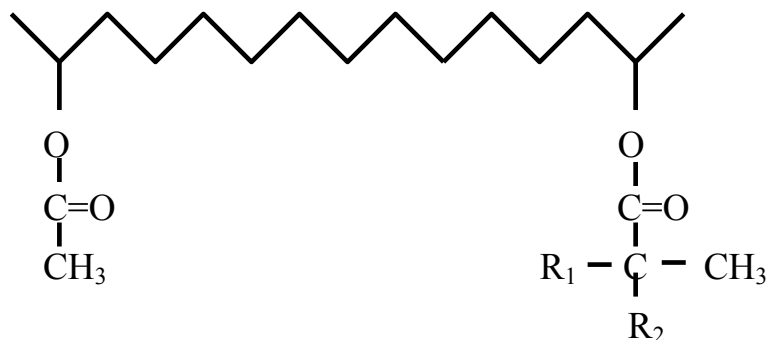


Рис. 2.1. Химическая структура этилгидроксиэтил целлюлозы в упрощенном виде.
DP/5 – степень полимеризации (число структурных блоков ангидроглюкозы в полимерной молекуле)

4) Редиспергированный латексный порошок Rhoximat PAV 22 (в дальнейшем РЛП №22 производитель фирма «Rodia»). РЛП №22- сополимер винилацетата 80% и винилверсатата 20% в виде порошка белого цвета с объемной массой $0,45 \div 0,6$ г/см³ и средним размером частиц 80 ± 10 мкм. Характеристики дисперсии (50% сухого экстракта): вязкость по Брукфильду $200 \div 400$ мПа·с; pH – $5 \div 6$; диаметр частиц $1 \div 5$ мкм.

Эмпирическая формула сополимера винилацетата и винилверсатата:



где: R₁ и R₂ – алкидные радикалы.

Температура пленкообразования ~ 5°C. РЛП №22 используется в качестве добавки в сухих строительных смесях для улучшения механических свойств. Применяется в клеях для плитки, для самовыравнивающихся составов, в гипсовых композициях, для ремонтных составов [17, 28].

5) Редиспергированный латексный порошок Rhoximat PAV 23 (в дальнейшем РЛП №23 производитель фирма «Rodia»). РЛП №23 – сополимер винилацетата и винилверсатата, является повторно диспергируемым в воде порошком. Данный латекс в виде порошка белого цвета с объемной массой $0,45 \div 0,60$ г/см³ и средним размером гранул 90 ± 10 мкм. РЛП №23 используется в составах композиционных материалов для повышения их сцепления с традиционными подложками и улучшения физико-механических свойств.

РЛП № 23 содержит сухого вещества – $99 \pm 1\%$; содержание вещества против слеживаемости – $12 \pm 2\%$; защитный коллоид – поливиниловый спирт. Эмпирическая формула РЛП №23 идентична РЛП №22. Характеристики дисперсии (50% сухого экстракта): вязкость водного раствора по Брукфильду $200 \div 400$ мПа·с; pH $5 \div 6$; диаметр частиц $1 \div 5$ мкм. Температура пленкообразования ~ 5°C. РЛП №23 специально разработали для применения в рецептурах самовыравнивающихся полов. Он также может использоваться для приготовления растворов для мелких стяжек, растворов для приклеивания керамической плитки, гипсовой штукатурки.

Редиспергируемые латексные порошки представляют собой дисперсии, высушенные методом распылительной сушки. При затворении сухой смеси в воде эти порошки вновь переходят в фазу дисперсии, характеристики которой сравнимы с характеристиками исходной полимерной дисперсии. В

составе раствора редуспергируемый порошок выступает в качестве дополнительного связующего и повышает сцепление с органическими и неорганическими подложками. Содержащийся в редуспергируемых порошках антикоагулянт – ПВС повышает способность к водоудержанию [17, 28].

2.3. Обоснование выбора отечественных порошковых полимеров, для сухих строительных смесей

В соответствии с постановкой задачи об использовании доступных полимерных водорастворимых добавок для сухих строительных смесей, обладающих достаточной водоудерживающей способностью и загущающим действием в цементно-песчаных растворах, были выбраны метилцеллюлозы – производитель “Усольхимпром” и полиоксиэтилен (ПОЭ) Казанского ПО «Оргсинтез».

Метилцеллюлозы марок марок МЦ-8, МЦ-16, МЦ-35, МЦ-65, МЦ-100, МЦ – строительная, МЦ – высоковязкая и МЦ – стабилизатор буровых установок представляют собой волокнистые продукты с желтоватым оттенком, длиной волокон $0,2 \div 25,0$ мм, и толщиной $8,0 \div 13$ мкм. Они имеют разную скорость растворения и формируют водные растворы с различной вязкостью при одинаковой концентрации. Эти виды эфиров целлюлозы отличаются более высокими качественными показателями, в отличие от продуктов фирмы «Полицел» см. табл. 2.1. Единственным недостатком их является волокнистое физическое состояние не позволяющее получить высокую однородность распределения полимера в сухой смеси при непродолжительных и мало-интенсивных способах смешивания. В связи с этим при исследованиях метилцеллюлозы вводились двумя способами: в волокнистом виде и в размолотом состоянии с песком или гранулированным шлаком. Как показали исследования МЦ, в размолотом виде растворяется значительно быстрее.

Предварительные исследования показали, что наибольшей способностью оказывать влияния на технологические и реологические свойства водных и цементно-песчаных растворов, обладают добавки МЦ-с и МЦ-в, эти полимеры также имеют хорошую растворимость в воде. В табл. 2.1 представлены технические характеристики МЦ-с и МЦ-в предоставленные заводом изготовителем. Для дальнейших исследований была выбрана метилцеллюлоза строительная МЦ-с ТУ 2231-107-05742755-96.

Т а б л и ц а 2.1

Технические характеристики эфиров метилцеллюлозы

Наименование показателя	МЦ-с	МЦ-в
Динамическая вязкость раствора с массовой долей 1,0%, Па·с	более 0,08	более 0,250
Массовая доля метоксильных групп, %	26÷33	-
Растворимость в воде, % не менее	95,0	92,0
Массовая доля золы, % не менее	2,0	8,0
Массовая доля влаги, % не более	6,0	6,0
Время растворения, час не более	1,0	1,0

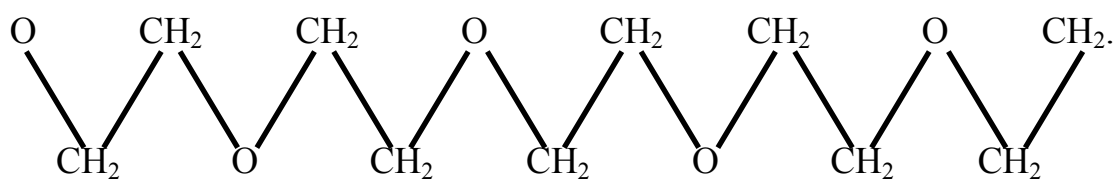
Выбор полиоксиэтилена обусловлен особой конформацией его макромолекул без объемных боковых заместителей и высокой плотностью полиэфирных связей. Растворимость полимеров окиси этилена в воде в значительной степени зависит от величины молекулярного веса. В табл. 2.2 представлены свойства полиоксиэтиленов с различной молекулярной массой [68]. Низкомолекулярный ПОЭ (лапрол) очень хорошо растворим в воде. С увеличением молекулярного веса растворимость ПОЭ в воде уменьшается. Высокомолекулярные воскообразные продукты ПОЭ с температурой плавления $55\div 65^{\circ}\text{C}$ образуют с водой лишь дисперсии. Согласно рентгеновским исследованиям структуры ПОЭ установлено, что он имеет спиральную структуру, в результате чего расстояние между макромолекулами незначительно. Кроме того, в растворе макромолекулы ПОЭ склонны к сворачиванию в клубки [68].

Т а б л и ц а 2.2

Свойства полиоксиэтиленов разного молекулярного веса

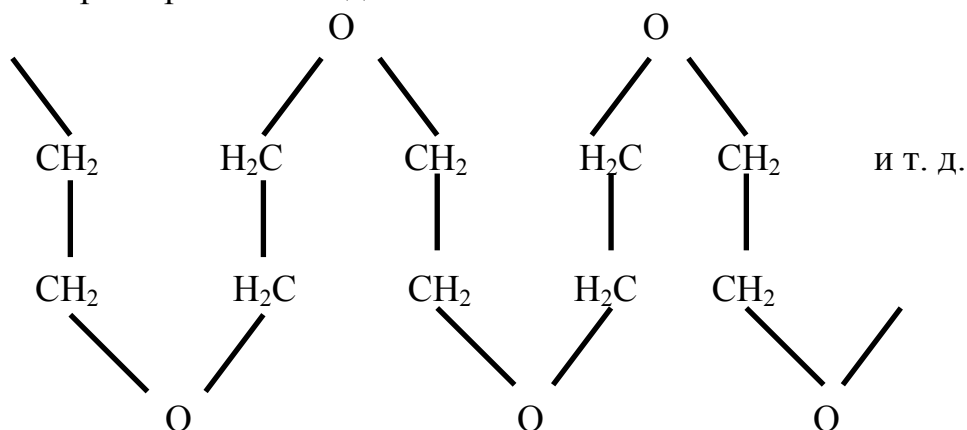
Молекулярный вес	Температура плавления $^{\circ}\text{C}$	Внешний вид	Растворимость в воде
440	-	Вязкая жидкость	Очень большая
1300	40	Мягкое воскообразное вещество	Большая
4400	55	То же	То же
13000	70	Твердое воскообразное вещество	Средняя
100000	175	Твердое жесткое вещество	Низкая

При рентгенографическом исследовании структуры ПОЭ установлено, что девять мономеров звеньев располагаются в элементарном звене макро цепи меандрически. Позже было обнаружено, что макромолекула ПОЭ может иметь конформацию в форме спирали. Предполагалось наличие различных типов спиралей. Сопоставление данных ИК – и КР – спектроскопии, рентгенографии, а также привлечение результатов расчетов, проведенных на различных моделях, показали, что лучше всего согласуется с экспериментальными данными модель 7/2. Вискозиметрическими и рентгеноструктурными исследованиями установлено наличие двух модификаций ПОЭ. Одна из них нормальной зигзагообразной формы [68] имеет следующий вид



Вторая форма была установлена Штаудингером. Цепь ПОЭ оказалась извилистой, ”ломаной”, сохраняющей валентные углы кислорода близкие по величине к его углу в молекуле окиси этилена, следовательно, как бы сохранившими значительную долю своей напряженности [68].

Небольшие добавки ПОЭ 0,001÷0,003% в воду или водно-органические растворы резко снижают их гидродинамическое сопротивление, что используется при перекачки жидкостей



Кристаллический ПОЭ имеет монокристаллическую решетку с параметрами: $a=8,16$, $b=12,99$, $c=13,30$ (ось параллельна направлению цепи). Элементарная ячейка содержит четыре полимерные цепи [70]. На наш взгляд механизм такого действия связан не только с ориентацией развернутых спиральных цепей по потоку жидкости, но и большим количеством атомов кислорода в цепи, способных образовывать водородные

связи с молекулами воды. Это способствует разрушению ассоциированной структуры воды, в результате чего вязкость воды снижается (рис. 2.2).

Цепочка, не имеющая объемных боковых заместителей, движется вдоль потока как одно целое с посаженными на нее в виде грозди молекулами воды и молекулами, запутанными в структуре транс – зигзагов. Механизм коагулирующего действия ПОЭ может быть объяснен возникновением водородных связей заряженных атомов молекулы ПОЭ с коллоидными частицами. Возможно, наряду с этим действует другой механизм: динамически свободная вода связывается молекулами ПОЭ [68...72].

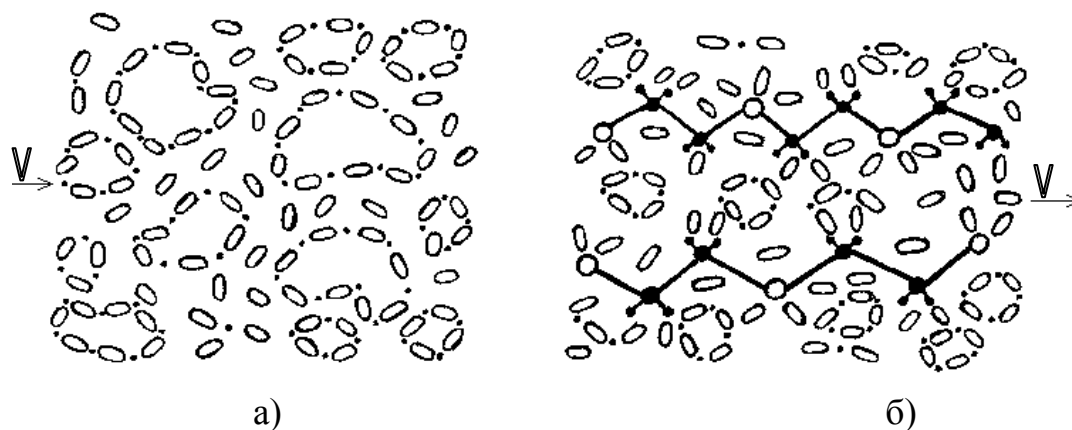


Рис. 2.2. Разрушение ассоциированной структуры воды в потоке длинноцепочечными молекулами ПОЭ:

а – ассоциированная структура воды в потоке (ассоциаты образованы дипольными молекулами воды за счет водородных связей); б – разрушение ассоциированных молекул воды молекулами ПОЭ, ориентированными вдоль потока

2.4. Методы оценки реологических и прочностных свойств, водоудерживающей способности и стабилизирующего действия в минерально-полимерных композициях

2.4.1. Исследование растворения и вязкости растворов порошковых полимеров

Исследования производились по стандартным методикам, регламентируемым ГОСТами. Также использовались методики, заимствованные из литературных источников [1].

Исследования растворимости полимеров в воде производились при рН 6÷7 и рН 10÷12. Методика заключалась в следующем. Полимерный порошок в количестве 0,1% от массы воды медленно добавлялся в воронку, образовавшуюся на поверхности быстро перемешиваемой воды. Скорость добавления была небольшой, чтобы обеспечивались условия отделения частиц друг от друга, что предотвращало образование комочков.

Однако, не настолько малой, чтобы раствор не загущался после добавления всей порции порошка. В последующем раствор интенсивно перемешивался в течение 5 минут. После перемешивания растворимость полимера в воде наблюдалась визуально. Полимер считался растворимым в воде в том случае, когда в растворе не наблюдалось сгустков и нитей, а раствор идентифицировался как прозрачный. Промежуток времени с момента контакта полимера с водой до растворения полимера считался временем растворения.

Сравнительный анализ вязкости в зависимости от концентрации исследуемых добавок, растворенных в воде, был произведен на вискозиметре VT-04 фирмы “Rion” (Япония). Измерение вязкости на приборе VT-04 определялось по сопротивлению вращения ротора (табл. 2.3) в водном растворе (рис. 2.3).

Т а б л и ц а 2.3

Размеры роторов

Ротор №	Высота, мм	Диаметр, мм
1	52,0	22,0
2	2,00	15,0
3	47,0	43,0

Скорость вращения вала оставалась постоянной – 60 об/мин. Вязкость на приборе VT-04 определялась в трех диапазонах измерения: 1 – (0,03÷1,3) Па·с; 2 – (0,31÷5,0) Па·с; 3 – (10,0÷400,0) Па·с. После погружения ротора в жидкость и его вращения в исследуемом растворе в течение 1,0÷1,5 мин, показания вязкости считывались по той или иной шкале прибора. Вязкость растворов замерялась также после суточного растворения при температуре исследуемого раствора 20°C.

Кроме вискозиметра VT-04, при исследовании вязкости использовался вискозиметр Брукфильда. Вязкость ПВХ измерялась на вискозиметре Брукфильда (тип прибора LV), аналогичному по принципу работы прибору VT-04. Диапазон измерения вязкости с соответствующим набором роторов на приборе Брукфильда составлял 0÷60000 спз.

Измерение вязкости растворов ПВХ производилось при скорости вращения ротора 60 об/мин и температуре исследуемого раствора 20°C. Измерение вязкости заключалось в следующем. Раствор заливался в сосуд емкостью 400 мл, после чего в него опускалась рамка с соответствующим ротором до указанной метки. Через 1,0÷2,0 мин вращения ротора в растворе показания вязкости считывались по шкале прибора.

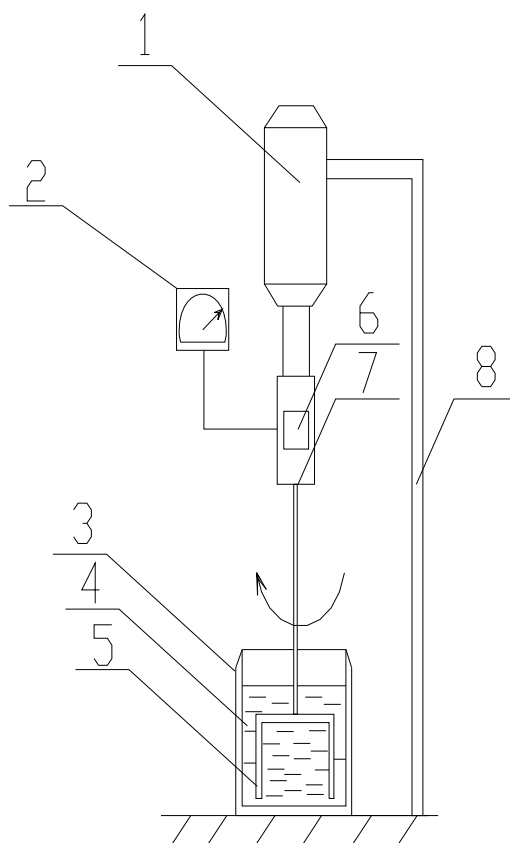


Рис. 2.3. Принципиальная схема вискозиметра:
 1 – электродвигатель; 2 – измерительное устройство; 3 – сосуд;
 4 – исследуемая жидкость; 5 – ротор; 6 – датчик; 7 – торсион; 8 – штатив

Концентрация исследуемых добавок изменялась в диапазоне 0,5÷2,0%. Добавки ПОЭ, Na-КМЦ-в, ПВС полностью растворились в воде, без образования сгустков, добавки МЦ-с, МЦ, МГЭЦ и ЭГЭЦ при концентрации 1,0% и 2,0%, имели не растворенные включения в виде хлопьев и сгустков. Для однородности все растворы дополнительно перемешивались лабораторным миксером с последующим определением вязкости.

2.4.2 Исследование вязкости цементно-песчаных растворов

Анализ вязкости растворных смесей с добавками разной концентрации был произведен на приборе – консистомер Геплера (КГ) (рис. 2.4). Прибор предназначен для исследования свойств текучести пластичных материалов. Принципиальная схема консистометра Геплера проиллюстрирована на рис. 2.4. Характеристики шарообразных рабочих элементов представлены в табл. 2.4. Измерения динамической вязкости на приборе КГ производились спустя 10 минут с момента контакта сухой минеральной смеси и воды. Измерения вязкости проводились в следующем порядке. Цилиндрическая капсула 8 (рис. 2.4) заполнялась исследуемым цементно-

песчаным раствором, после чего крепилась на КГ. К нижней части направляющего штока 2 крепился шарообразный рабочий элемент 6 диаметром 16 мм. Измерительная площадка, закрепленная в верхней части направляющего штока, подводилась к головке индикатора часового типа 7 с ценой деления 0,01 мм.

Шарообразный рабочий элемент опускался в раствор под действием приложенного груза 1 (рис.2.4). Пройденный путь шарообразного рабочего элемента считывался с индикатора после погружения его в раствор на 4÷5 мм. Учитывалась та скорость, при которой рабочий элемент 6 погружался в цементно-песчаный раствор равномерно.

Т а б л и ц а 2.4

Характеристики шарообразных рабочих элементов.

Рабочий элемент	Диаметр шара, мм	Площадь сечения, см ²	К -постоянная, сп * см/гс	Диапазон вязкости, (спз)
1	16,0	2,00	100,0	$4 \cdot 10^5 \div 17 \cdot 10^{10}$
2	12,7	1,27	570,0	$2,2 \cdot 10^6 \div 10^{12}$
3	19,0	2,84	3,0	$10^4 \div 5 \cdot 10^9$

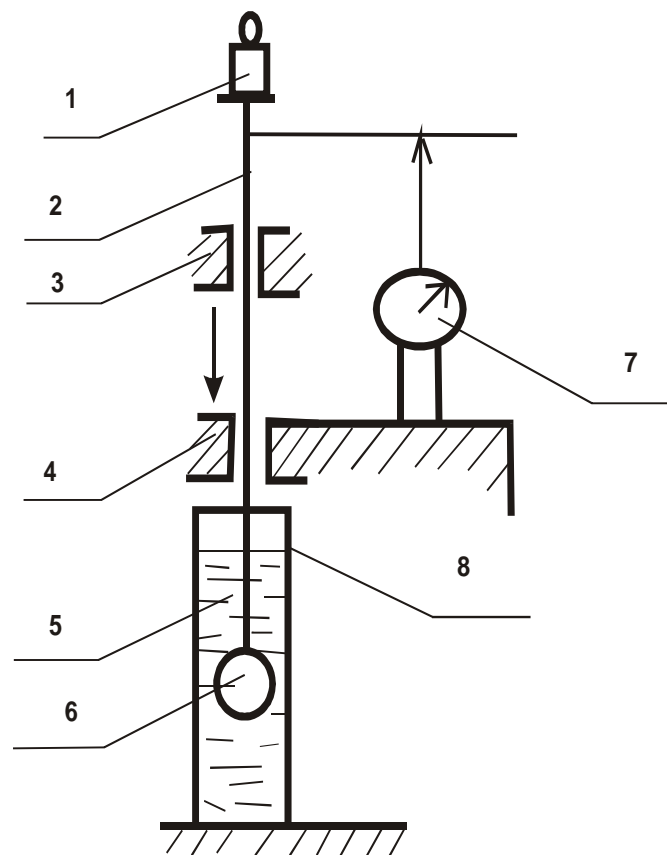


Рис. 2.4. Схема консистометра Геплера:
 1-груз; 2-шток; 3,4-подшипники скольжения;
 5-исследуемый цементно-песчаный раствор;
 6-рабочий шарообразный элемент; 7-индикатор часового типа;
 8-цилиндрическая капсула

Температура исследуемого цементно-песчаного раствора составляла – 15÷20°С. Динамическая вязкость определялась по следующей формуле:

$$\eta = \frac{G \cdot t}{S} \cdot K ,$$

Где η – динамическая вязкость, спз (при температуре t , °С);

G – нагрузка, гс;

S – пройденный путь, см.;

t – время течения, сек;

K – постоянная.

2.4.3. Методы оценки водоудерживающей способности и водоотдачи цементно-полимерных смесей

Водоудерживающее действие цементно-песчаных растворов и цементных суспензий, модифицированных полимерными порошковыми добавками, было исследовано двумя методами – седиментационным и реологическим.

Оценка водоудерживающей способности седиментационным методом использовалась для цементных суспензий при водоцементном отношении В/Ц>1. Цементная суспензия с В/Ц=1,5, после приготовления, заливалась в мерные цилиндры объемом 200 мл. Далее столб жидкости измерялся над перемещающейся в процессе седиментации границей осадка. Оценка водоудерживающей способности реологическим способом осуществлялась как по ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний», так и по методу, разработанному на кафедре «Материаловедения технологий и качества» Казанского Федерального Университета. Последний метод кроме водоудерживающей способности позволяет оценить потерю текучести растворов на пористом основании.

Методика исследования по ГОСТ 5802-86 заключалась в следующем. Перед испытанием 10 листов промокательной бумаги 150×150 мм, ТУ 13-7308001-758-88 взвешивались с погрешностью до 0,1 г. и укладывались на стеклянную пластинку размером 150×150×5 мм. Сверху укладывалась марлевая прокладка. На стопку промокательной бумаги, покрытой прокладкой из марлевой ткани размером 250×350 мм (ГОСТ 11109-74), устанавливалось металлическое кольцо, после чего подготовленный прибор взвешивался. Металлическое кольцо имело размеры: внутренний диаметр – 100 мм, высота – 12 мм, толщина стенки – 5 мм.

Тщательно перемешанная растворная смесь укладывалась до высоты верхнего края металлического кольца, выравнивалась, взвешивалась и выдерживалась 10 минут (с момента касания смеси промокательной бумаги), после чего металлическое кольцо с раствором снималось вместе с

марлей. Промокательная бумага взвешивалась с погрешностью 0,1 г. Вододерживающая способность растворной смеси определялась выраженным в процентах содержанием воды в пробе до и после эксперимента по формуле:

$$V = \left(100 - \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3} \cdot 100\right),$$

где m_1 – масса промокательной бумаги до испытаний, г;
 m_2 – масса промокательной бумаги после испытаний, г;
 m_3 – масса установки без растворной смеси, г;
 m_4 – масса установки с растворной смесью, г.

Исследовались растворы с соотношением цемент:песок=1:3, при водотвердом отношении В/Т=0,25 с добавками МЦ-с, МЦ, МГЭЦ, ЭГЭЦ, ПОЭ, ГЭЦ и Na-КМЦ-в, РЛП №22, РЛП №23 и ПВС.

По методу оценки потери текучести на пористом основании на стеклянную опору укладывались и закреплялись четыре слоя фильтровальной баритовой бумаги, обладающей большой сорбционной способностью и высокой скоростью впитывания воды. На фильтровальную бумагу устанавливался мини-вискозиметр типа Суттарда диаметром – 10 мм и высотой – 40 мм, в который заливалась цементная суспензия с В/Ц=0,7. Затем цилиндр поднимался строго вертикально над поверхностью, с целью наибольшего растекания суспензии. После контакта суспензии с фильтровальной бумагой фиксировалось время начала отсчета. Момент появления влажного пятна ~10 мм на фильтровальной бумаге определялся путем визуального наблюдения обратной стороны стекла. Время пропитки фильтров является показателем степени вододерживающей способности и связывания воды в структуре суспензии полимером.

2.4.4 Исследование сохранения адгезионных свойств растворов во времени

Сохранение адгезионных свойств растворов (сохранение липкости в поверхностном слое через определенное время выдерживания) оценивали в соответствии с немецким стандартом DIN 18156. Этот показатель в немецком стандарте и евростандарте называется открытым временем или временем коркообразования.

Коркообразование – это процесс, при котором на поверхности нанесенного слоя цементно-песчаного раствора в результате испарения воды с поверхности или в процессе затвердевания раствора, образуется пленка, препятствующая адгезии к раствору различных материалов. С целью исследования коркообразования приготавливалась сухая смесь из компонентов раствора. Технологические соотношения составляли:

цемент:песок=1:3, водо-твердое отношение В/Т=0,25. Диапазон концентраций добавок составлял $0,1 \div 2,0\%$ от массы сухих составляющих. Смесь совмещалась с заданным количеством воды и тщательно перемешивалась в течение 30 секунд. С помощью специального зубчатого шпателя подготовленный раствор наносился на лежащую бетонную плиту. Через 10 мин, а затем с интервалом времени в 5 мин, на поверхность раствора укладывались приготовленные кусочки ваты размером 50×50 мм. На уложенные кусочки ваты устанавливались гири весом в 500 гр. на 30 с. Через 24 часа с помощью сильного выдоха вата сдувалась и визуально оценивалась площадь контакта ваты с раствором. Время с момента приготовления раствора до момента сдувания ваты с поверхности раствора (условие площади контакта не менее 50%) соответствовало времени коркообразования [56].

2.5. Определение физико-механических показателей цементно-песчаных композитов

Для проведения исследований методом свободного литья, формовались образцы: кубы размером $70,7 \times 70,07 \times 70,07$ мм, балочки размером $40,0 \times 40,0 \times 160,0$ мм. Образцы доформовывались вибрированием на стандартной виброплощадке ВС-1, с частотой колебаний 3000 об/мин и амплитудой 0,35 мм. Твердение составов, осуществлялось в соответствии с ГОСТ 310.4.-81 при постоянной температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $95 \div 100\%$. В отдельных случаях изменяли условия твердения для оценки влияния воздушно сухого хранения на отвердевание полимеров.

Опытные образцы подвергались физико-механическим испытаниям на: прочность при одноосном сжатии, прочность при трехточечном изгибе, прочность при отрыве, прочность при сдвиге, в соответствии с ГОСТ 5802-86, ГОСТ 310.4-81, ГОСТ 10180-90, ГОСТ 1810 и ГОСТ 18105-86.

Лабораторные испытания по определению прочности сцепления на контрольных образцах проводились по ГОСТ 24992-81 “Метод определения прочности сцепления в каменной кладке”. Прочность сцепления раствора с кирпичом исследовалась в возрасте 28 суток.

Образцы изготавливались из двух равных половинок кирпича. Кирпич распиливался на одинаковые половинки, после чего половинки кирпича укладывались один на другой и соединялись между собой раствором (рис. 2.7). Толщина растворных швов в исследуемых образцах составляла $10 \div 15$ мм. При изготовлении образцов в швах выбирались пазы (по ложковой стороне, глубиной 12 мм), для установки захватов (рис. 2.7).

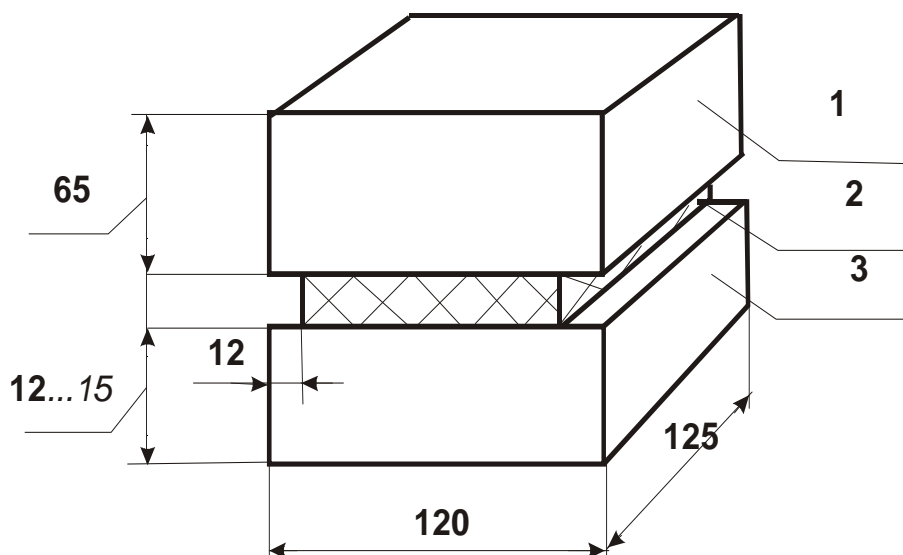


Рис. 2.7. Схема образца для испытаний на прочность сцепления:
1, 3 – половинки кирпича; 2 – цементно-песчаный раствор

Изготовленные образцы хранились в помещении с температурой $20\pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажностью воздуха $65\pm 10\%$. Для испытания на сцепление образцов из кирпича применялась разрывная машина УММ-50 с использованием захватных приспособлений. Прочность сцепления в каменной кладке оценивалась прочностью элементов кладки при осевом растяжении. Прочность при осевом растяжении определялась с погрешностью 0,01 МПа как среднее арифметическое значение результатов 5 испытаний (рис. 2.8).

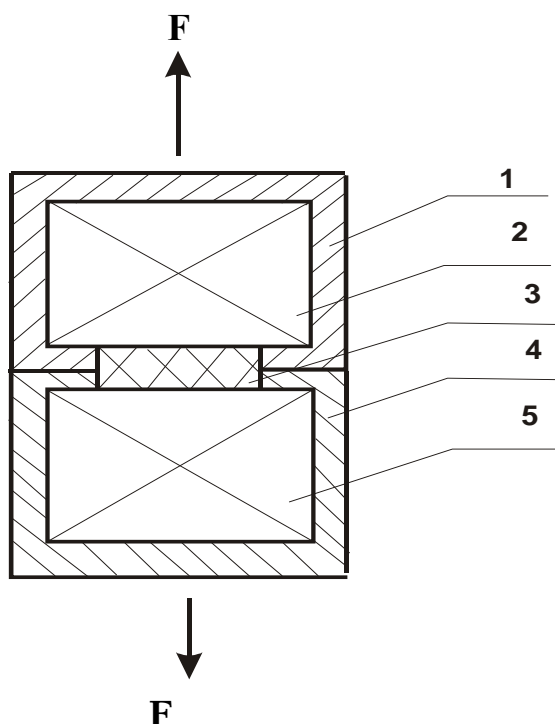


Рис. 2.8. Схема испытания образцов из кирпича при осевом растяжении:
1,4 – металлические захваты; 2,5 – половинки кирпича;
4 – слой цементно-песчаного композита

Прочность сцепления раствора при осевом растяжении (P) вычислялась по формуле

$$P = F/A,$$

где P – прочность при осевом растяжении элемента кладки в возрасте 28 суток;

F – величина отрывающей нагрузки на образец (Н);

A – общая площадь отрыва (м^2).

Прочность при сдвиге для цементно-песчаных растворов (клей плиточный) определялась на ручном гидравлическом прессе с использованием динамометра ДОСМ-1. Методика испытаний состояла в следующем.

Образцы керамических плиток размером $20,0 \times 20,0 \times 5,0$ мм склеивались между собой цементно-песчаным раствором по площади $15,0 \times 20,0$ мм с толщиной клеевого шва $2,0 \pm 0,5$ мм. Затем образцы устанавливались между губками ручного пресса (рис.2.9) и фиксировались приспособлениями, после чего производилось вертикальное нагружение образца.

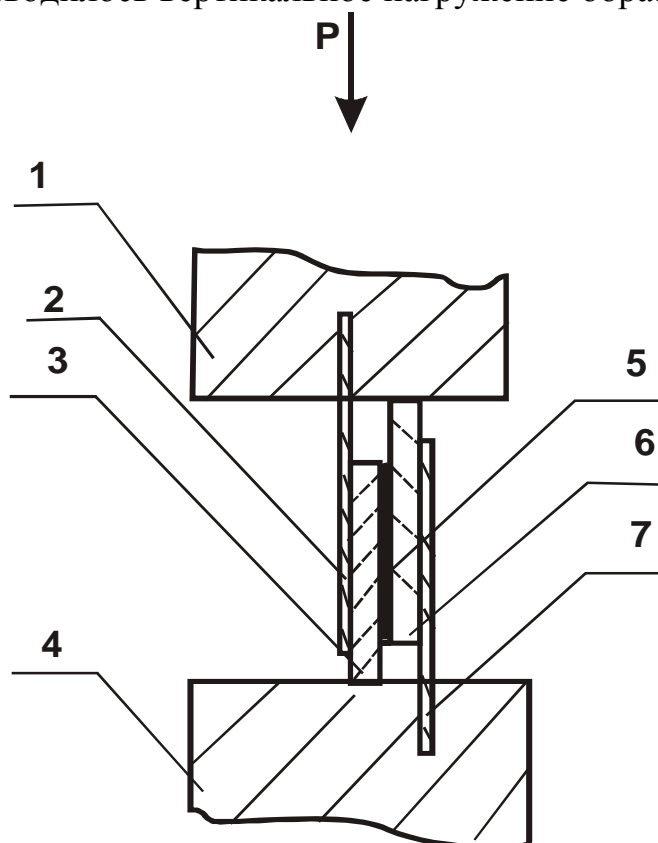


Рис. 2.9. Схема испытания образца из склеенных керамических плиток при вертикальном одноосном сдвиге:

1, 4 – губки пресса; 3, 6 – склеенные образцы керамических плиток;
2, 7 – фиксирующее приспособление; 5 – слой плиточного раствора

Прочность сцепления при вертикальном сдвиге P вычислялась по формуле

$$P = F/A$$

где F – величина сдвигающей нагрузки на образец (Н);

A – общая площадь склеивания (м^2).

Исследования водопоглощения цементно-песчаного композита производились по ГОСТ 5802-86 “Растворы строительные. Методы испытаний”. Водопоглощение определялось в массовом соотношении (W_M) с погрешностью до 0,1%, по формуле

$$W_M = \frac{m_s - m_c}{m_c} 100\%,$$

где m_s – масса образца материала, насыщенного водой, г;

m_c – масса образца в сухом состоянии, г.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛИЭФИРОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ И В МИНЕРАЛЬНЫХ СМЕСЯХ С ЦЕМЕНТНЫМ ВЯЖУЩИМ

3.1. Свойства порошковых полимеров, их растворимость и взаимодействие с растворителем

Свойства водорастворимых полимеров во многом зависят от степени полимеризации, взаимного расположения гидрофильных и гидрофобных звеньев в макромолекуле, вида функциональных групп, молекулярного веса и др. Все полимеры можно разбить на три группы: линейные, разветвленные и пространственные (с пространственной структурой) [77...88].

Полимеры с линейной структурой имеют волокнистое строение и обладают эластичными свойствами, и преимущественно хорошо растворяются в воде. Одним из представителей таких полимеров является полиоксипропилен, относящийся к группе полиолефиновых эфиров. Разветвленные полимеры с боковыми ответвлениями от основной цепи, имеют промежуточные свойства между линейными и сшитыми полимерами, например, – метилгидроксиэтилцеллюлоза, метилцеллюлоза, этилгидроксиэтил целлюлоза. Полимеры с пространственной структурой образуются при поперечном сшивании линейных цепей. Они менее эластичны и обладают большей твердостью. Такие полимеры полностью утрачивают растворимость и способны лишь набухать с увеличением своего объема [81, 82]. К таким полимерам можно отнести: стирол-бутадиеновые сополимеры, гомополимеры полиакриловых эфиров, стиролакриловые сополимеры, винилацетатэтиленовые сополимеры, винилацетатакриловые сополимеры и другие. [82].

Взаимодействие водорастворимых полимеров с водой имеет большое значение. Именно оценку свойства макромолекул и определение молекулярных масс проводят, как правило, в растворах, в том числе и водных [80...88].

Процесс взаимодействия полимеров с растворителями начинается с набухания, в результате которого происходит диффузия растворителя в полимер. Масса и объем при набухании могут увеличиваться в 10÷15 раз. Растворимость и набухание в значительной степени зависят от температуры, давления, от гибкости цепи полимера, молекулярной массы и других факторов [77...88].

Набухание – осмотический процесс, при котором происходит проникновение молекул растворителя в высокомолекулярное вещество. Степень растворения, в свою очередь, зависит от дисперсности порошкового полимера: чем выше дисперсность, тем выше растворимость полимера [80...88]. Явление набухания сопровождается возникновением

давления набухания, достигающего в отдельных случаях десятков и сотен мПа. Набухание водорастворимых полимеров и возникновение давления набухания также наблюдается при нахождении полимеров в цементно-водных растворах. Благодаря этому явлению осуществляется не только миграция раствора полимера во все полости и микро пустоты, которые являются слабыми местами цементного камня, но и адсорбция макромолекул на частицах гидратированного цемента. При этом образуются эластичные полимерные пленочные мембраны [36, 80...88].

При набухании полимера первые молекулы воды, проникая в массив полимера, образуют первичные гидратные слои. Такие слои называют “связанным”, в отличие от “свободной” воды, которая поглощается после заполнения первичных гидратных слоев. Вторая стадия набухания полимерного порошка характеризуется энтропийным эффектом. Рост энтропии происходит благодаря ослаблению связей между отдельными макромолекулами и росту их числа возможных конформаций [36, 80...88].

Переход набухания в растворение связан с энтропийной составляющей. При этом большие и гибкие макромолекулы проникают в растворитель, в свою очередь молекулы жидкости диффундируют в полимер. При повышении концентрации полимера в растворителе макромолекулы взаимодействуют между собой и образуют ассоциаты. Минимальная концентрация, при которой молекулы полимера начинают взаимодействовать между собой, была сформулирована Штаудингером и названа наименьшей критической концентрацией. Увеличение этой концентрации приводит к переплетению цепей макромолекул – образованию студня [80...88].

Макромолекулы в растворе полимера имеют различную конформацию. Наиболее вероятное состояние макромолекулы соответствует форме статистического клубка с непрерывно изменяющейся конформацией и размерами [82].

Важной характеристикой полимерных добавок, определяющей возможность их применения в сухих строительных смесях, является растворение порошкового полимера в воде. Например, целлюлоза $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ – высокомолекулярное соединение, представляет линейный гетероцепной стереорегулярный однородный полимер. Целлюлоза часто используется в качестве базового компонента для изготовления полимерных добавок в сухих строительных смесях. Она содержит большое число гидроксильных групп, но в воде не растворяется, а лишь набухает, вследствие высокой жесткости молекулярных цепей.

Для получения водорастворимой МЦ к звеньям исходной ангидро-глюкозы пришивают метильные группы, а для изготовления водорастворимой МГЭЦ метильные и гидроксипропиловые группы с эфирными атомами кислорода (рис. 3.1). Подобными методами получают и другие водорастворимые сложные эфиры целлюлозы. Растворимость

полимеров окиси этилена в воде или органических растворителях в значительной степени зависит от величины молекулярной массы и дисперсности полимерного порошка. С увеличением молекулярной массы, растворимость полимера постепенно снижается [82].

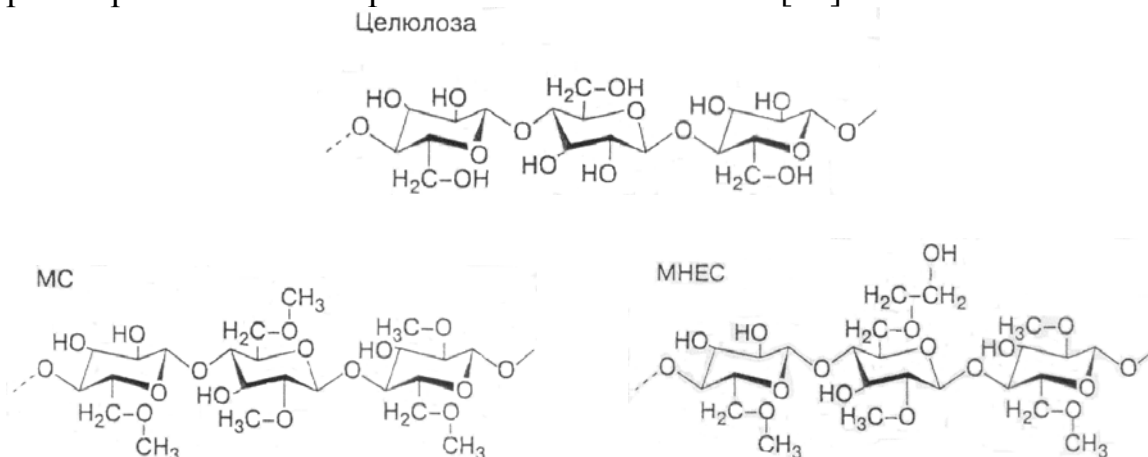


Рис. 3.1. Химическая структура целлюлозы и ее эфиров:
 MC – метилцеллюлоза (МЦ),
 MHEC – метилгидроксиэтилцеллюлоза (МГЭЦ)

Рассмотрим приготовление раствора, на основе сухой строительной смеси, модифицированной полимерной добавкой. Сухая смесь, после контакта с водой, обычно перемешивается в течение 1÷5 минут. После этого раствор оставляют в покое в среднем на 15÷20 мин., чтобы полимерные добавки, находящиеся в композиционной смеси, начали взаимодействовать с водой (набухать и растворяться). Перед применением раствор вновь перемешивается 1÷5 минут. Таким образом, минимальное время растворения полимера в смеси для приобретения раствором функциональных свойств определяется интервалом времени 20÷35 мин.

Чтобы определить функциональное назначение добавки, важно знать какая часть полимера растворяется в воде за 20÷35 мин, а какая остается в нерастворенном состоянии. Очевидно, что часть растворенного полимера, будет удерживать воду в растворе, изменяя тем самым технологические свойства раствора и в некоторой степени влиять на физико-технические свойства цементно-песчаного камня. Другая часть полимера, которая только набухла, выполняет в цементно-песчаном камне функцию полимерных “сшивающих элементов” и играет роль дополнительного вяжущего, влияющего на технологические и эксплуатационные свойства [81,82,87].

В связи с этим проводились исследования по растворимости полимерных добавок в воде при рН 6÷7 и рН 10÷12. Методика исследования растворимости полимеров в воде описана в гл. 2. В табл. 3.1 представлены результаты исследований по водорастворимости полимеров в воде при рН 6÷7. Выбранная величина концентрации 0,1% обусловлена тем, что она

значительно ниже критической концентрации образования ассоциатов и обеспечивает эффективное растворение в растворяющей смеси без образования полимерных сгустков.

Наибольшую скорость растворения имеет порошковая добавка МЦ. Очевидно, что это связано с высоким содержанием в ней гидрофильных метильных групп в боковых заместителях, и степенью дисперсности порошкового полимера. Отметим, что добавка МЦ имеет высокую вододерживающую способность в растворах при малых дозировках, что обуславливает ее основное загущающее и антитиксотропное влияние на технологические свойства раствора [30, 31].

Добавки МГЭЦ и ЭГЭЦ предназначены для водоудержания, загущения и создания псевдопластичности цементных растворов, а также для, повышения адгезии к разным подложкам [14..41]. Как следует из табл. 3.1 в воде эти полимеры не растворяются в течение 20÷35 минут, а имеют к этому периоду лишь выраженный эффект набухания, что предопределяет их некоторые свойства.

Водорастворимые полимеры отечественного производства Na-КМЦ-в и ПОЭ также не имеют полной растворимости в течение 20÷35 мин (табл. 3.1). В табл. 3.2 представлены результаты исследований по растворимости полимеров в щелочном растворе NaOH при pH 10÷12. Редиспергируемые добавки РЛП №22 и №23 в воде при pH 6÷7 и pH 10÷12 образуют мутный раствор с белым осадком.

Т а б л и ц а 3.1

Время растворения полимерных добавок при pH 6÷7

Вид добавки	ПОЭ	Na-КМЦ	ПВС	МГЭЦ	МЦ	ЭГЭЦ	МЦ-С
Концентрация добавок, %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Время растворения, час	11,5	3,2	Полностью не растворяется	2,3	0,3	5,0	2,0

Т а б л и ц а 3.2

Время растворения полимерных добавок при pH 10÷12

Вид добавки	ПОЭ	Na-КМЦ	ПВС	МГЭЦ	МЦ	ЭГЭЦ	МЦ-С
Концентрация добавок, %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Время растворения, час	15,0	1,2	Полностью не растворяется	1,5	0,15	3,2	3,1

Помутнение раствора возрастает при увеличении рН среды. Редиспергируемые порошки нерастворимы в воде даже при нагревании до 60°C. По видимому, это связано с тем, что составляющие полимерных добавок винилацетат и винилверсатат являются лишь водонабухаемыми полимерными компонентами, которые обеспечивают дополнительно эластичные структурные связи в растворной смеси [5, 7, 16...20, 28, 32, 34, 41].

Анализируя данные табл. 3.2 и 3.3 можно отметить, что при увеличении щелочности среды с рН 6÷7 до рН 10÷12 растворимость добавок МЦ, МЦ-с, МГЭЦ, ЭГЭЦ и Na-КМЦ-в повышается. Добавка ПВС полностью не растворялась при температуре 18°C и при рН 10÷12, ее растворение началось лишь с увеличения температуры раствора до 50÷60°C.

3.2. Влияние дозировки порошковых полимеров на вязкость водных растворов

Определение вязкости растворенных в воде полимеров производилось на вискозиметре VT-04 фирмы "Rion" (Япония) и вискозиметре Брукфильда тип LV (США). Подробное описание методик представлено в гл. 2. Вязкость полимерных растворов определялась как сопротивление вращению полого цилиндрического ротора в водном растворе полимеров. При этом вытянутые и гибкие макромолекулы водорастворимых полимеров увеличивают силу трения между слоями раствора, что в целом повышает вязкость системы. [82].

При одной и той же концентрации вязкость исследуемых растворов полимеров МЦ, МЦ-с, МГЭЦ и ЭГЭЦ значительно выше вязкости растворов полимеров ПОЭ, Na-КМЦ-в, ПВС и с увеличением концентрации быстро возрастает. Высокая вязкость растворов (табл. 3.3 и рис. 3.2) высокомолекулярных соединений, даже при низких концентрациях 0,5÷1,0%, объясняется увеличением в системе разветвленных гибких макромолекул и взаимодействием между ними [77...82].

Т а б л и ц а 3.3

Вязкость водных растворов в зависимости от дозировок порошковых полимеров

Вид добавки	Концентрация, %	Вязкость, Па·с
1	2	3
МЦ	0,5	0,17
	1,0	3,30
	1,5	10,0
	2,0	26,0
МЦ-с	0,5	0,10
	1,0	1,60
	1,5	5,50
	2,0	9,00

Окончание табл. 3.3

1	2	3
МГЭЦ	0,5	0,06
	1,0	0,25
	1,5	4,50
	2,0	7,00
ЭГЭЦ	0,5	0,08
	1,0	1,00
	1,5	3,00
	2,0	4,50
ПОЭ	0,5	0,03
	1,0	0,07
	1,5	0,17
	2,0	0,42
Na-КМЦ-в	0,5	0,01
	1,0	0,02
	1,5	0,03
	2,0	0,07

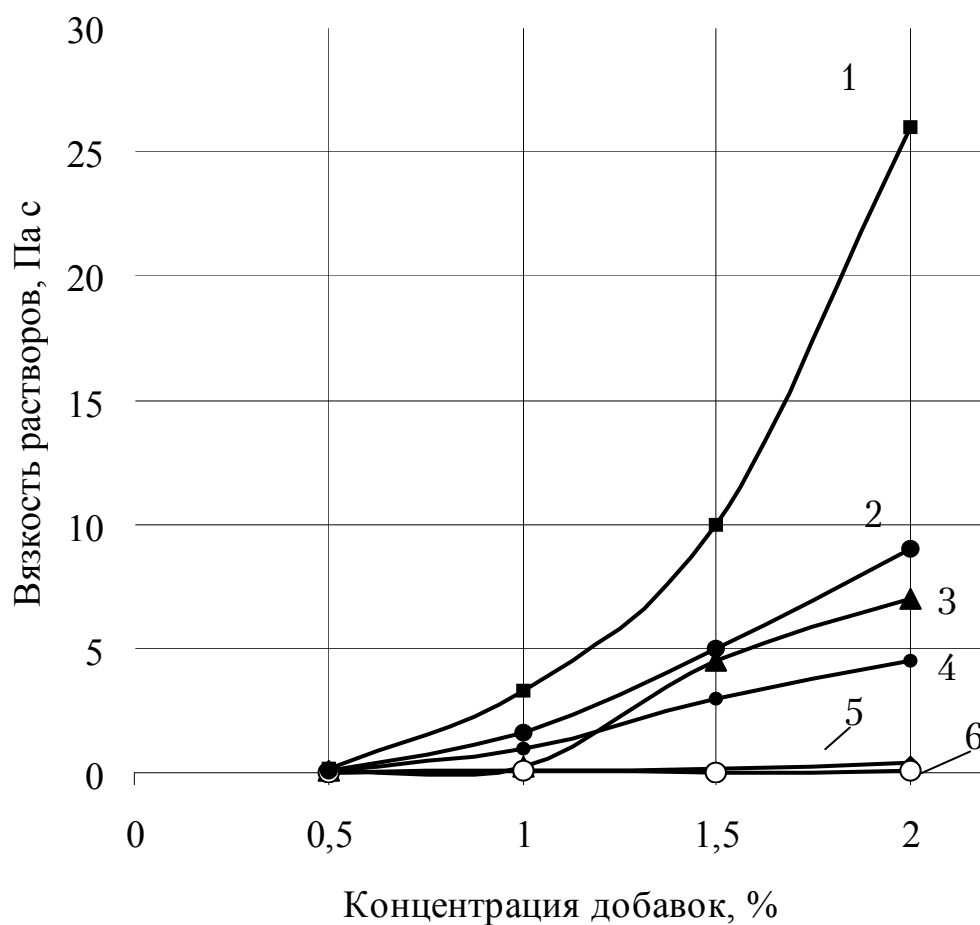


Рис. 3.2. Зависимость вязкости водных растворов от дозировок полимерных добавок: 1-МЦ, 2-МЦ-с, 3-МГЭЦ, 4-ЭГЭЦ, 5-ПОЭ, 6-Na-КМЦ-в

Наблюдая быстрое увеличение вязкости для каждой исследуемой добавки, в первом приближении можно установить минимальные критические концентрации порошковых полимеров в водном растворе [82]. Для добавок МЦ и МЦ-с такая концентрация составляет $0,5 \div 0,9\%$ и определяет наибольшую интенсивность увеличения вязкости. Для добавки МГЭЦ подобная концентрация составляет $1,0 \div 1,2\%$, для добавки ЭГЭЦ – $0,8 \div 1,0\%$. Визуально критическая концентрация проявляется в виде сильного помутнения и понижения текучести раствора. Как видно из табл. 3.3 наибольшую вязкость в водном растворе имели эфиры МЦ и МЦ-с; при концентрации $2,0\%$ водные растворы МЦ и МЦ-с имели студнеобразный вид. Таким образом, водные растворы, образованные макромолекулами высокомолекулярного соединения в форме пространственного сетчатого каркаса, ячейки которого заполнены иммобилизированной водой, представляют собой гидрогели. Это объясняется ограниченным растворением полимера и отсутствием при данной концентрации “свободной” воды. [77...82].

Все определенные наименьшие критические концентрации, установленные для эфиров целлюлозы, несколько превышают рекомендуемые, при использовании их в сухих смесях. При концентрациях, превосходящих минимальную критическую, раствор полимера переходит в студнеобразное состояние, что приводит к значительному увеличению вязкости цементно-песчаного раствора и резкому изменению его технологических свойств.

Для полимерных добавок ПОЭ и Na-КМЦ-в наименьшие критические концентрации имеют значения, соответственно $2,0 \div 4,0\%$ и $4,0 \div 6,0\%$. У ПВС эта величина, имеет десятки процентов. Анализ значений критических концентраций водных растворов исследованных полимеров – загустителей позволил определить эффективный диапазон концентраций, равный $0,1 \div 2,0\%$, обеспечивающий функциональную работоспособность полимеров в цементно-песчаных растворах. Поэтому дальнейшие исследования проводились в установленном эффективном диапазоне концентраций.

Добавки МГЭЦ и ЭГЭЦ при концентрации $2,0\%$ в водном растворе образовывали пространственные структуры, затрудняющие течение. Увеличение скорости течения приводило к разрушению этих структур и к снижению вязкости растворов полимеров. Вязкость раствора ПВС при концентрации $2,0\%$ установить на приборе VT-04 (Япония) не удалось, вследствие чрезмерно низких значений их вязкости. Поэтому изучение вязкости этих растворов производили на вискозиметре Брукфильда (США).

Водный раствор при концентрации ПВС $2,0\%$ имел вязкость – $0,0055$ Па·с, при концентрации $1,5\%$ – $0,005$ Па·с, при концентрации $1,0\%$ – $0,004$ Па·с при концентрации $0,5\%$ – $0,003$ Па·с. Для сравнения следует отметить, что вязкость воды составляет $0,001$ Па·с. При всех исследо-

ванных концентрациях раствор ПОЭ имел вязкость в 4 раза большую, чем растворы Na-КМЦ-в и на порядок большую, чем растворы ПВС.

Сравнительная оценка вязкости растворов РЛП №22 и РЛП №23 и растворов ПВС показала, что вязкость последних значительно выше. Очевидно, что пониженная вязкость растворов редуцируемых порошков связана с их водонерастворимыми компонентами, имеющими склонность к седиментации, в результате которой концентрация полимера в верхних слоях раствора снижается и вызывает общее понижение вязкости системы [16...20, 28].

3.3. Влияние дозировки полимеров на вязкость цементно-песчаного раствора

Анализ динамической вязкости цементно-песчаных растворов с добавками разной концентрации был произведен на приборе – консистомер Геплера (КГ). В главе 2 методика проведения этих исследований подробно описана. Технологические соотношения составляли – цемент:песок=1:3, водо-твердое отношение $V/T=0,25$. Диапазон концентраций добавок от массы сухих составляющих – $0,1 \div 2,0\%$. Вязкость цементно-песчаного раствора без добавки измерить не удалось ввиду ускоренной седиментации частиц цемента и песка. По той же причине не удалось выявить вязкость растворов с добавками латексов РЛП №22, РЛП №23 и ПВС при различных концентрациях.

Иная картина наблюдалась в растворах, модифицированных водорастворимыми полимерами целлюлозы и ПОЭ. После добавления в сухую смесь воды, частицы полимера в растворе начинают интенсивно набухать, уменьшая тем самым количество свободной дисперсионной среды. Далее в процессе принудительного перемешивания раствора сгустки полимера разбиваются и перетираются зернами песка и частицами цемента, при этом образуется однородная композиционная смесь. В результате механического зацепления отдельных макромолекул с частицами цемента и песка возникает пространственная структурная сетка, которая сдерживает и замедляет седиментацию крупных частиц раствора, что в целом повышает жизнеспособность раствора в реальных условиях [83...100]. Сравнение данных по вязкости водных и цементно-песчаных растворов с этими же добавками показывает, что изменение вязкости водных растворов в ряде некоторых изученных добавок (табл. 3.3 рис. 3.2) происходит симбатно изменению вязкости цементно-песчаных растворов с этими добавками (табл. 3.4 и рис. 3.4).

Т а б л и ц а 3.4

Влияние концентраций водорастворимых полимеров
на вязкость цементно-песчаных растворов

Вид добавки	Концентрация добавки, %	Вязкость раствора, (Па·с)
МЦ	0,5	$0,03 \cdot 10^5$
	1,0	$0,125 \cdot 10^5$
	1,5	$12 \cdot 10^5$
	2,0	$35 \cdot 10^5$
МЦ-с	0,5	$0,021 \cdot 10^5$
	1,0	$3,4 \cdot 10^5$
	1,5	$14 \cdot 10^5$
	2,0	$25 \cdot 10^5$
МГЭЦ	0,5	$0,05 \cdot 10^5$
	1,0	$0,342 \cdot 10^5$
	1,5	$6 \cdot 10^5$
	2,0	$8,5 \cdot 10^5$
ЭГЭЦ	0,5	$0,264 \cdot 10^5$
	1,0	$6,52 \cdot 10^5$
	1,5	$12,483 \cdot 10^5$
	2,0	$21,985 \cdot 10^5$
ПОЭ	0,5	$0,0075 \cdot 10^5$
	1,0	$0,015 \cdot 10^5$
	1,5	$0,0975 \cdot 10^5$
	2,0	$0,44 \cdot 10^5$
Na-КМЦ-в	0,5	-
	1,0	$0,025 \cdot 10^5$
	1,5	$0,05 \cdot 10^5$
	2,0	$1,482 \cdot 10^5$

Проводились исследования по изменению вязкости цементно-песчаного раствора во времени с добавкой полиоксиэтилена в количестве 1,0% от сухой смеси, изменение вязкости фиксировалось с промежутками в 10 минут в течение 4 часов с момента приготовления раствора. Кинетика повышения вязкости цементно-песчаного раствора во времени представлена на (рис.3.3). Как видно из графика вязкость раствора с добавкой ПОЭ 1,0%, по истечении четырех часов имела приблизительно то же значение, что и вязкость раствора модифицированного 1,5% ПОЭ (см. табл. 3.4). В целом цементно-песчаные растворы, модифицированные загущающими

полимерными добавками (ПОЭ и эфиры целлюлозы), имеют повышенную жизнеспособность в сравнении с рядовыми растворами.

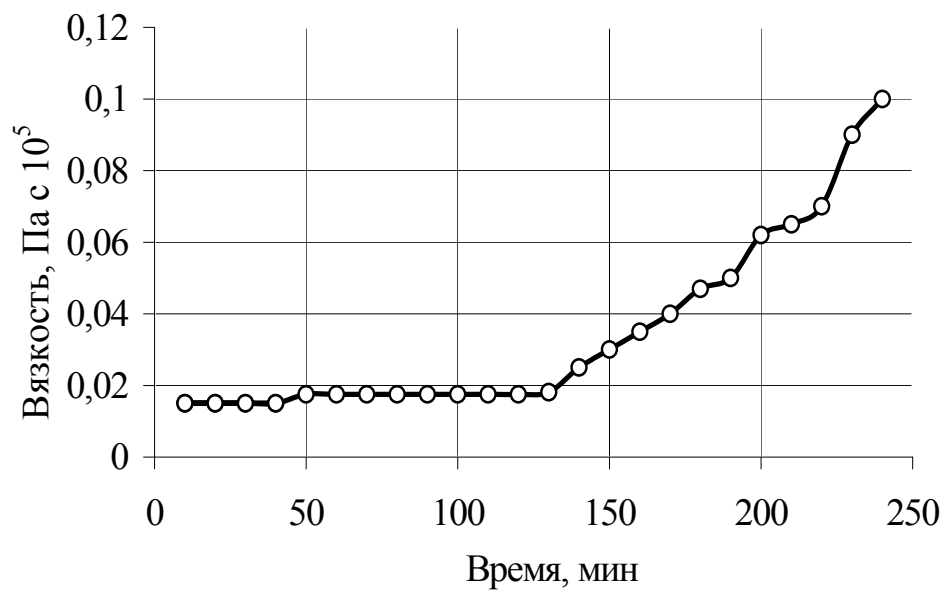


Рис. 3.3. Кинетика повышения вязкости во времени цементно-песчаного раствора модифицированного добавкой ПОЭ

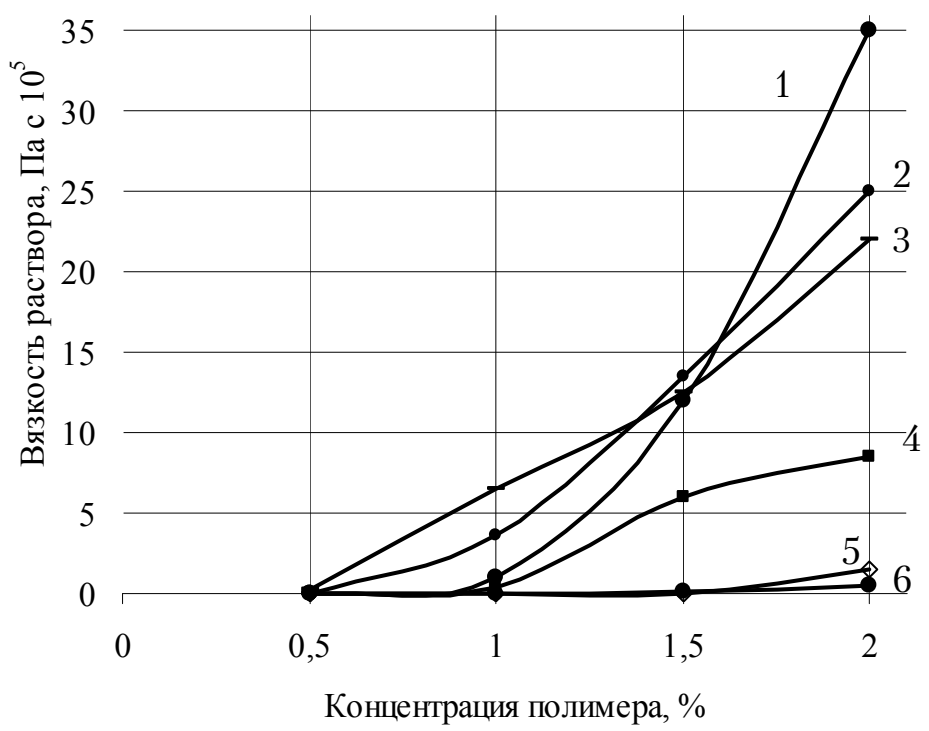


Рис. 3.4. Зависимости вязкости цементно-песчаных растворов от дозировок полимерных добавок:
1-МЦ, 2-МЦ-с, 3-ЭГЭЦ, 4-МГЭЦ, 5-ПОЭ, 6-Na-КМЦ-в.

В связи с изложенным можно сделать вывод, что водонабухаемые и водорастворимые полимерные добавки обладают высокими противосегрегационными свойствами, снижающими расслоение и водоотделение в растворных смесях. Минимальная концентрация водорастворимых добавок для приобретения повышенных технологических свойств в растворах может быть получена опытным путем, поскольку выбор ее зависит от многих факторов: качества цемента и заполнителя, вида заполнителя, качества воды, метода совмещения и перемешивания раствора, температуры среды и других показателей.

3.4. Теоретическая оценка реологического состояния цементно-песчаных композитных систем с добавкой ПОЭ, с использованием концепции топологической динамики

В связи с сильным структурирующим действием воды и цементно-песчаного раствора водорастворимыми полимерными добавками, необходимо было выявить к какому реологическому типу относятся дисперсные системы с этими добавками.

В реологии одним из базовых уравнений является закон течения Ньютона [82]

$$\tau = \eta d\varepsilon/dt, \quad (3.1)$$

где η – коэффициент вязкости;

$d\varepsilon/dt$ – скорость сдвиговой «вязкой» деформации;

τ – напряжение сдвига.

Он определяет линейную зависимость между скоростью деформации $d\varepsilon/dt$ и приложенным напряжением τ сдвига при стационарном (ламинарном) течении. Равенство (3.1) характеризует течение ньютоновских жидкостей, обладающих неизменной и не зависящей от приложенного напряжения сдвига вязкостью ($\eta = \text{const}$). В отличие от них в неньютоновских жидкообразных телах, к которым следует отнести и композитные смеси, вязкость не постоянна и изменяется как от продолжительности действия приложенного напряжения, так и от скорости изменения сдвиговой деформации [77...82]. На рис. 3.5 изображены основные типы реологических кривых эффективной вязкости, отражающие зависимость скорости деформации от напряжения сдвига при стационарном течении.

Представленные графические зависимости характеризуются различной кривизной. Поэтому в общем случае течение жидкообразных тел описывается эмпирическим степенным равенством, известным как уравнение Оствальда-де-Вилла

$$\tau = K(d\varepsilon/dt)^n, \quad (3.2)$$

где, K и n – постоянные коэффициенты.

Логарифмическая форма этого уравнения $\ln \tau = \ln K + n \ln d\varepsilon/dt$ представляет собой линейную функцию, откуда несложно определить по данным экспериментов численные значения коэффициентов K и n . В соответствии с равенством (3.1) коэффициент вязкости неньютоновских жидкостей определяется выражением

$$\eta = \tau / (d\varepsilon/dt) = K(d\varepsilon/dt)^{n-1}. \quad (3.3)$$

Для ньютоновских жидкостей $n=1$, $\eta=K$, а уравнение (3.2) переходит в закон течения Ньютона. Неньютоновские жидкости (рис. 3.6.), в зависимости от характера их поведения, подразделяются на дилатантные ($n>1$) и псевдопластические ($n<1$) [77...82, 86, 87, 101, 102].

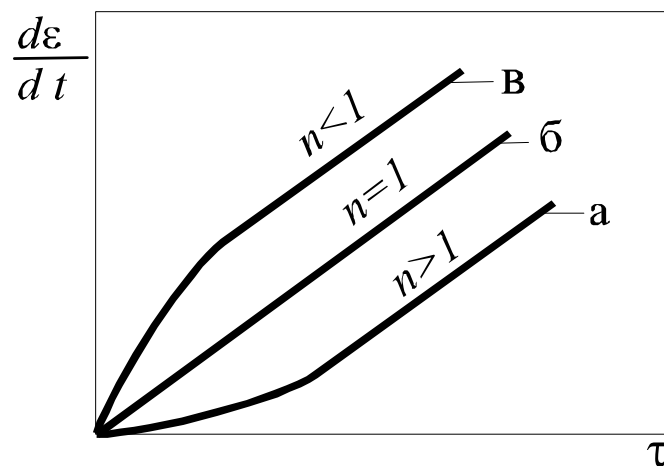


Рис. 3.5. Типичные кривые течения жидкообразных тел:
а – псевдопластические жидкости; б – ньютоновские жидкости;
в – дилатантные жидкости.

Дилатантность чаще всего проявляется в композитных системах с повышенным содержанием твердых частиц дисперсного наполнителя. В таких высоконаполненных смесевых системах частицы наполнителя разделены весьма тонкими прослойками матричного жидкообразного материала. С ростом сдвигового напряжения происходит разрыв, матричных прослоек и частицы начинают взаимодействовать между собой путем непосредственного контакта, что сопровождается ростом вязкости [82].

Псевдопластические свойства наблюдаются в композитных системах с структурными анизотрическими элементами. В данном случае анизотрическими могут быть как частицы наполнителя (волокна, пластинки, чешуйки и т. п.), так и молекулярные, либо надмолекулярные образования (единичные длинноцепочечные макромолекулы полимеров, пластинчатые молекулярные пакеты, волокнисто – игольчатые фибриллы, пластинчатые ламели полимерных матриц). С увеличением скорости деформации структурные анизотрические элементы ориентируются главными осями по направлению приложенной нагрузки, в результате происходит снижение

вязкости системы в целом. При малых нагрузках дисперсионная среда при течении системы играет роль смазки, уменьшая силу трения и соответственно вязкость. С возрастанием нагрузки твердые частицы вступают в контакт, что вызывает увеличение силы трения, т.е. вязкость возрастает [82]. Следует отметить, что с ростом сдвигового напряжения, как у дилатантных, так и у псевдопластических жидкообразных систем наблюдается переход к ньютоновскому течению, что наглядно иллюстрируется кривыми течениями (рис. 3.5).

Уравнение (3.2), имеющее важное значение в реологии, тем не менее, остается эмпирической зависимостью. Это в большей мере связано с неясностью физического смысла показателя n , который по существу определяет принадлежность систему к тому или иному реологическому типу [101, 102].

Ньютоновские системы, обладающие полной гомогенностью, имеют точное и единственное значение показателя $n=1$. Для неньютоновских систем величина показателя может изменяться в широком интервале от $n<1$, до $n>1$. В основном это обусловлено объединяющим их свойством гетерогенности структуры. Однако гетерогенность дилатантных и псевдопластических тел проявляется по-разному. Рассмотрим более подробно особенности поведения неньютоновских тел в режиме их течения.

Прежде всего, составим обобщенную модель структуры неньютоновских жидкообразных систем. Как дилатантные, так и псевдопластические тела имеют в своей структуре две основные реологические активные составляющие, которыми являются жесткая и вязкая фазы. Такое разграничение является весьма условным и не детализирует строение фаз. Тем не менее, такая формализация позволяет производить наиболее удачное моделирование реологических систем. В процессе течения эти фазы изменяются инверсно. Так, в псевдопластических системах с увеличением напряжения сдвига происходит рост вязкой фазы за счет снижения содержания жесткой. В дилатантных системах наблюдается противоположная ситуация. Кроме того, указанные фазы не имеют четкого разграничения, а напротив, сложным образом пространственно переплетены между собой. Таким образом, каждая из фаз заполняет весь представительский объем. Отличие заключается лишь в том, что объемные доли фаз отличаются по величине и изменяются в процессе увеличения напряжения сдвига τ [77...82, 101, 102].

В псевдопластических системах с ростом τ уменьшается объем жесткой фазы, вплоть до исчезновения ее пространственной связности и перехода в изолированные кластерные образования. После этого преобладающей становится вязкая фаза, процесс течения преимущественно зависит от ее поведения, а характер течения становится ньютоновским. Таким образом, нелинейность кривой течения псевдопластических тел

обусловлена в первую очередь пространственной конкуренцией жесткой и вязкой фаз. Когда фактор конкуренции исчезает и одна из фаз начинает проявлять пространственное доминирование, закон течения принимает классическую форму (3.1). Подобным образом можно описать и течение дилатантных тел по принципу – наоборот. Произведем структурное моделирование неньютоновских тел, для чего воспользуемся моделью Шкловского-де-Жена. Представим, что объемно – убывающая фаза выглядит в виде трехмерного искаженного структурного каркаса, а свободное пространство ячеек каркаса заполнено объемно – разрастающейся фазой (рис. 3.6). Средний размер ячеек каркаса для дилатантных и псевдопластических тел, соответственно составляет l_b и l_c .

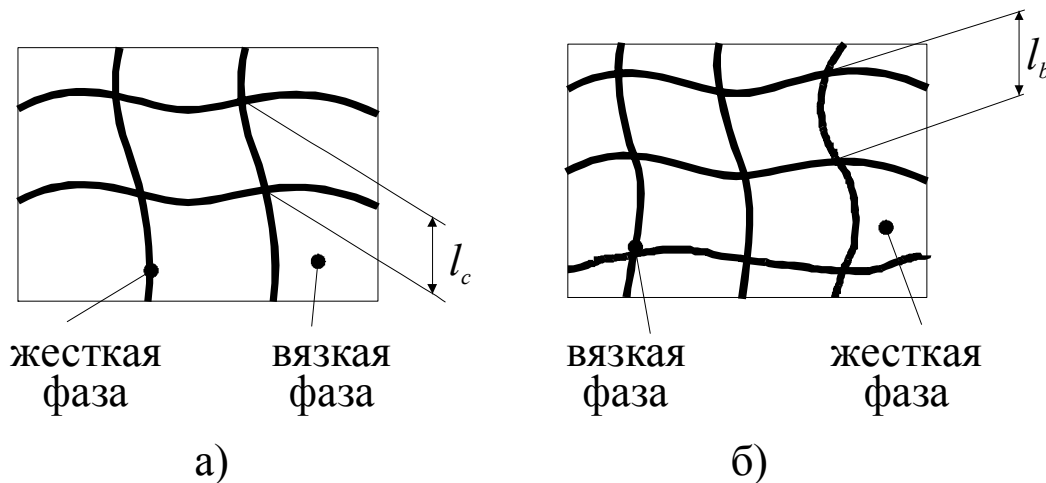


Рис. 3.6. Плоские модели структур неньютоновских тел:
 а – псевдопластического; б – дилатантного;
 1 – жесткая фаза; 2 – вязкая фаза.

В дальнейшем воспользуемся основными положениями вновь предлагаемой концепции топологической динамики. Сущность ее непосредственно определяется природой процессов, связанных со структурно – топологической изменчивостью изучаемых систем. Концепция предполагает, что функция отклика системы зависит не только от внешнего воздействующего фактора, но и от характерного структурного размера объемно-убывающей фазы, служащего внутренним параметром реологической системы. Для рассматриваемой системы внешним воздействующим фактором является напряжение сдвига τ , функция отклика – скорость деформации $d\varepsilon/dt$, характерный структурный размер – размер ячейки структурного каркаса l .

Для псевдопластических тел $l = l_c$ (рис. 3.6). Согласно этому, равенство (3.1) приобретает вид

$$L_c \tau = \eta d\varepsilon / dt, \quad (3.4)$$

Действительно, с ростом напряжения сдвига увеличивается скорость течения $d\varepsilon/dt$. При этом снижается доля пространства, занимаемая жестким структурным каркасом, когда он становится более редким, а размер l_c его

ячеек увеличивается. В свою очередь, объем вязкой фазы возрастает пропорционально напряжению сдвига $V_b \propto \tau$. Как отмечалось ранее, представительский объем одновременно заполнен как вязкой, так и жесткой фазами, откуда следует, что $V_b \propto l_c^{D_i}$ (D_i – в общем случае внутренняя фрактальная размерность структурного каркаса). Совместное решение приведенных соотношений приводит к зависимости

$$l_c^{D_i} = A_c \tau$$

где A_c – постоянная величина.

Равенство (3.5) характеризует изменение лишь жесткой фазы, проявляющей, по определению, ньютоновское поведение. Согласно этому, для структурного каркаса псевдопластической системы можно записать

$$\tau = \eta_c d\varepsilon / dt, \quad (3.6)$$

где η_c – коэффициент вязкости жесткого структурного каркаса.

Выразим структурный размер l_c из зависимости (3.5) с учетом равенства (3.6)

$$l_c = (A_c \eta_c d\varepsilon / dt)^{1/D_i}, \quad (3.7)$$

Подстановка полученного выражения в исходное уравнение (3.4) дает окончательный результат

$$\tau = K_c (d\varepsilon / dt)^{1-1/D_i}, \quad (3.8)$$

где $K_c = (A_c \eta_c)^{-(1/D_i)}$ – постоянная величина.

Из сравнения зависимостей (3.2) и (3.8) следует, что при условии

$$n = 1 - (1/D_i), \quad (3.9)$$

наблюдается их соответствие. Известно, что для псевдопластических тел $n < 1$. Таким образом, если $1 - (1/D_i) < 1$, то равенство (3.9) правомерно. Для структурного каркаса размерность D_i всегда превышает значение единицы, поскольку, если $D_i < 1$, то как такового каркаса не образуется. Для топологически – связного структурного каркаса условие $1 - (1/D_i) < 1$ всегда выполняется и поэтому равенство (3.9) соблюдается. Следовательно, показатель n непосредственно определяется величиной размерности D_i структурного каркаса реологической системы. Данный вывод по существу раскрывает физический смысл эмпирической зависимости (3.2).

В общем случае внутренняя размерность D_i может принимать дробные значения, что свидетельствует о фрактальном строении каркаса. В отличие от внешней хаусдорфовой размерности $D_{ext} = 3 - 2H$, ($3 > D_{ext} > 1$), внутренняя размерность $D_i = D_{int} = 1/H$, ($0 < H < 1$ – показатель Херста) линейного каркаса в пространстве реологической системы изменяется в интервале $\infty > D_i > 1$.

По мере повышения размерности D_i поведение псевдопластического тела все более приближается к поведению ньютоновской жидкости. Если $D_i \rightarrow \infty$, то согласно равенству (3.9), $n \rightarrow 1$. Данное обстоятельство предопределяет принцип преемственности концепции топологической динамики и означает, что при этом происходит переход псевдопластического тела к реологической системе ньютоновского типа [101,102].

Экспериментально реология исследовалась на цементно-песчаном растворе с полимерной добавкой ПОЭ. Растворная смесь готовилась на цементе марки ПЦ 400 Д-0 с добавлением песка фракции 0÷1,25 мм, при соотношении цемент: песок=1:3; в сухую смесь, цемента и песка добавлялась порошкообразная полимерная добавка ПОЭ в количестве 1,0% от массы сухой смеси. Полученная композиция перемешивалась в течение 5 мин., после чего сухая смесь затворялась водой при В/Т=0,25 и перемешивалась до получения цементно-песчаного раствора однородной консистенции.

Опыты проводились на консистометре Геплера (см. гл. 2.), с использованием шарообразного индентора диаметром 16 мм. Номинальная нагрузка на стержень изменялась в диапазоне от 2,45 Н до 24,01 Н (см. табл. 3.5). Учитывалась та скорость движения, при котором шарик погружался в исследуемый раствор стационарно (равномерно). Напряжение сдвига определялось по формуле:

$$\tau = \frac{P}{2\pi R^2};$$

где P – номинальная нагрузка на стержень;
 $2\pi R^2$ – площадь полусферы шарообразного элемента.

Произведем анализ степенного равенства (3.2) для значений τ и $d\varepsilon/dt$, полученных на консистометре Геплера. Представим уравнение (3.2) Оствальда-де-Вилла в линеарезированной форме, в результате логарифмирования получаем $\ln \tau = \ln K + n \ln d\varepsilon / dt$.

Регрессионное уравнение, с учетом опытных данных (см. табл. 3.4), имеет вид $\ln \tau = 18 + 0,84 \ln(d\varepsilon / dt)$.

Коэффициент линейной корреляции составил $r = 0,92$. Отсюда явная форма корреляции равенства (3.2) представляется выражением

$$\tau = 65,6 \cdot 10^6 (d\varepsilon/dt)^{0,84}, \text{ Па} \quad (3.10)$$

Поскольку в равенстве (3.10) показатель $n=0,84$ меньше единицы, то рассматриваемая композиционная цементно-песчаная система характеризуется как псевдопластическое тело [77...82, 101, 102]. В соответствии с условием (3.9) внутренняя размерность композиционной системы составляет с учетом значения $n=0,84$, $D_i=1/(1-n)=6,25$.

Зависимость скорости передвижения шарообразного элемента
в цементно-песчаном растворе с добавкой ПОЭ
от приложенной нагрузки

№ опыта	Приложенная нагрузка, Н	Напряжение сдвига, Па	$\ln \tau$	$d\varepsilon/dt, 10^{-5}$ (м/с)	$\ln (d\varepsilon/dt)$
1	2,450	6100	8,720	2,63	10,54
2	7,350	18000	9,790	4,16	-10,1
3	12,25	30000	10,30	8,30	-9,40
4	17,15	43000	10,66	10,0	-9,21
5	19,11	48000	10,77	12,5	-9,00
6	20,09	50000	10,82	16,6	-8,70
7	22,05	55000	10,92	25,0	-8,30
8	24,01	59000	11,00	33,0	-8,02

В свою очередь внутренняя (D_i) и внешняя (D_e) структурные размерности композиционной системы связаны зависимостью

$$D_e = 3 - (2/D_i).$$

В соответствие с этим структурная внешняя размерность системы равна $D_e = 2,68$.

Таким образом, жесткий каркас рассматриваемой цементно-песчаной композиционной системы является внутренним фрактальным образованием, поскольку численное значение его размерности находится между размерностью поверхности ($D_e = 2$) и размерностью объемного образования ($D_e = 3$). Можно предположить что, структурный каркас выглядит в виде тесно переплетенных между собой поверхностных новообразований, расположенных в жидком матричном окружении.

3.5. Исследование водоудерживающей способности цементно-песчаных растворов

Введение в сухие строительные смеси полимерных добавок, дает возможность регулировать водоудержание в растворе, необходимое для сохранения реологических свойств в процессе технологических операций и для последующего процесса гидратации цемента, особенно на сильно пористых основаниях [3, 25, 35, 36].

В связи с этим проводились исследования по водоудерживающей способности цементно-песчаных растворов, как рядовых, так и модифицированных полимерными добавками. Определение водоудерживающей

способности в растворах осуществлялось по ГОСТ 5802-86. Этот метод подробно изложен в гл. 2.

Проведенные исследования показали, что существует взаимосвязь между вязкостью полимеров, растворенных в воде, и водоудерживающей способностью цементно-песчаных растворов, модифицированных порошковыми загустителями [103]. Действительно, водоудерживающая способность растворов с полимерами: МЦ, МЦ-с, МГЭЦ, ЭГЭЦ, ПОЭ, Na КМЦ-в и ПВС (рис 3.7) зависит от того, насколько загуститель повышает вязкость водного раствора (табл. 3.1). Наибольшей способностью связывать воду в растворе обладают добавки МЦ, МЦ-с, МГЭЦ и ЭГЭЦ и соответственно, наименьшей добавка ПВС. Если полное сохранение воды в цементно-песчаном растворе достигается введением 0,25% добавок МЦ, МЦ-с, МГЭЦ, ЭГЭЦ, то обеспечить такое действие с помощью ПОЭ возможно лишь при увеличении концентрации добавки до $0,6 \div 0,7\%$, а с помощью Na КМЦ-в – до $1,0 \div 1,1\%$.

Высокую степень водоудержания растворов, модифицированных полимерными загустителями при малых концентрациях, можно объяснить уменьшением свободной воды в композиционной системе. Молекулы воды, имеющие малый размер, в модифицированном цементно-песчаном растворе диффундируют внутрь полимера, занимая при этом свободное пространство между элементами надмолекулярных структур. Далее проникают внутрь надмолекулярных образований, расклинивая и раздвигая сначала отдельные участки макромолекул, а затем длинные полимерные цепи. Также нельзя исключать механизм, при котором происходит взаимное проникновение макромолекул полимера и растворителя. Из литературных источников известно [77...82], что в обоих вариантах это явление сопровождается интенсивным набуханием полимера в растворе и значительным увеличением объема полимера.

Добавки РЛП №22 и РЛП №23 при их концентрации в растворе до 1,5% не связывают свободную воду в структуре раствора (рис. 3.7), а напротив незначительно усиливают водоотдачу по сравнению с контрольным составом это характеризует данные продукты как слабые разжижители. Это можно объяснить упруго-эластичными свойствами частиц полимера, достигающих размеров нескольких десятых долей микрона, из которых и состоит водная дисперсия. Такие частицы уменьшают трение между зёрнами инертных наполнителей [36, 104]. Повышение дозировки редиспергируемых порошков свыше 1,5% ведет к постепенному восстановлению водоудерживающей способности растворов до уровня контрольного состава. Отметим, что полимеры РЛП №22 и РЛП №23 в силу малого водоудержания рекомендуется вводить в растворы при дозировках от 2,0%.

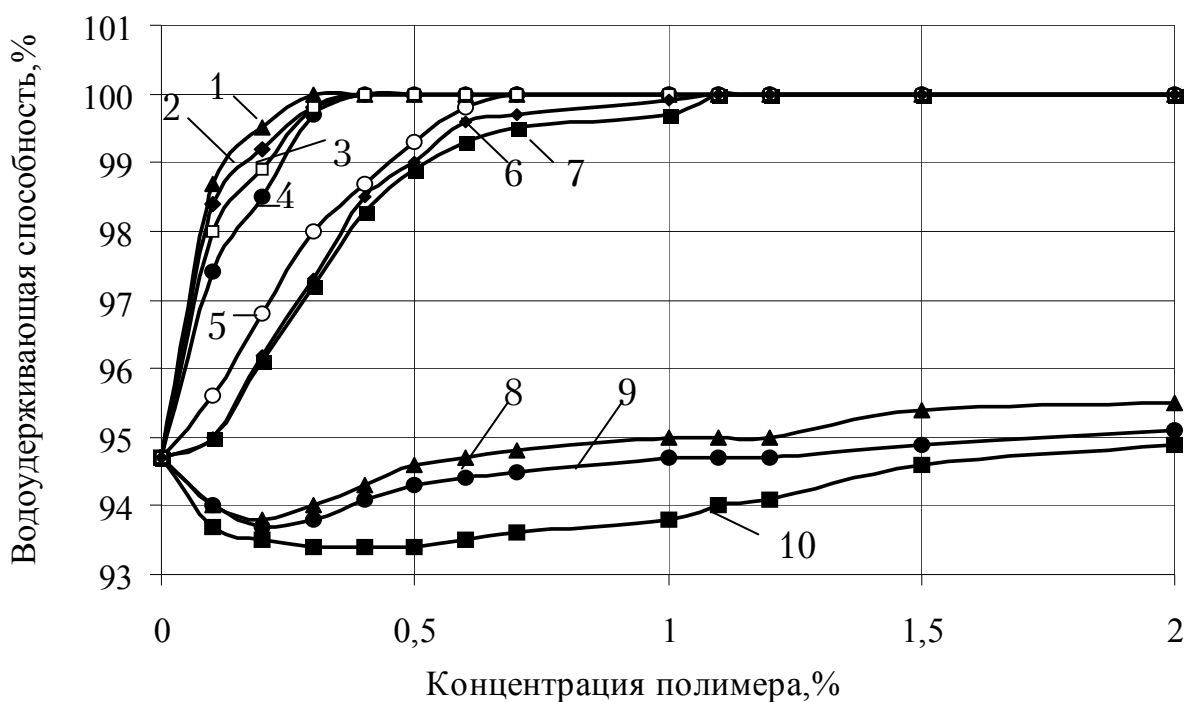


Рис. 3.7. Зависимость водоудерживающей способности цементно-песчаных растворов от дозировок полимерных добавок: 1-МЦ; 2-МГЭЦ; 3-МЦ-с; 4-ЭГЭЦ; 5-ПОЭ; 6-ГЭЦ (сульфацел 1); 7-Na КМЦ-в; 8-ПВС; 9-РЛП №22; 10-РЛП №23

Таким образом, редиспергируемые порошки, служащие дополнительным полимерным вяжущим, наряду с полимерными загустителями, при определенных концентрациях, также будут способствовать удержанию воды в растворе [16...18, 20, 28, 32, 36]. Как видно на рис. 3.7 даже при концентрации 2,0% порошков РЛП №22 и РЛП №23 степень водоудержания составляет 94,9% и 95,2%, соответственно, что выше значений контрольных составов. Наибольший интерес по водоудерживающей способности представляет композиция полимерного загустителя и редиспергируемого порошка в цементно-песчаном растворе. В этой связи были рассмотрены две комплексные добавки (рис. 3.8, табл. 3.6). Первая добавка состояла из загустителя МЦ при постоянной концентрации 0,1% и РЛП №22 с изменяющейся дозировкой от 0,1% до 1,4%. Вторая – из загустителя ПОЭ при постоянной концентрации 0,3% и РЛП №22 с изменяющейся дозировкой от 0,1% до 1,4%.

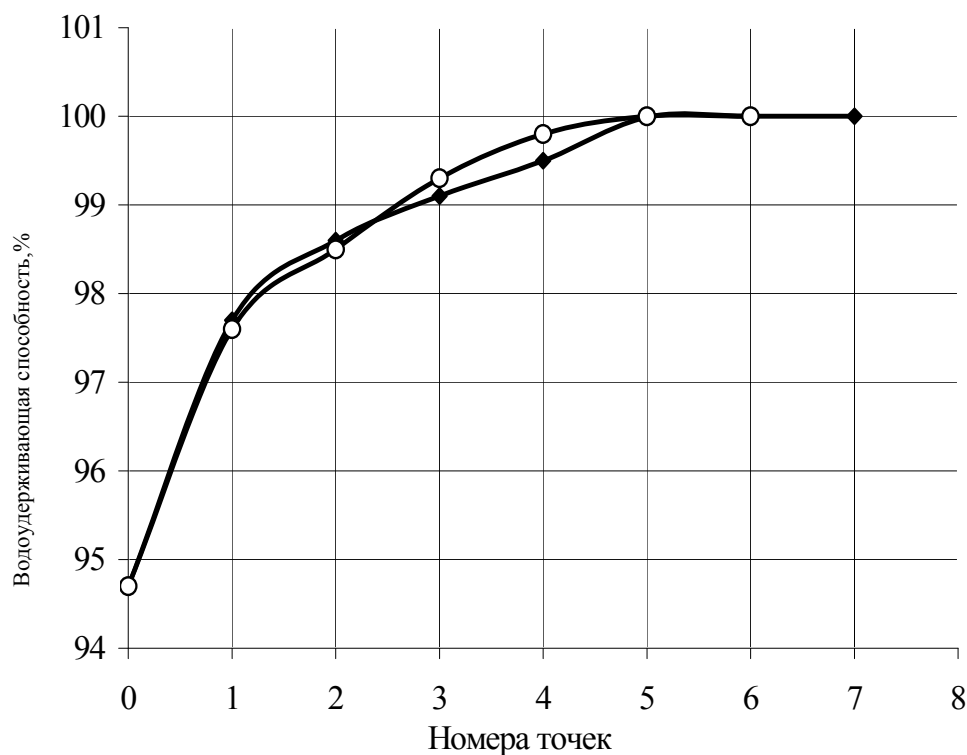


Рис. 3.8. Зависимость водоудерживающей способности растворов от концентраций полимерных загустителей и релаксированных порошков: кривая 1 – цементно-песчаный раствор с загустителем МЦ и полимерным вяжущим РЛП №22; кривая 2 – цементно-песчаный раствор с загустителем ПОЭ и полимерным вяжущим РЛП № 22

Полученные графические результаты по водоудерживающей способности представлены на рис. 3.8. Как видно из рис. 3.8 дозировка, РЛП №22 0,1% совместно с полимерным загустителем МЦ снижает водоудерживающую способность с 98,7% до 97,6%, что связано с пластифицирующим и разжижающим действием релаксированных порошков при определенных концентрациях.

Подобная картина наблюдается при комбинации полимеров в растворе: загустителя ПОЭ и полимерного вяжущего РЛП № 22. Релаксированный порошок РЛП №22 и в этой комбинации также оказывает пластифицирующее действие на раствор и понижает водоудерживающую способность смеси при концентрации ПОЭ 0,3% с 98% до 97,7% (рис. 3.7, рис. 3.8, табл. 3.6).

Т а б л и ц а 3.6

Составы сухих смесей с комплексными полимерными добавками

Номера точек	Состав серии 1	Состав серии 2
1	ПОЭ 0,3%+ РЛП №22 0,1%	МЦ 0,1%+РЛП № 22 0,1%
2	ПОЭ 0,3%+ РЛП №22 0,3%	МЦ 0,1%+РЛП № 22 0,3%
3	ПОЭ 0,3%+ РЛП №22 0,6%	МЦ 0,1%+РЛП №22 0,6%.
4	ПОЭ 0,3%+ РЛП №22 1%	МЦ 0,1%+РЛП № 22 1%
5	ПОЭ 0,3%+ РЛП №22 1,2%	МЦ 0,1%+РЛП № 22 1,2%
6	ПОЭ 0,3%+ РЛП №22 1,3% и	МЦ 0,1%+РЛП № 22 1,3%
7	1,4%	и 1,4%

Важно отметить, что кривая 1, соответствующая составам с добавкой МЦ 0,1% и кривая 2, соответствующая составам с добавкой ПОЭ 0,3% (рис. 3.8 и табл. 3.6) дают весьма близкие значения по водоудерживающей способности. Таким образом, высоковязкий полимерный загуститель МЦ, как компонент удерживающий воду в растворе, можно частично заменять добавкой ПОЭ, увеличивая концентрацию последней в три раза [91, 91, 98, 103].

3.6. Оценка водоудерживающей способности и сохранение жидкотекучести цементных суспензий, модифицированных порошковыми полимерами

Исследовались цементные суспензии без добавок и с полимерными добавками. Концентрация добавок изменялась в пределах $0,1 \div 2,0\%$ от массы цемента при $V/C=0,7$. Водоудерживающая способность и сохранение жидкотекучести цементно-песчаных растворов изучались по методикам, описанным в гл. 2. Рядовые цементно-водные суспензии без добавок не обладают водоудерживающей способностью на сильно впитывающих поверхностях бумажных фильтров (рис. 3.9).

В течение 3 с. цементно-водная суспензия без добавок отдает свободную воду фильтровальной бумаге и через 15 с. теряет способность к гравитационному течению за счет сильного обезвоживания. Таким же свойством обладали цементные суспензии с добавкой поливинилового спирта в количестве $0,1 \div 0,5\%$. Увеличение концентрации добавки ПВС до 1% способствует небольшому повышению времени водоотдачи с 5 с. до 10 с. Незначительно повышается и время сохранения текучести с 30 с. до 60 с.

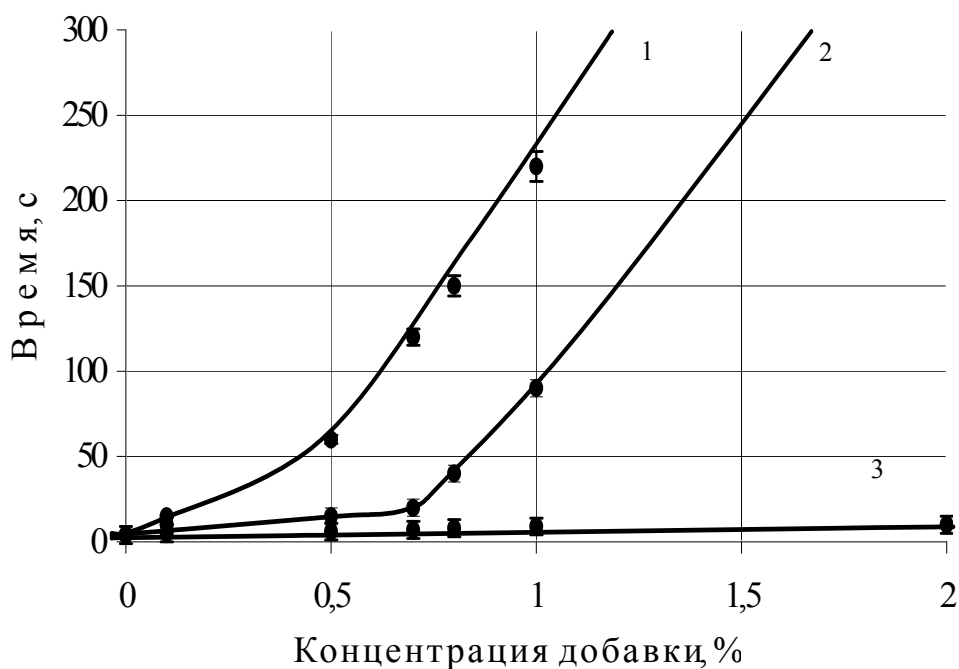


Рис. 3.9. Влияние концентрации добавок на водоудерживающую способность:
1 – ПОЭ; 2 – Na-КМЦ-в; 3 – ПВС

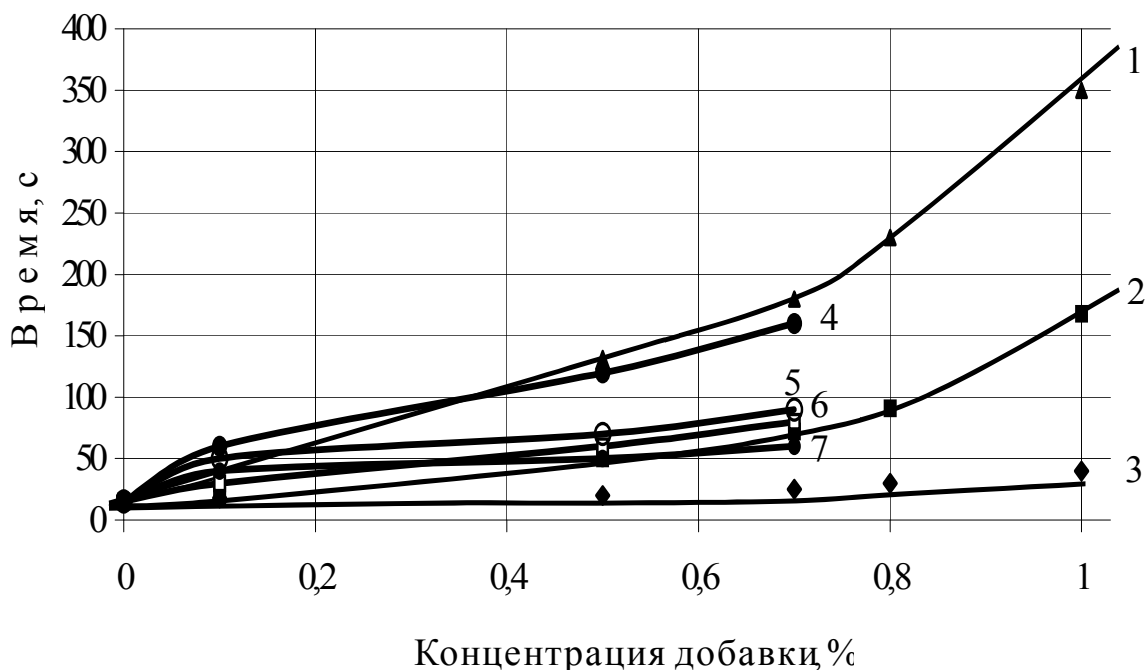


Рис.3.10. Влияние концентрации добавок на время сохранения текучести:
1 – ПОЭ; 2 – Na-КМЦ-в; 3 – ПВС; 4 – ЭГЭЦ; 5 – МЦ-с; 6 – МЦ; 7 – МГЭЦ

Модификация цементно-водной суспензии Na-КМЦ-в в количестве от 0,5% до 1,0% увеличивает время впитывания с 15 с. до 90 с., а время сохранения текучести – с 50 с. до 180 с. (рис. 3.9 и рис. 3.10). Высокую

водоудерживающую способность показал полиоксиэтилен. Введение ПОЭ в количестве 0,1% от массы цемента понижает скорость водоотдачи и увеличивает время впитывания до 35 с. Повышение дозировки ПОЭ с 0,5% до 1,0% позволяет суспензии сохранять текучесть соответственно в течение 120 с. и 350 с. с одновременным увеличением времени пропитки четырех слоев фильтровальной бумаги до 60 с. и 220 с. (рис. 3.9 и рис. 3.10).

Высокое водоудержание в цементно-водных суспензиях обеспечивают полимерные загустители ЭГЭЦ, МЦ, МЦ-с, МГЭЦ, водоудерживающая способность которых представлена на рис. 3.11.

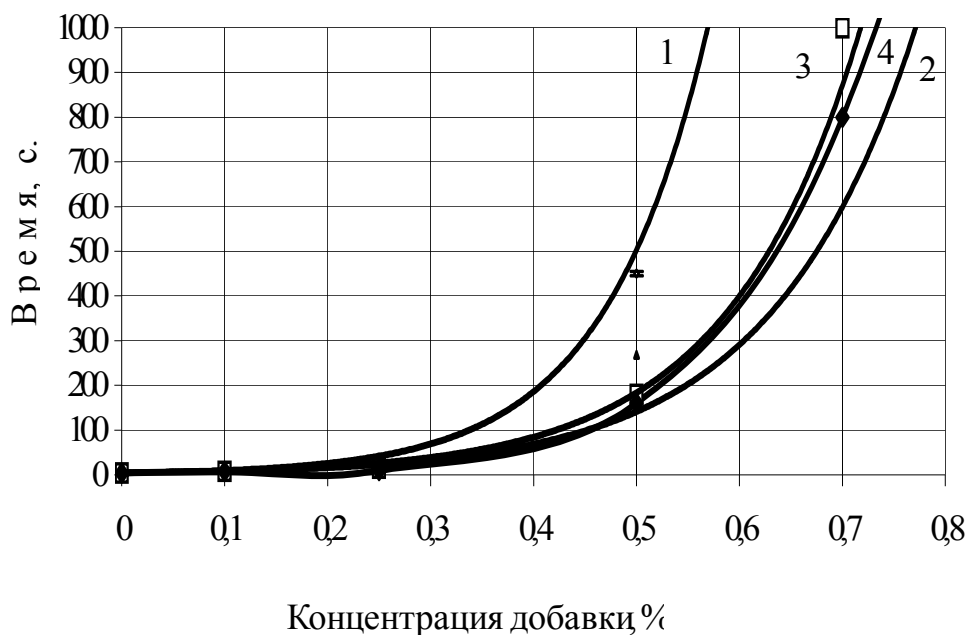


Рис.3.11. Влияние концентрации добавок на водоудерживающую способность: 1 – ЭГЭЦ; 2 – МЦ; 3 – МГЭЦ; 4 – МЦ-с

Хорошей водоудерживающей способностью обладает полимерный модификатор ЭГЭЦ. Время пропитки поверхности фильтра цементной суспензией с добавкой ЭГЭЦ в количестве 0,25% составляет 60 с. Увеличение концентрации добавки до 0,6÷0,8% повышает это время до 60÷80 мин (рис. 3.11). Добавки ЭГЭЦ, МЦ, МЦ-с и МГЭЦ при концентрациях от 0,5% до 1,0% настолько сильно связывают свободную воду, что цементно-водная суспензия с ними имеют низкую подвижность (рис. 3.10). Видимо низкая подвижность суспензии (высокая вязкость дисперсной системы) в данном случае определяется большим количеством макромолекул полимеров в жидкой фазе, структурирующих водные дисперсии [77..82].

Методика по определению водоудерживающей способности и сохранению жидкотекучего состояния цементных суспензий на многослойной фильтровальной бумаге обладает хорошей воспроизводимостью и позволяет ранжировать добавки-загустители по водосвязывающей и водоудерживающей способности в минеральных суспензиях на пористых основа-

ниях [105]. Повышение водоудерживающей способности цементных известковых, гипсовых и смешанных растворов с полимерными добавками имеет большое практическое значение, в связи с тем, что сильно поглощающие влагу основания, такие, как кирпич, пенобетон, газобетон и др., быстро впитывают воду из раствора после его нанесения. Это приводит к снижению пластичности и потере влаги, необходимой для гидратации цемента. При быстром обезвоживании строительный раствор становится малопригодным для работы. Строительные растворы, модифицированные эфирами целлюлозы и добавкой ПОЭ, редиспергированными порошками (при высоких дозировках), значительно дольше, как показали наши исследования, сохраняют пластичность, предотвращают миграцию воды из раствора в подложку и ее испарение, что позволяет наносить их более тонкими слоями и без усилий фиксировать в необходимом положении кирпичи, блоки, и отделочные плитки при кладке и облицовке. В целом, вводимые порошковые полимеры позволяют существенно повысить качество отделочных работ.

3.7. Исследование водоудерживающих свойств полимеров седиментационным способом

Кинетика седиментации является индикатором агрегативной устойчивости дисперсных систем, поскольку при оседании порошков в воде скорость формирования осадка, плотность осадка и мутность жидкой фазы над ним свидетельствуют о наличии, или об отсутствии агрегатов. Обычно большинство порошков в воде, в том числе и портландцемент, при водосодержании, превышающем водоудерживающую способность, подвержены в воде коллективной седиментации частиц, а суспензии на основе таких порошков агрегативно неустойчивы. Слой осажденных частиц после седиментации получается рыхлым, а столб жидкости над ним прозрачным.

Этому имеется простое объяснение. Рядовая цементно-водная дисперсия, относится по реологическим свойствам к обычной жидкости. Иная картина наблюдается в модифицированных растворах. Макромолекулы полимера при взаимодействии с растворителем (водой) начинают разворачиваться, набухать и быстро увеличиваться в размерах, взаимодействуя друг с другом. При этом в растворе образуется пространственная сетка, внутри которой находится дисперсная среда. В растворе пространственная сетка препятствует осаждению агрегатов, при этом, чем больше дозировка порошкового полимера в растворе, тем плотнее пространственная сетка [45, 55, 82, 106]. Эта пространственная сетка сдерживает свободное оседание частиц и агрегатов из них.

Метод седиментации дает наглядное представление о том, насколько тот или иной полимер, растворенный или набухший в воде, структурирует раствор и задерживает оседание частиц цемента.

Предел водоудерживающей способности цементного геля по Ахвердову равен 1,65 НГ [45, 55, 107]. Для цементов с НГ=26÷28% этот предел составляет 43÷46% воды от массы цемента. При содержании воды выше этих значений цементная суспензия расслаивается, оседающие частицы уплотняются с образованием слоя воды над поверхностью. При повышении содержания воды связность агрегатов в суспензии уменьшается, и система переходит из состояния связнодисперсной в свободнодисперсную. Наиболее интенсивно седиментация цемента в воде без добавок протекает в суспензиях при водоцементном отношении, превышающем 1,0. В связи с этим седиментационные исследования были проведены при В/Ц=1,5, учитывая загущающее действие добавок.

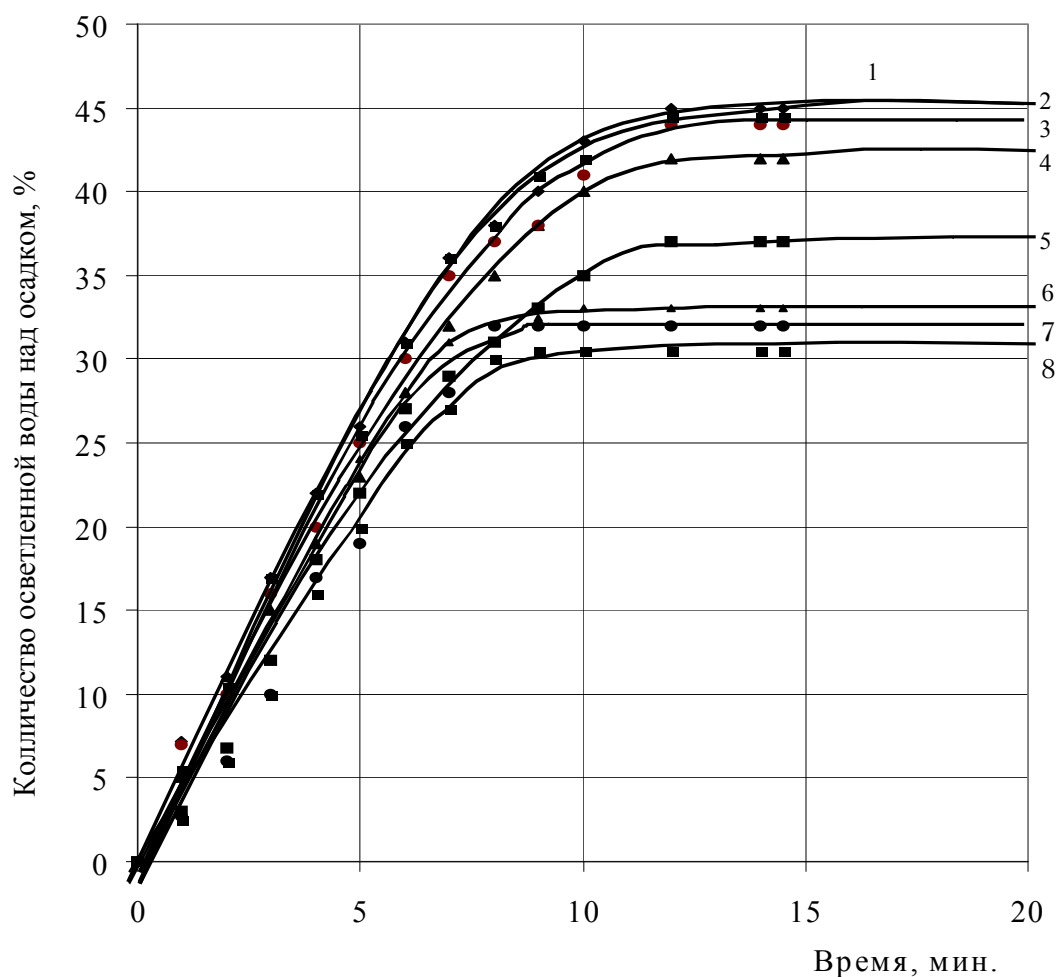


Рис.3.12. Кинетика осветления цементных суспензий с различными полимерными добавками (концентрация добавок от массы цемента 0,1%): 1 – контрольный раствор; 2 – ПВС; 3 – Na-КМЦ-В; 4 – ПОЭ; 5 – МГЭЦ; 6 – ЭГЭЦ, 7 – МЦ-с, 8 – МЦ

Используемый седиментационный метод подробно изложен в гл. 2. Результаты седиментационных исследований показали, что количество осветленной воды над осадком цементного геля без добавки уже за 12 мин седиментации для Старооскольского цемента составляет 45%. (см. рис. 3.12). Введение сильных загустителей ЭГЭЦ, МЦ-с и МЦ снижает объем воды над осадком до 30÷33%.

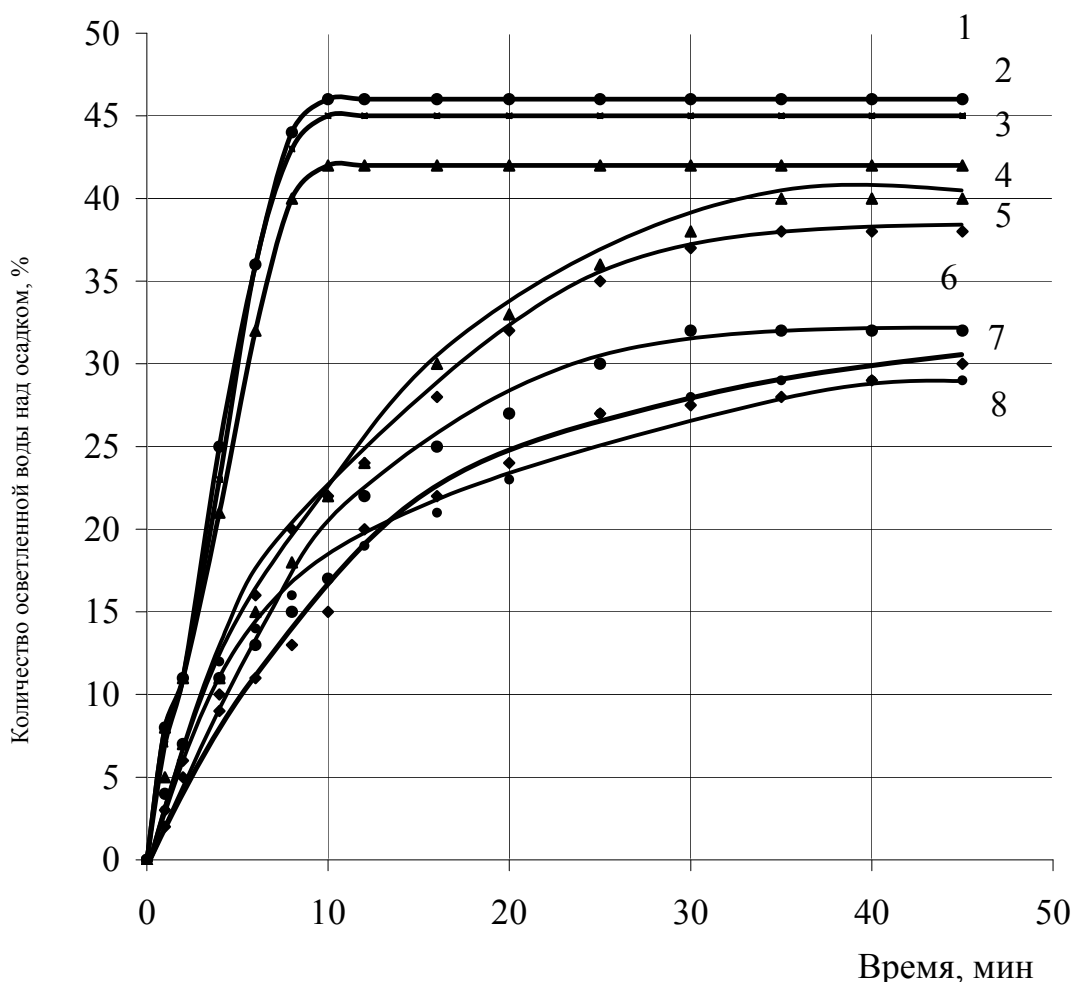


Рис. 3.13. Кинетика осветления цементных суспензий с различными полимерными добавками (концентрация добавок от массы цемента 0,3%): 1 – контрольный раствор; 2 – Na-КМЦ; 3 – ПВС; 4 – ПОЭ; 5 – МГЭЦ; 6 – МЦ-с; 7 – МЦ; 8 – ЭГЭЦ

Дозировка полимерных добавок в количестве 0,3% от массы портланд-цемента растягивает процесс седиментации с 10 мин. до 40÷45 мин. При этом доля осветленной жидкости над осадком для Старооскольского цемента не превышает 29÷32%. Хорошее стабилизирующее действие на суспензии оказывают добавки ЭГЭЦ, МГЭЦ, МЦ, МЦ-с. Добавка ПОЭ уступает этим полимерным добавкам, но ее стабилизирующий эффект

значительно выше, чем у добавок Na-КМЦ-в и ПВС. Введение полимерных добавок существенно меняет характер кинетических кривых (рис. 3.12, 3.13). Седиментационный процесс целесообразно оценивать по остаточному водосодержанию осадков. Проведем такой анализ на Старооскольском цементе (см. рис. 3.12). Примем массу цемента за 1,0; водоцементное отношение – 1,5. В соответствии с рис. 3.12 доля осветленной воды составляет 0,45 (45,0%). Тогда объем суспензии при плотности цемента $\rho = 3,1 \text{ г/см}^3$ составит:

$$V_c = \text{Ц}/3,1 + 1,5 = 1,822 \text{ см}^3, \text{ а объем осветленной воды над осадком } V_0 = 1,822 \cdot 0,45 = 0,838 \text{ см}^3.$$

$$\text{Количество воды в осадке: } V_{\text{во}} = 1,5 - 0,838 = 0,662 \text{ см}^3.$$

$$\text{Остаточное В/Ц в осадке: } (V/\text{Ц})_{\text{ост}} = 0,662 / 1 = 0,662.$$

Для суспензии с добавкой ПОЭ=0,1% остаточное В/Ц=0,734. При увеличении содержания ПОЭ до 0,3% остаточное водоцементное отношение равно В/Ц=0,78, количество несвязанной воды уменьшается. Таким образом, введение полимерных добавок существенно повышает стабильность цементных суспензий и предотвращает седиментацию частиц даже при сильном разбавлении растворов.

Оценку кинетики седиментации цемента с добавками по количеству осветленной воды над осадком можно промоделировать процессом с асимптотическим приближением. Для этого используем метод возмущений, который заключается в следующем. Если стабилизированный параметр x_m изменить на величину $\Delta x = x - x_m$, за счет внешнего возмущающего воздействия, а затем снять это возмущение, то параметр x с течением времени самопроизвольно вновь вернется к своему асимптотическому пределу, соответствующему кинетически стабильному значению x_m . В соответствии с этой моделью уравнение запишется в виде

$$dx / dt = -k(x - x_m) \quad (3.11)$$

С целью упрощения расчетов введем новую переменную $z = x - x_m$. В начальный момент времени выполняется условие $t_0 = 0; x_0 = 0; z_0 = -x_m$.

Значение x_m является величиной постоянной, поскольку соответствует пределу кинетической асимптотики $x = f(t)$. Согласно этому имеем $dz = dx$. Произведенные упрощения позволяют записать динамическую зависимость (3.11) в классической форме $dz/dt = -kz$.

В результате разделения переменных получим $d \ln z = -k dt$. Интегрируя найденной уравнение в пределах $(t_0 \dots t)$ находим $(z_0 \dots z)$

$$\int_{z_0}^z d \ln z = -k \int_{t_0}^t dt; \ln[(x - x_m) / (-x_m)] = -kt.$$

После несложных преобразований имеем

$$x = x_m (1 - e^{-kt}) \quad (3.12)$$

Полученное уравнение является общеизвестной классической формулой кинетических закономерностей с асимптотическим приближением исследуемого параметра.

Для случая оценки седиментации по количеству осветленной воды над осадком последнее уравнение запишется в виде

$$V = V_m (1 - e^{-kt}) \quad (3.13)$$

где V_m – максимальный объем осветленной воды над стабильным осадком;

V – текущее значение объема осветленной воды над стабильным осадком.

Постоянная k имеет размерность, обратную времени и носит название константы эффективной скорости осаждения частиц при седиментации.

Произведем анализ экспериментальных данных кинетики седиментации (рис. 3.12 и рис. 3.13) и аналитической зависимостью 3.13. Из рис. 3.13 видно что, добавки 1, 2 и 3 дают высокую скорость седиментации, которой соответствует высокое значение постоянной k . Для этих растворов наблюдается сравнительно большой объем, осадка 55%. Образцы 4 и 5 имеют более низкую эффективную скорость седиментации, но и больший объем рыхлого осадка 60%.

Самые низкие значения постоянной k дают добавки 6 и 7, которым соответствует объем осадка 70%. Из сравнительного анализа следует, что добавки Na-КМЦ-в и ПВС практически не структурируют суспензию, а кинетика седиментации суспензий с их использованием практически не отличаются от контрольного раствора.

Добавки ПОЭ и МГЭЦ обладают достаточной стабилизирующей способностью, что и предопределяет увеличение объема осадка. Хорошо растворимые полимеры МЦ и ЭГЭЦ создают эффективную сетку в растворе, что обеспечивает наиболее рыхлый осадок 70%.

3.8 Изучение изменения предела текучести цементных суспензий в зависимости от дозировки полимеров

Исследовались цементно-водные суспензии, приготовленные на «Старооскольском» цементе марки ПЦ 400 Д-0 при В/Ц=0,7 с различной дозировкой добавок от 0,1 до 0,5%. Изучение предельного напряжения сдвига цементных растворов проводилось путем вертикального выдерживания рифленой пластины. Подробная методика исследований изложена в гл. 2.

Увеличение предельного напряжения сдвига цементно-водных суспензий, модифицированных водорастворимыми полимерами, можно связать с коагуляцией (структурообразованием), в процессе которой

происходит образование пространственной сетки из частиц дисперсной фазы с увеличением прочности всей системы. Поэтому при увеличении концентрации полимера в растворе возрастает связанность всей композиционной системы, для разрушения которой необходимо прикладывать большую нагрузку [82].

Предельное напряжение рассчитывалось по формуле: $\tau_0 = P/2F$, где P – усилие выдергивания, кГ; F – площадь пластины, см². Контрольный образец цементной суспензии без добавки имел значение $\tau_0 = 1,4$ Па.

Как видно, из рис. 3.14 увеличение концентрации полимерной добавки ПОЭ до 0,1% приводит к повышению τ_0 в три раза, а увеличение добавки до 0,5% в шесть раз. Добавки ПВС и Na-КМЦ-в при дозировке 0,5% увеличивают τ_0 в 2,5 раза. Добавки МЦ, МЦ-с, МГЭЦ и ЭГЭЦ при дозировке до 0,5% увеличивают τ_0 в среднем в 28 раз, что существенно меняет реологию суспензии.

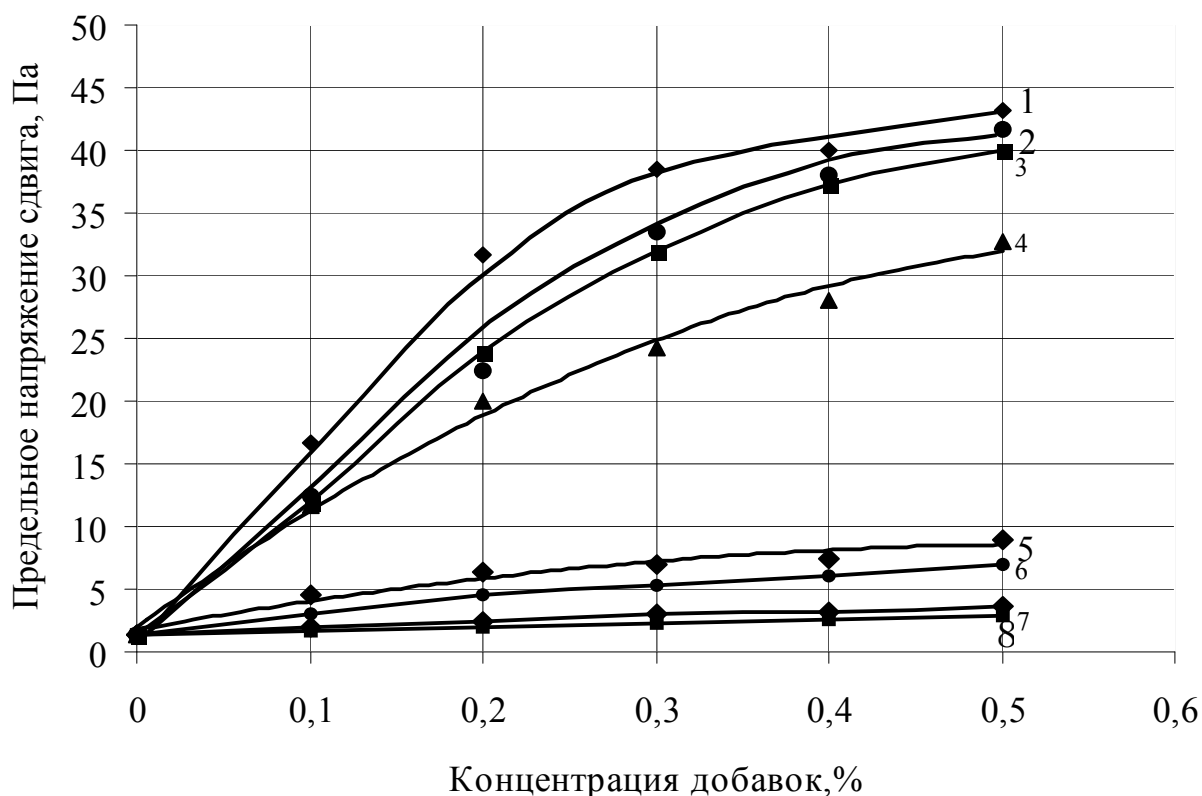


Рис. 3.14. Кинетика изменения напряжения сдвига цементной суспензии в зависимости от концентраций полимерных добавок в растворе:
 1 – ЭГЭЦ; 2 – МГЭЦ; 3 – МЦ-с; 4 – МЦ; 5 – ПОЭ,
 6 – Na-КМЦ-в; 7 – сульфацел 1; 8 – ПВС

Анализируя предыдущие данные и рис. 3.14 можно отметить, что на реологические и водоудерживающие свойства растворов большое влияние оказывают химическая структура каждого из исследуемого полимеров: разветвленность молекул полимера, длина молекул, молекулярная масса. Макромолекулы полимера ЭГЭЦ в растворе образуют более плотную пространственную сетку, которую сложнее разрушить. Такая сетка образуется из-за сильной разветвленности молекул полимера.

Как видно из рис. 3.14, водорастворимый полимер ПОЭ уступает добавкам МЦ, МЦ-с, МГЭЦ и ЭГЭЦ по загущающему действию, но превосходит ПВС, сульфател 1 и Na-КМЦ-в. Отличительная особенность структурирующего действия ПОЭ по сравнению с эфирами целлюлозы состоит в появлении в растворах сил когезии (при более низком предельном напряжении сдвига) и адгезии к инородным телам, чем при использовании полимеров целлюлозы. Это происходит вследствие отсутствия в молекулах ПОЭ боковых заместителей, в результате чего при действии сил растяжения и разрыве свежего цементного раствора образуется множество растягивающихся тончайших нитей полимера.

Наиболее сильное действие очень малых добавок ПОЭ проявляется при дефиците динамически подвижной воды в цементных суспензиях обусловленном водоредуцирующим действием суперпластификаторов. При введении суперпластификаторов С-3 сильное разжижающее действие, можно снизить чрезвычайно малыми добавками ПОЭ. Так, при В/Ц = 0,205 на тонну цемента необходимо всего лишь 5г. ПОЭ, при В/Ц = 0,23 – 10г. При В/Ц = 0,4 – (15÷20) г. для того чтобы ликвидировать гравитационную текучесть. Для добавок МЦ, МЦ-с, МГЭЦ и ЭГЭЦ эти дозировки еще меньше.

3.9. Определение времени коркообразования цементно-песчаных растворов с полимерными модификаторами

Важным показателем растворов является достаточно продолжительный период от его нанесения до момента исчезновения липкости, т.е. до момента коркообразования. Увеличение этого показателя для раствора необходимо для проведения качественных отделочных работ. Например, увеличение открытого времени дает возможность укладывать облицовочную плитку на большой поверхности за одну операцию по нанесенному и выровненному зубчатым шпателем раствору [56]. Поверхность, оштукатуренная раствором с полимерными загустителями с повышенным открытым временем, легко текстурируется с помощью рельефного мастерка, валика или жесткой кисти. Особенно эффективно открытое время увеличивается с введением эфиров целлюлозы. С течением времени

коркообразования, реологические свойства модифицированного раствора, нанесенного на основании, в меньшей степени изменяются, чем обычных растворов. Однако если реологические показатели растворов в объеме с добавками эфиров целлюлозы изменятся не столь значительно, на поверхности их изменения более существенны [1, 8, 21...46, 56, 108].

Значения времени коркообразования раствора, в зависимости от концентрации добавки в сухой смеси, представлены в табл. 3.7. Цементно-песчаный раствор, приготовленный без добавки, имел открытое время 45 мин.

Для группы полимерных добавок МЦ-с, МГЭЦ, ЭГЭЦ, РЛП №22, РЛП №23 с увеличением концентрации происходит увеличение времени коркообразования (табл. 3.7). Увеличение открытого времени для растворов с этими полимерами зависит от скорости поверхностного пленкообразования. На поверхности раствора возникает тонкая гелеобразная пленка, которая препятствует испарению влаги с поверхности раствора, тем самым, выполняя функцию консервирующей оболочки. При наложении нагрузки такая пленка при сдвиговых деформациях легко разрушается и совмещается с раствором, который близок по технологическим свойствам свежеприготовленному.

Другая группа добавок МЦ, ПОЭ, Na-КМЦ, ПВС с повышением концентрации увеличивает открытое время цементно-песчаного раствора менее значительно в интервале концентраций 0,1÷1,0% до двух часов. Дальнейшее повышение концентрации добавок с 1,0% до 2,0% приводит к снижению времени коркообразования до 1,15 часа (табл. 3.7).

Т а б л и ц а 3.7

Время коркообразования цементно-песчаного раствора
с полимерными модификаторами

Наименование добавок	Время коркообразования (час), при концентрации добавок, в % от массы сухих составляющих			
	0,1 %	0,5 %	1,0 %	2,0 %
МГЭЦ	1,25	1,35	1,45	2,00
МЦ	1,40	1,55	2,00	1,30
МЦ-с	1,45	1,55	2,00	2,05
ЭГЭЦ	1,50	1,50	2,00	2,10
Na-КМЦ-в	1,20	1,35	1,50	1,15
ПВС	1,00	1,10	1,30	1,20
ПОЭ	1,05	1,30	1,45	1,15
РЛП №22	1,00	1,08	1,15	1,17
РЛП №23	1,00	1,05	1,10	1,15
Рядовой состав	0,45	0,45	0,45	0,45

Очевидно подобный эффект непосредственно связан с доминирующим набуханием полимера в растворе. Поскольку процесс набухания более активный и развивается во времени быстрее чем процесс гидратации цемента, то в начальный период преимущественная часть воды адсорбируется полимером и переходит в связанное состояние, тем самым, создавая дефицит для процесса гидратации цемента. В процессе высыхания в поверхностных слоях набухших фрагментов образуется полимерная корка (в отличие от тонкой гелеобразной пленки, наблюдающейся для первой группы полимеров), которая трудно разрушается при повторном приложении нагрузки, а раствор в целом ведет себя как пластичное тело с длительным временем твердения.

3.10. Модельная оценка модифицированных цементно-песчаных растворов

Топологическая оценка состояния структуры раствора, модифицированного полимерными добавками, предполагает знание размеров частиц исходных компонентов и их относительных концентраций.

В этой связи были проведены исследования порошкообразной добавки ПОЭ. Удельная поверхность порошка ПОЭ определялась на приборе ПСХ-2 и составила $250 \text{ м}^2/\text{кг}$. В соответствии с удельной поверхностью, средний размер частиц ПОЭ равен $d_{\text{cp}}=14 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Дополнительно проводились микроскопические исследования порошка ПОЭ на микроскопе типа УИМ-21, при увеличении 10 крат, в проходящем свете. Результаты микроскопического анализа показали что, размеры частиц порошка ПОЭ находятся в интервале ($10 \div 83$) мкм.

Было проведено 19 измерений размера частиц ПОЭ. Статистический анализ показал что, кривая распределения вероятности нахождения частиц данного размера в исследованной группе частиц порошка ПОЭ имеет два выраженных экстремума. Первый из них соответствует размеру частиц $\sim 13 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ и отвечает среднему размеру частиц, рассчитанному по величине удельной поверхности (см. рис. 3.15). Второй экстремум находится в интервале размера частиц ($30 \div 35$) мкм. Средний размер частиц по данным статистического анализа составляет $23 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

Проведены микроскопические исследования водной суспензии порошка ПОЭ после 30-минутной выдержки в воде при температуре $t=20^\circ\text{C}$. Исследования показали, что вокруг частиц ПОЭ в водном окружении возникает радужный ореол. Такой эффект, по-видимому вызван набуханием и частичном отщеплением макромолекул ПОЭ в результате поверхностного растворения (рис. 3.16). Полного растворения частиц ПОЭ за данный промежуток времени не наблюдалось [91, 92]. Размер набухших частиц ПОЭ в среднем составлял $50 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ (рис. 3.16).

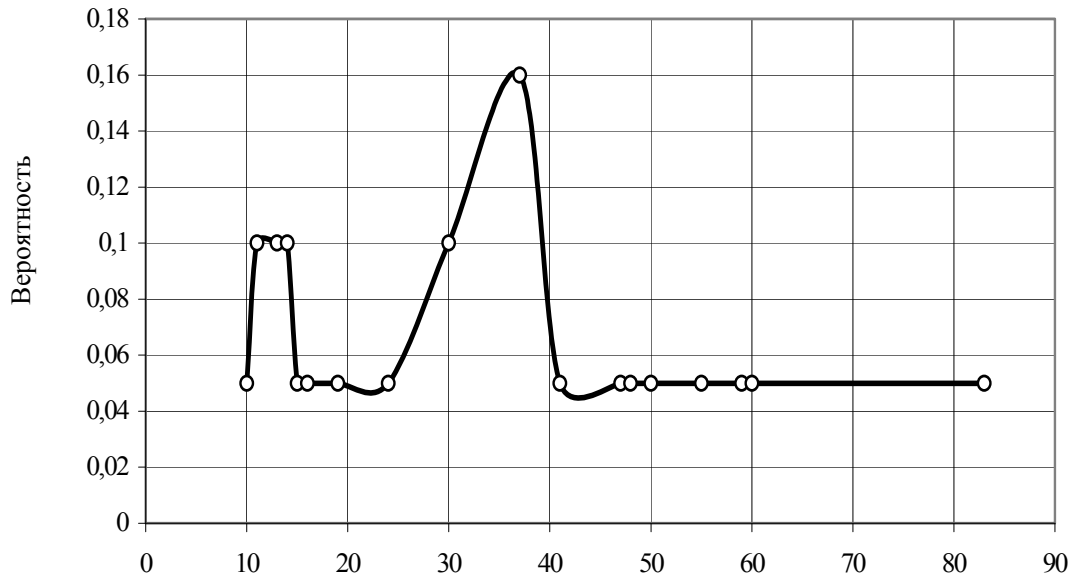


Рис. 3.15. Кривая распределения вероятности частиц порошка ПОЭ

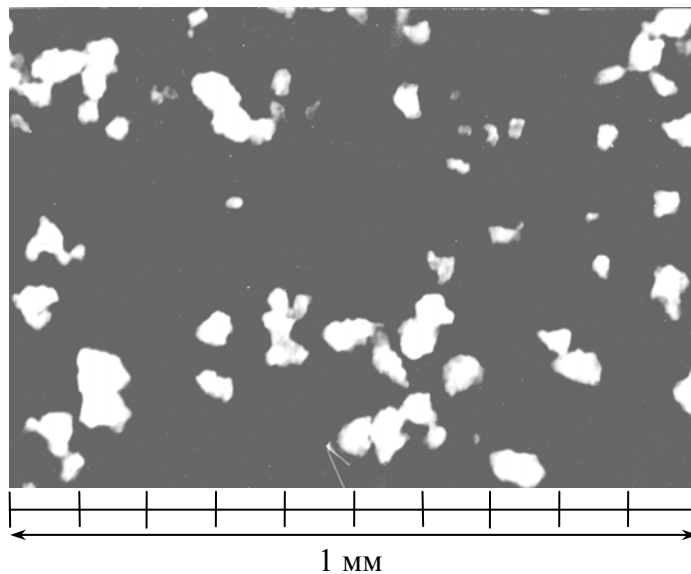


Рис. 3.16. Частицы порошка ПОЭ в водной суспензии после 30-минутной выдержки

Приведенные результаты дают исходные данные для построения модели цементно-песчаного раствора, модифицированного порошком ПОЭ. Поскольку за технологическое время (20÷30) мин порошок ПОЭ в воде полностью не растворяется, то он должен давать более низкий реологический эффект, чем специально приготовленный раствор. С целью выявления особенности реологии цементно-песчаных составов с добавкой ПОЭ в виде порошка и в виде приготовленного раствора производилась оценка предельного напряжения сдвига цементно-песчаного раствора на

приборе “Reotest” (методика описана в гл. 2) двух составов цементно-песчаных растворов.

Первый состав №1 приготавливался по технологии сухих строительных смесей, в которой полимер ПОЭ входил в цементно-песчаную смесь в виде порошка. Второй состав №2 приготавливался с использованием предварительно растворенного порошка ПОЭ в воде. Водный раствор ПОЭ получался путем растворения добавки при $t=60\div 80^{\circ}\text{C}$ и выдержки в течение суток. Готовность раствора ПОЭ определялась фрактографически. Приготовленный раствор не имел сгустков и отличался однородным светопропусканием.

Характеристики цементно-песчаных растворов оставались неизменными и составляли: Ц:П=1:3, водотвердое отношение для составов №1 и №2 оставалось постоянным и составляло $V/T=0,22$. Порошок ПОЭ дозировался в количестве 0,5% от сухих составляющих смеси. Сухие смеси составов №1 и №2 после затворения водой перемешивались 1÷3 мин и выдерживались в течении 15÷20 мин, после чего повторно перемешивались в течении 1÷3 мин и подвергались реологическим испытаниям. В результате испытаний установлено, что для первого состава: $\tau_{\max}^0=2,1\cdot 10^3$ Па, для второго состава $\tau_{\max}^0=4,1\cdot 10^3$ Па.

Таким образом, максимальное предельное напряжение сдвига второго состава в ~2 раза превышает максимальное напряжение сдвига первого состава. Последнее свидетельствует о том, что вязкость цементно-песчаного раствора с полностью растворенной полимерной добавкой ПОЭ выше вязкости цементно-песчаного раствора с добавкой в виде порошка. Это подтверждает предположение о том что, частицы ПОЭ в цементно-песчаном растворе не имеют полной растворимости, а их эффективность определяется набуханием и частичным отщеплением с поверхности макромолекул ПОЭ [68, 81, 82, 91, 92].

Для построения топологической модели использовались исходные данные: средний размер частиц песка – $0,15\cdot 10^{-3}$ м; средний размер частиц цемента – $6,5\cdot 10^{-6}$ м (плотность цемента 3100 м²/кг, удельная поверхность цемента 300 м²/кг); средний размер частиц ПОЭ, набухших в воде – $50\cdot 10^{-6}$ м (плотность порошка ПОЭ 1700 м²/кг, удельная поверхность 250 м²/кг). Средний размер набухших частиц ПОЭ более чем в 7 раза превышает средний размер частиц цемента и в 3 раза меньше размера частицы песка.

С учетом размеров всех частиц компонентов композиционной системы были разработаны топологические модели рядового цементно-песчаного раствора и раствора модифицированного порошковой добавкой ПОЭ (рис. 3.17 и рис. 3.18) [92]. Топологическая модель раствора с полимерным модификатором ПОЭ подразумевает, что концентрация полимера в смеси значительно меньше минимальной критической концентрации.

Графическая модель рядового цементно-песчаного раствора представлена на рис. 3.17

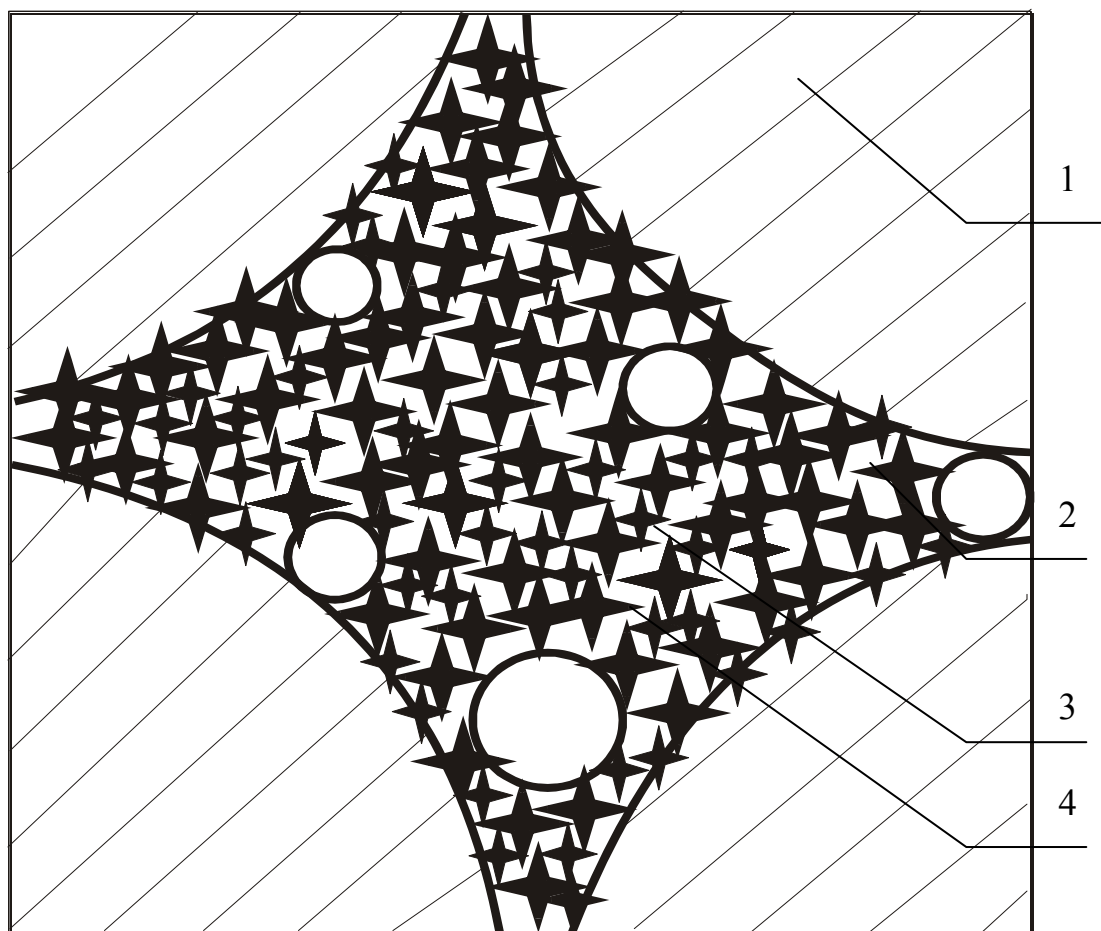


Рис. 3. 17. Модель цементно-песчаного рядового раствора:
1 – зерно песка; 2 – пузырьки воздуха вовлеченные при перемешивание;
3-вода; 4 – частица цемента

Частицы цемента и песка после приготовления цементно-песчаного раствора седиментируют, максимально заполняя свободное пространство. При этом зерна песка разделены одним или несколькими слоями частиц цемента (рис.3.17).

На рис. 3.18 представлена модель цементно-песчаного раствора, модифицированного полимерным загустителем ПОЭ. Проиллюстрированная модель состоит из композиционной смеси с набухшим полимерным загустителем ПОЭ и мельчайшими пузырьками воздуха, вовлеченными при перемешивании. При взаимодействии с водой в цементно-песчаном растворе в начальный момент происходит набухание полимерного загустителя. При этом размер средней частицы ПОЭ в течение технологического времени $20 \div 35$ мин изменяется в пределах от $14 \cdot 10^{-6}$ м до $50 \cdot 10^{-6}$ м.. Седиментация твердых частиц в модифицированном растворе

имеет слабо выраженный характер, наблюдается упаковка зерен песка и частиц цемента не столь плотная, как в рядовом растворе (рис. 3.17 и рис. 3.18), что непосредственно отражается на прочностных показателях цементно-песчаного композита [91, 92].

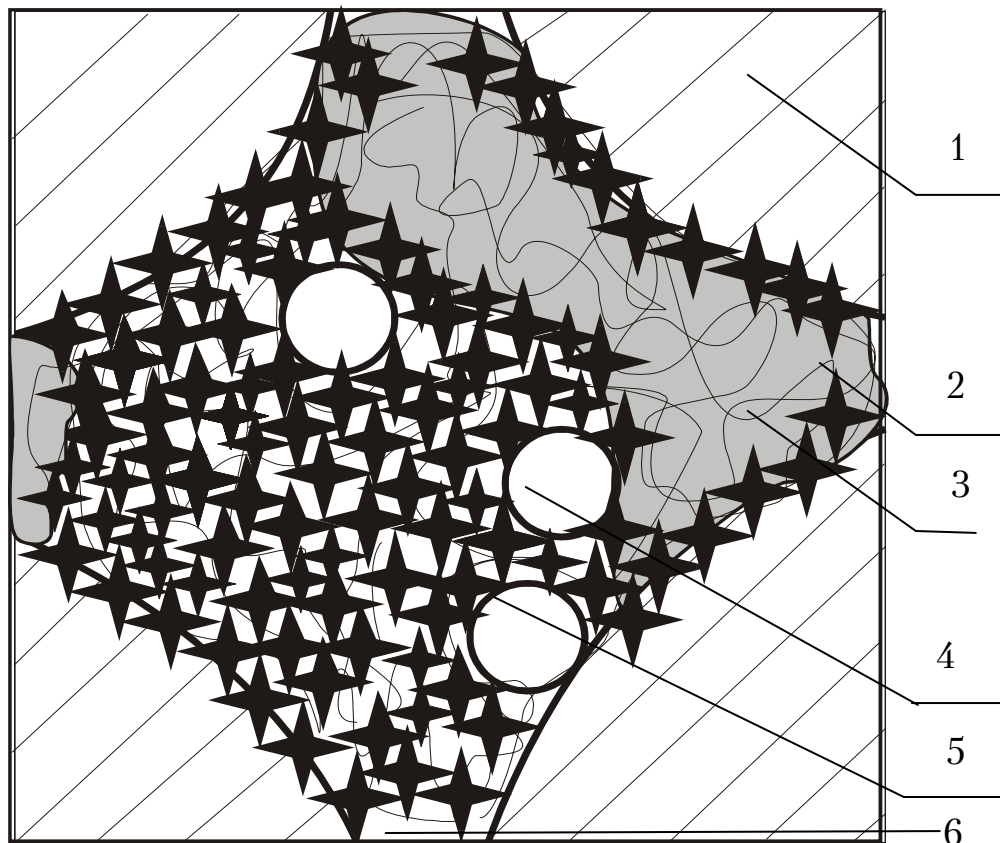


Рис. 3.18. Модель цементно-песчаного раствора, модифицированного полимерным загустителем ПОЭ после затворения водой и механического перемешивания (время от начала затворения водой ~30 минут):
 1 – зерно песка; 2 – частица цемента; 3 – набухшая частица полимера ПОЭ;
 4 – пузырьки воздуха вовлеченные при перемешивании;
 5 – нити макромолекул ПОЭ; 6 – свободная вода

При механическом перемешивании модифицированного раствора реализуется перетирание набухших сгустков полимера о твердые частицы композиционной системы, в результате чего наблюдается частичное разрушение набухших сгустков ПОЭ на более мелкие фрагменты. Механическое перемешивание значительно ускоряет растворение порошкового полимера в цементно-песчаном растворе и способствует проникновению частиц цемента в поверхностные слои набухшего полимера (рис. 3.18). При этом происходит повышение вязкости всей системы, а количество динамически свободной воды в растворе быстро уменьшается.

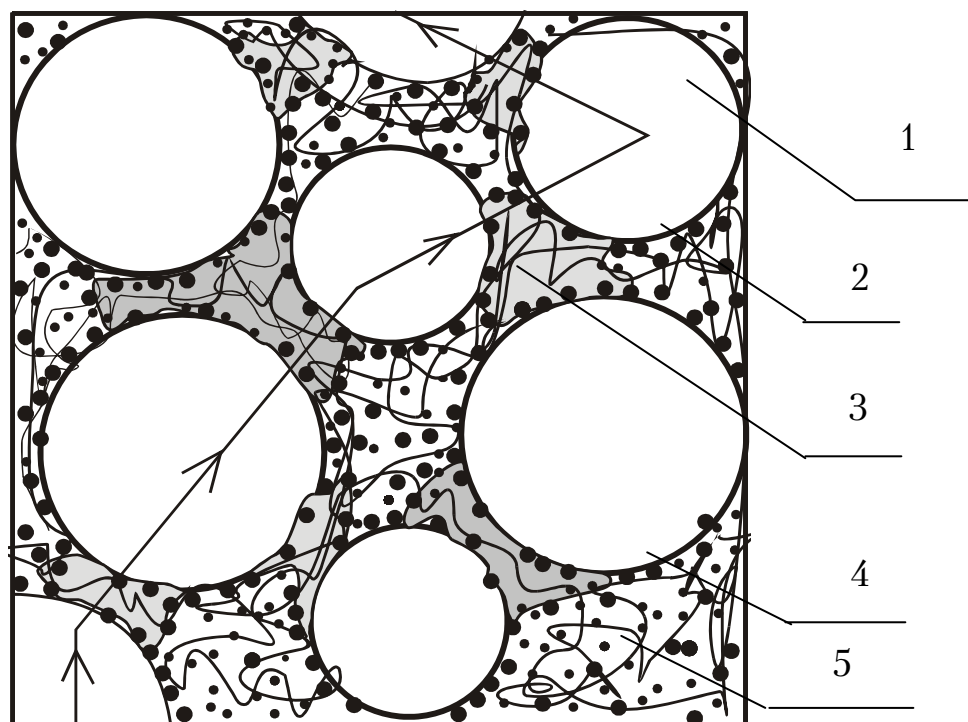


Рис. 3.19. Схематическая модель цепочечного элемента цементно-песчаного раствора модифицированного загустителем ПОЭ
 1 – зерно песка; 2 – частица цемента; 3 – набухшая частица ПОЭ;
 4 – нити макромолекул; 5 – свободная вода

Набухшая добавка ПОЭ в растворе снижает капиллярное всасывание свободной воды пористыми основаниями. В дальнейшем вода, связанная набухшими частицами ПОЭ, используется для гидратации цемента. В процессе гидратации цементные новообразования срастаются с полимерным пространственным каркасом. При этом полимерный каркас выступает в качестве дополнительного армирующего элемента, что в целом повышает физико-механические показатели цементного композита.

При увлажнении модифицированного цементно-песчаного камня прочностные показатели могут быть несколько ниже, вследствие высокой гидрофильности полимеров загустителей.

Увеличение вязкости модифицированного цементно-песчаного раствора происходит за счет сцепления отдельных макромолекул ПОЭ, находящихся в поверхностном слое частиц ПОЭ с зернами песка и частицами цемента. При этом образуются цепочечные структуры из сцепленных между собой (за счет набухших частиц ПОЭ) частиц песка, цемента и ПОЭ (см. рис. 3.19). При действии на раствор сдвигающей нагрузки цепочечные элементы ориентируются по направлению действия силы (на рис. 3.19, показано стрелкой), вызывая тем самым повышение вязкости раствора [92].

4. ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОРОШКОВЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНО-ПЕСЧАНОГО КАМНЯ

4.1. Изучение влияния порошковых полимерных добавок на сроки схватывания цемента

Сроки схватывания как критерий, определяющий жизнеспособность материала, являются важным технологическим показателем. Из литературных источников известно, что порошковые полимерные модификаторы в строительных смесях способны изменять сроки схватывания минеральных вяжущих [1, 3, 10...35, 48, 81, 83, 89, 97, 99, 107, 123].

В этой связи были проведены исследования влияния полимерных добавок на сроки схватывания цемента. Влияние добавок изучалось по ГОСТ 310.76-81 на “Старооскольском” цементе ПЦ 400 Д-0. Водоцементное отношение принималось несколько выше, чем необходимо для теста нормальной плотности и составляло $V/C=0,3$. Концентрация полимерных добавок принимали $0,1 \div 0,3\%$ от массы цемента. В табл. 4.1 представлены результаты исследований сроков схватывания модифицированного цемента. Как следует из приведенных данных добавки ПВС, ПОЭ, Na-КМЦ-в, РЛП № 22 и РЛП № 23 незначительно изменяют сроки схватывания, вероятно ввиду их меньшей адсорбируемости и способности блокировать активные гидратационные центры цемента.

Редиспергируемые порошки на основе стирол-бутадиеновых сополимеров, гомополимеров полиакриловых эфиров, стиролакриловых сополимеров, винилацетат этиленовых сополимеров, винилацетат акриловых сополимеров и многих других, (фирм производителей Elotex, Wacker, DOW, BASF, Rhodia) снижают гидратационную активность, что хорошо идентифицируется с помощью ДТА [124].

Добавки Na-КМЦ-в и ПОЭ оказывают незначительное замедляющее действие на сроки схватывания цемента (табл. 4.1). Сильными замедлителями в цементном растворе являются полимерные добавки МЦ, МЦ-с, ЭГЭЦ и МГЭЦ. Это связано с тем, что большие и разветвленные макромолекулы этих полимеров в цементном растворе активно адсорбируются на частицах цемента, и замедляет их гидратацию.

Добавки ЭГЭЦ и МГЭЦ замедляют гидратацию цемента более выражено даже по сравнению с добавками МЦ и МЦ-с, несмотря на хорошую растворимость МЦ и более высокую водоудерживающую способность добавок в цементно-песчаных растворах. Это можно объяснить тем, что полимерные добавки ЭГЭЦ и МГЭЦ имеют более разветвленные макро-

молекулы с этильными, метильными гидроксипропиловыми группами эфиров. Они способствуют образованию плотных экранирующих полимерных гидратных оболочек вокруг частиц цемента. Эти оболочки замедляют диффузию воды к поверхности частиц цемента и препятствуют росту цементных новообразований [3, 25, 107, 124, 125].

Т а б л и ц а 4.1

Сроки схватывания цементных составов,
модифицированных порошковыми полимерными добавками

Вид добавки	Содержание добавки, % от массы цемента	Водоцементное отношение	Сроки схватывания, ч-мин	
			начало	конец
Без добавки	-	В/Ц=0,3	4-50	5-50
ПВС	0,1	В/Ц=0,3	4-50	5-55
	0,3	В/Ц=0,3	4-55	6-00
На-КМЦ-в	0,1	В/Ц=0,3	5-00	6-00
	0,3	В/Ц=0,3	5-00	6-10
ПОЭ	0,1	В/Ц=0,3	5-10	6-15
	0,3	В/Ц=0,3	5-55	6-30
МГЭЦ	0,1	В/Ц=0,3	7-40	8-55
	0,3	В/Ц=0,3	11-10	12-00
МЦ	0,1	В/Ц=0,3	5-30	6-50
	0,3	В/Ц=0,3	7-40	9-00
МЦ-с	0,1	В/Ц=0,3	5-45	6-30
	0,3	В/Ц=0,3	7-50	10-00
ЭГЭЦ	0,1	В/Ц=0,3	6-50	8-00
	0,3	В/Ц=0,3	10-20	11-00
РЛП № 22	0,1	В/Ц=0,3	5-00	6-10
	0,3	В/Ц=0,3	5-10	6-15
РЛП № 23	0,1	В/Ц=0,3	4-55	6-00
	0,3	В/Ц=0,3	5-20	6-15

4.2. Кинетика изменения прочности твердеющих цементно-песчаных растворов

Кинетика изменения прочности R по времени в процессе отверждения цементно-песчаного раствора до нормативного срока 28 суток имеет характерный вид, представленный на рис. 4.1 [107, 126].

Для таких зависимостей наблюдается интенсивный рост R в начальный период времени, с последующим затуханием процесса, и выходом на

условно стабилизированную величину R_m , отвечающую эксплуатационному значению. При этом классическое кинетическое равенство

$$R = R_m [1 - \exp(-kt)] \quad (4.1)$$

дает решения с существенными отклонениями от экспериментальных данных. Указанное несоответствие устраняется в результате использования обобщенной зависимости. Согласно топологической концепции динамическое уравнение изменения прочности в процессе твердения принимает вид

$$dR / dt = k (R_m - R) l_i, \quad (4.2)$$

где k – коэффициент скорости роста прочности в процессе твердения;
 l_i – характерный структурный размер;
 R – текущее значение прочности.

Особого внимания в представленном равенстве заслуживает интерпретация структурного размера l_i . Из (4.2) следует, что скорость изменения прочности R пропорциональна размеру l_i (например, расстоянию между гидратными новообразованиями). Для адекватной оценки величины l_i , прежде всего, выделим то состояние структуры, которое оказывает непосредственное влияние на прочность цементно-песчаного раствора.

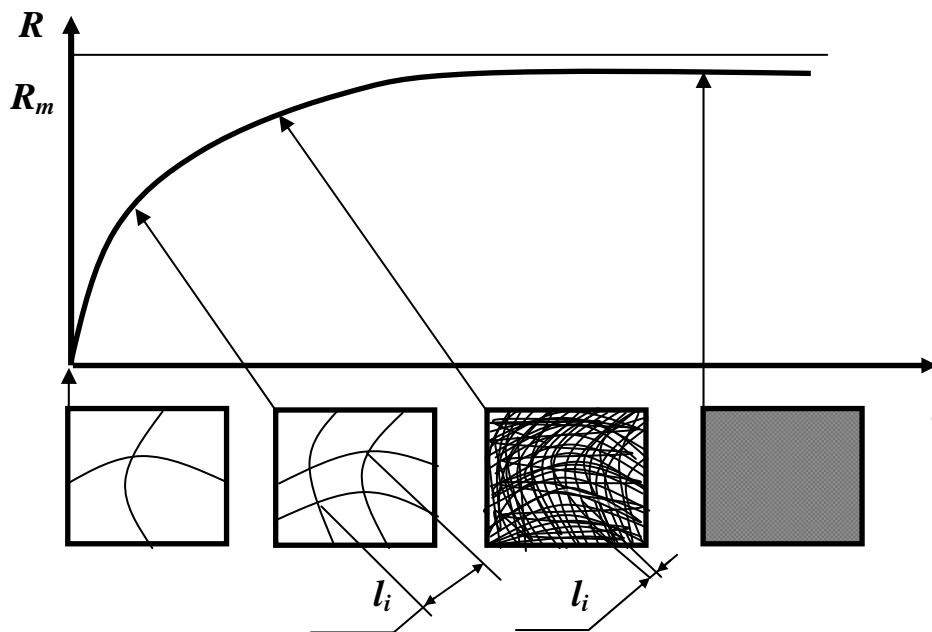


Рис. 4.1. Модель структурно-топологического перехода при твердении цементно-песчаного композита.
 l_i -характерный структурный размер

Очевидно, что данное состояние определяется наличием в структуре жесткого каркаса из отвержденного матричного материала – цементного теста и частиц наполнителя. Именно структурный каркас передает внешнюю нагрузку и придает композиту упругие и прочностные свойства. В процессе отверждения происходит разрастание структурного каркаса [81, 89, 101, 102, 107]. При этом доля занимаемого им объёма увеличивается, а скорость роста контролируемого параметра (в рассматриваемом случае прочности R) снижается. Необходимо отметить, что в изучаемом аспекте жесткий структурный каркас следует рассматривать как единое целое, без учета строения его отдельных элементов.

Несложно установить, что скорость увеличения прочности пропорциональна величине объёма неотвержденной части композита, т.е. гидратированного цемента. Действительно, в начальный момент, когда структурный каркас занимает незначительную часть объёма, а доля негидратированной части цемента велика, скорость роста прочности максимальна (см. рис. 4.1). В конце процесса отверждения доля негидратированного объёма снижается до нуля, что соответствует затуханию процесса отверждения [107, 111, 127, 128]. В данной ситуации скорость увеличения прочности также снижается до нуля, а величина R стремится к стабилизированному значению R_m . Объём негидратированного цемента гиперболически уменьшается с течением времени

$$V_n = c_e / t$$

где c_e – постоянная величина.

Значение V_n можно характеризовать условным средним структурным размером l_i . Очевидно, что величины V_n и l_i связаны между собой через внутреннюю размерность композитной системы D_i

$$V_n = l_i^{D_i} = c_e / t.$$

Отсюда для размера l_i имеем

$$l_i = c_e^{1/D_i} t^{-1/D_i}. \quad (4.3)$$

Решая уравнение (4.2), произведем замену значения l_i выражением (4.3)

$$dR/dt = k(R_m - R) c_e^{1/D_i} t^{-1/D_i} \quad (4.4)$$

Введем новую переменную $z = R - R_m$, при условии, что $t_0 = 0$, $R_0 = 0$, $z_0 = -R_m$. Согласно этому, перепишем выражение (4.4)

$$dz/dt = -k_e z c_e^{1/D_i} t^{-1/D_i}.$$

Произведем разделение переменных в последнем выражении

$$d \ln z = -k_e c_e^{1/D_i} [1 - (1/D_i)]^{-1} \cdot dt^{1-(1/D_i)}.$$

Интегрируя полученное равенство в пределах $(t_0 \div t)$ и $(z_0 \div z)$, находим

$$\ln(z/z_0) = -gt^{1-(1/D_i)},$$

где $g = k_e c_e^{1/D_i} [1 - (1/D_i)]^{-1}$ – постоянная величина. Учитывая, что $t_0 = 0$, $z_0 = -R_m$, получим искомую кинетическую зависимость

$$R = R_m \left[1 - e^{-gt^{1-(1/D_i)}} \right]. \quad (4.5)$$

Отметим, что при $1/D_i \rightarrow \infty$ уравнение (4.5) соответствует приближению среднего поля и принимает классическую форму (4.1).

Равенство (4.5) можно представить в обобщённом виде

$$R = R_m \left(1 - e^{-gt^n} \right), \quad (4.6)$$

где $n = 1 - (1/D_i)$.

Поскольку $\infty > D_i > 1$, то $1 > n > 0$. Зависимость (4.6) экспериментально проверялась на цементно-песчаных композитах (в том числе модифицированных порошковыми полимерными добавками (рис. 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.9). Показатель n определялся либо прямым методом, как коэффициент линейной регрессии зависимости $\ln |\ln z| = \ln g + n \ln t$ ($z = (R_m - R)/R_m$), либо как коэффициент наклона регрессионных прямых.

Проверка соотношения (4.6) производилась по кинетическим экспериментальным зависимостям, отражающим рост прочности цементных композитов в процессе их твердения. В анализе использованы опытные данные для композитов, как на рядовых составах, так и модифицированных полимерными добавками. В результате регрессионного анализа установлено, что показатель n остается неизменным для всех исследованных, отличающихся по составу композитов и в среднем составляет $n \approx 0,73$. Данному показателю, в соответствии с формулами $n = 1 - (1/D_i)$, $n = (De - 1)/2$ отвечают структурные размерности $D_i = 3,7$ и $D_e = 2,46$.

Следовательно, за изменение прочности композитов отвечает составляющая композитов с фрактальным строением. Таким строением обладает структурный усиливающий каркас, образованный жесткими полидисперсными частицами песка и цементным камнем, упрочняющими прослойками матрицы. Из произведенного анализа следует, что величина

n служит показателем состояния структуры или её части, ответственной за изменение прочности цементно-песчаного композита в процессе его твердения.

4.3. Исследование влияния полимерных добавок на кинетику твердения цементно-песчаных растворов

Кинетика роста прочности при сжатии изучалась испытанием опытных образцов с размерами 70,7×70,7×70,7 мм по ГОСТ 5802-86. Кубики изготавливались из составов цемент:песок=1:3. Водотвердое отношение составляло – В/Т=0,25. Предварительные исследования показали, что модифицирование цементно-песчаных растворов полимерными загустителями ЭГЭЦ, МГЭЦ, МЦ, МЦ-с, ПВС, ПОЭ и Na-КМЦ-в уменьшает прочность составов при одноосном сжатии. Как правило, это уменьшение связано с тем, насколько сильно порошковый модификатор изменяет реологические и технологические свойства минерального раствора [36, 38, 39]. Исходя из этого, физико-механические характеристики образцов исследовались с добавками – загустителями МЦ, МЦ-с и ПОЭ и релаксируемые порошками РЛП № 22, РЛП № 23. Оптимальное содержание добавок ПОЭ, МЦ, МЦ-с, РЛП № 22 и РЛП № 23 выбиралось опытным путем, а также с учетом исследований, предоставленных в главе № 3. Цементно-песчаные составы с содержанием добавок 0,1÷2,0% от сухой смеси испытывались на прочность при одноосном сжатии через сутки, 7 суток и 28 суток.

Рассмотрим кинетику роста прочности растворов, модифицированных полимерными загустителями ПОЭ, МЦ-с и МЦ (рис. 4.2 и 4.3). Как видно из рисунка 4.2 повышение содержание добавки ПОЭ от 0,1% до 2,0% снижает прочность при сжатии цементно-песчаного композита на 16%, а в количестве 2,0% в 2,8 раза, на 28 суток твердения. Добавки МЦ и МЦ-с также оказывают отрицательное действие на прочностные свойства цементно-песчаных составов (рис. 4.3). Дозировка полимера МЦ в раствор до 0,1%, приводит к снижению прочности составов до 17% на 28 суток, а в количестве 2,0% в 3,2 раза, по сравнению с контрольным составом достигает. Также изменился характер роста прочности затвердевших модифицированных растворов в ранние сроки. Исходя из существенного понижения прочности при сжатии, исследованные добавки могут быть рекомендованы при дозировках не более 0,2÷0,3%.

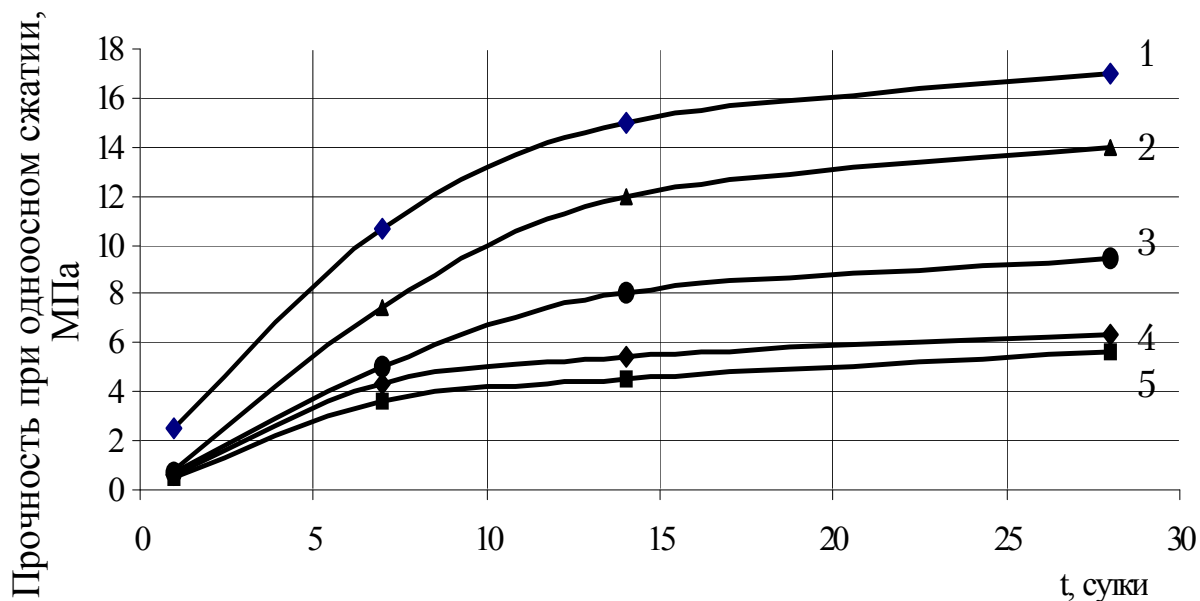


Рис. 4.2. Кинетика роста прочности при сжатии цементно-песчаных составов с добавкой ПОЭ:
 1 – контрольный состав; 2, 3, 4, 5 – составы с добавкой ПОЭ в количестве 0,1%, 0,5%, 1,0%, 2,0% соответственно

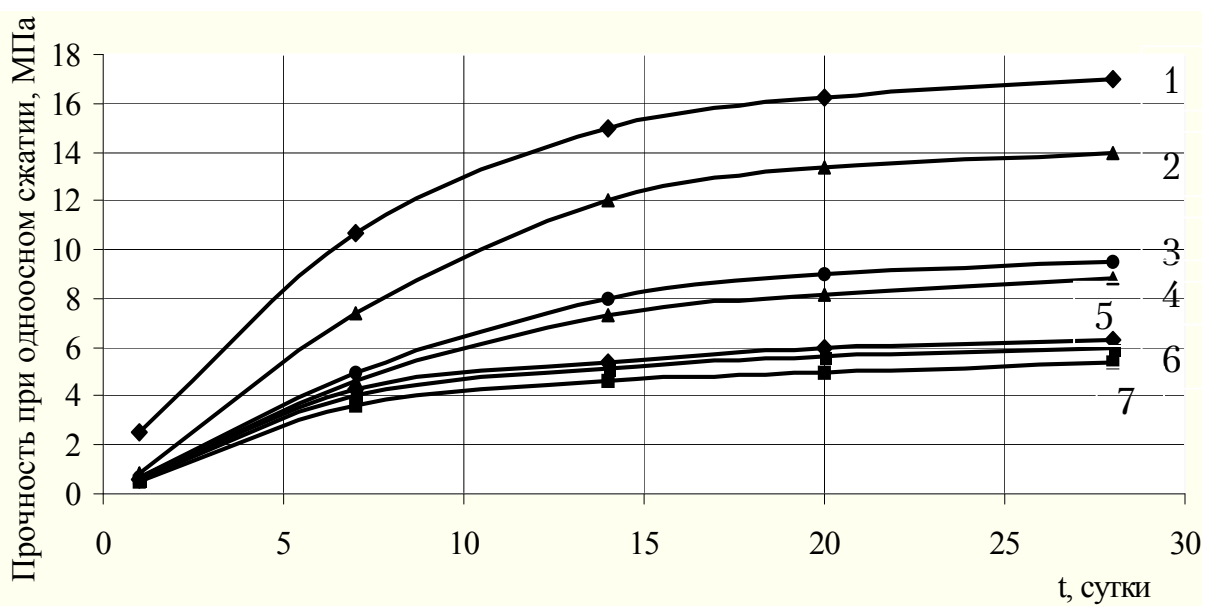


Рис. 4.3. Кинетика роста прочности при сжатии цементно-песчаных составов с добавкой МЦ:
 1 – контрольный состав; 2, 3, 5, 7 – составы с добавкой МЦ в количестве 0,1%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, соответственно;
 4, 6 – составы с добавкой МЦ-с в количестве 0,5% и 1,0% соответственно

Как видно из рис. 4.2 и 4.3, кривые 3, 4, 5 (при дозировках добавок ПОЭ, МЦ-с и МЦ от 0,5% до 2,0%), приобретают более сглаженный характер. Из этого можно сделать вывод, что полимерные загустители не только увеличивают сроки схватывания цемента, но и тем самым снижают интенсивность набора прочности при одноосном сжатии цементно-песчаного камня в процессе его твердения.

Объяснить подобное снижение прочности цементно-песчаного композита, модифицированного полимерным загустителем, можно влиянием следующих факторов:

- увеличением пористости структуры цементно-песчаного композита;
- экранированием зерен цемента полимерными прослойками;
- уменьшением площади контакта между цементными частицами;
- низкой степенью кристалличности полимера в цементно-песчаном композите;
- набуханием частиц полимера в цементно-песчаном камне.

Рассмотрим более подробно каждый из этих факторов. Во время нанесения рядового раствора с повышенным водосодержанием наблюдается он подвержен тиксотропному разжижению, в результате чего наблюдается процесс седиментации. Зерна песка и частицы цемента могут оседать под действием силы тяжести, максимально заполняя собой пустоты и образуя плотную упаковку частиц [92]. Раствор представляет собой коагуляционную структуру, где роль межчастичных прослоек играет вода. Пластические свойства такого раствора можно изменять, увеличивая или уменьшая толщину межчастичных прослоек путем изменения количества добавляемой воды [82].

Таким образом, рядовые цементно-песчаные составы отличаются более плотной упаковкой и средняя плотность затвердевших рядовых цементно-песчаных растворов в высушенном состоянии показало, что средняя плотность рядовых образцов составляет $1940 \div 1980 \text{ кг/м}^3$. Цементно-песчаные затвердевшие растворы, модифицированные порошковыми загустителями МЦ, МЦ-с и ПОЭ имели среднюю плотность $1550 \div 1560 \text{ кг/м}^3$ при дозировки полимеров 0,1% и среднюю плотность $1480 \div 1500 \text{ кг/м}^3$ при дозировки полимеров до 2,0%. Естественно, что такое снижение плотности не определяется лишь более компактной упаковкой. Рассмотрение структуры растворов с загустителями позволяет зафиксировать значительное количество сферических пор.

Иная картина наблюдается в растворе, модифицированном водорастворимым полимером (см. п. 3.2.). Если полимер полностью растворим в воде, то его раствор в среде цементно-песчаной смеси обволакивает частицы цемента и зерна песка. При этом в местах контакта частиц образуются полимерные прослойки. В растворе эти прослойки играют роль вязкого компонента, экранируя частицы, друг от друга, а также увеличивают

расстояние между частицами, и изменяют площадь отдельных контактов. Такие полимерные оболочки в структуре материала (около частицы или вокруг частицы) имеют произвольную форму и образуют структурный полимерный каркас с вязкими свойствами. Экранирование полимерными прослойками зерен цемента приводит к снижению формирования гидратных новообразований и контактных взаимодействий между частицами дисперсной фазы. [77...82].

Одним из важнейших факторов, влияющих на прочность цементно-песчаного камня, является характер межчастичного взаимодействия в растворе [77...82, 129]. Механические свойства твердых тел определяются числом контактов N между структурными зернами, приходящихся на единицу поверхности, и прочностью отдельного контакта P_k [82]

$$P_c = P_k N.$$

Наличие и качество контактов между частицами определяет ту или иную структурную прочность. Частичное перекрытие полимером поверхности цементных зерен лишает дисперсную систему значительной части качественных межчастичных контактов, способных к прочному срастанию за счет гидратных фаз. Все это негативно сказывается на прочности цементного камня.

Данные литературных источников и наши исследования показали, что высокомолекулярные соединения с длинными и разветвленными макромолекулами изменяют реологию цементно-песчаного раствора [77...82]. С увеличением концентрации полимерного загустителя в системе увеличивается вязкость раствора, а соответственно способность удерживать в структуре раствора вовлеченные пузырьки воздуха, вплоть до отверждения композиционной системы. В итоге значительному повышенному содержанию пор в цементно-песчаном камне приводит к уменьшению прочностных характеристик [89, 92, 104, 107, 130, 131]. Если по условию назначения не допускается значительное повышение пористости, то необходимо добавлять пеногасители.

Фрактографический анализ поверхности разрушения цементно-песчаных образцов, модифицированных полимерными добавками, показал, что увеличение концентраций добавок ПОЭ, МЦ-с и МЦ в смеси приводит к значительному увеличению количества макропор, по сравнению с контрольными составами. Наибольшее количество пор было отмечено в разрушенных цементно-песчаных образцах с добавкой ПОЭ при больших концентрациях 1,0÷2,0%. При этом размер пор в структуре достигал ~2,0 мм. Поры разных размеров располагаются хаотично, нарушая монолитность структуры цементно-песчаного композита. Подобная картина наблюдалась в цементно-песчаных образцах с добавками МЦ и МЦ-с. В отличие от составов, модифицированных ПОЭ, образцы с добавками МЦ и МЦ-с при концентрациях 0,1÷2,0% имели поры одинакового размера ~0,1

мм, которые были распределены равномерно по всей поверхности разрушения.

Иная картина кинетики роста прочности цементно-песчаных композитов наблюдается при использовании редиспергируемых латексных порошков [104]. В настоящее время в сухих строительных смесях широко применяют полимерные модификаторы, повышающие прочность материала. В качестве таких добавок используются редиспергируемые порошковые полимеры свойства, которых приведены в гл. 1 и гл. 2. В проведенных исследованиях использовались наиболее типичные редиспергируемые порошковые полимеры: РЛП № 22 и РЛП № 23 на основе сополимера винилацетата и винилверсатата. Загустители и редиспергируемые порошки являются полимерными материалами, которые вводятся в сухие смеси как порошковые компоненты. Основное их отличие заключается в том, что загустители в присутствии воды полностью набухают и переходят в гелеобразное состояние, либо частично или полностью растворяются, тогда, как редиспергируемые полимеры имеют ограниченное приповерхностное набухание, оставаясь в массиве кристаллитным полимером, способным передавать внешнюю нагрузку [41].

Таким образом, редиспергируемые порошковые полимеры выполняют роль усилителей физико-механических свойств в составе цементно-песчаного композита. С целью проверки усиливающего действия редиспергированных порошков были произведены кинетические исследования набора прочности цементно-песчаных композитов, как рядовых, так и модифицированных редиспергированными порошками – усилителями [18, 36, 41].

Рассмотрим кинетику роста прочности цементно-песчаных составов с редиспергированными порошками РЛП № 22 и РЛП №23 (рис. 4.4 и 4.5).

Как видно из рис. 4.4, латексный редиспергант РЛП №22 при концентрации 0,1% повышает прочность цементно-песчаного камня при одноосном сжатии в суточном возрасте на 30%. На 7 сутки повышение прочности составляло 20%, на 28 сутки – 20%. За период с 7 по 28 сутки прочность модифицированных составов 1, 2 и 3 (рис. 4.4) превосходит прочность контрольных составов на 10÷30%.

Увеличение дозировки редиспергируемого порошка РЛП №22 до 2,0% снижает прочность по сравнению с контрольными составами на всем кинетическом 28-суточном участке твердения состава (рис. 4.4). Это можно связать с наличием в добавке РЛП № 22 антикоагулянта – ПВС.

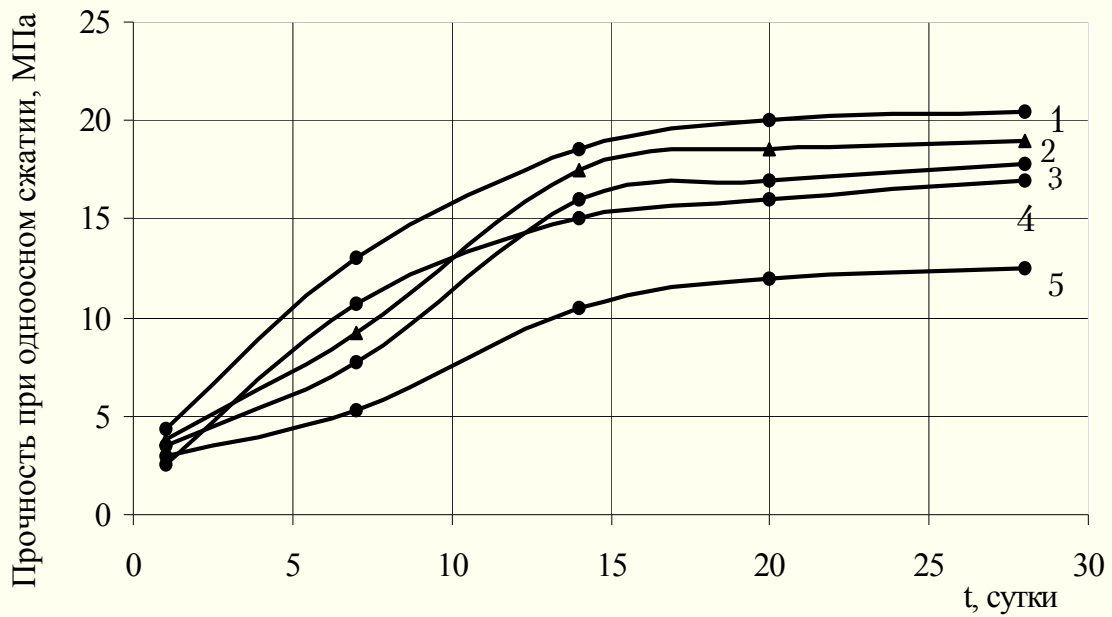


Рис. 4.4. Кинетика роста прочности цементно-песчаных составов с добавкой редиспергированного порошка РЛП № 22: 1, 2, 3, 5 – составы с добавкой РЛП № 22 в количестве 0,1%, 0,5%, 1%, 2% соответственно; 4 – контрольный состав

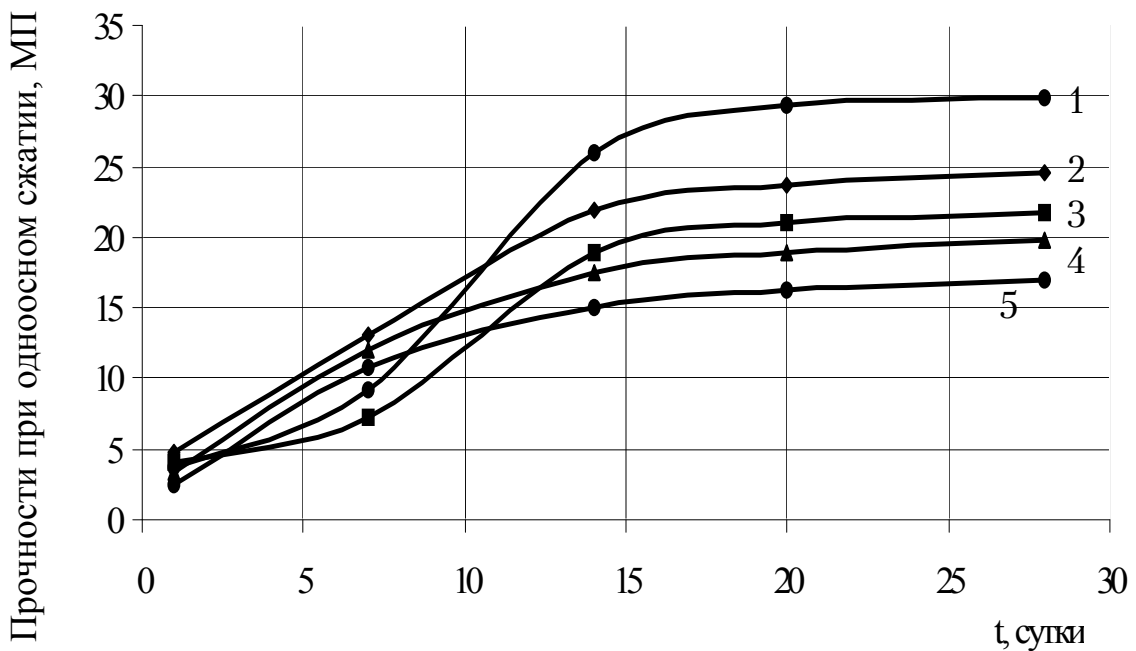


Рис. 4.5. Кинетика роста прочности цементно-песчаных составов с добавкой редиспергируемого порошка РЛП № 23: 1, 2, 3, 4 – составы с добавкой РЛП № 23 в количестве 1%, 0,5%, 2%, 0,1% соответственно; 5 – контрольный состав

Водорастворимая добавка ПВС при больших концентрациях в растворе является стабилизатором и загустителем и снижает прочность цементно-песчаного камня. Кинетика набора прочности состава с дозировкой 2,0% РЛП № 22 имеет зависимость, близкую к линейной, что свидетельствует о снижении интенсивности гидратации в возрасте 7÷28 суток в цементно-песчаной системе и является нежелательным явлением. Из результатов анализа кинетики твердения цементно-песчаного композита следует, что оптимальное количество РЛП №22 составляет 1,0%. Содержание порошка РЛП № 23 также варьировали от 0,1 до 2,0%. На всем диапазоне концентраций 0,1÷0,5% наблюдался рост прочности до возраста 28 суток составов, модифицированных РЛП № 23, по сравнению с составами, содержащими 1,0% и 2,0% добавки. Совершенно очевидно, что увеличение дозировок РЛП № 22 и РЛП №23 от 1% до 2% и выше приводит к снижению прочности при одноосном сжатии цементно-песчаных композитов.

Повышение прочности при сжатии цементно-песчаного композита, модифицированного порошковыми латексами, можно объяснить влиянием следующих факторов [125]:

- возникновением дополнительных связей в цементно-песчаном растворе;
- уменьшением пористости, вследствие меньшего воздухововлекающего действия и дефектности структуры цементно-песчаного камня;
- отсутствием блокирующего действия полимера на гидратацию цементных частиц.

Проанализируем более подробно влияние перечисленных факторов. Частицу порошкового латекса в водной фазе цементно-песчаного раствора можно изобразить в модельном виде (рис. 4.6). Примем средний диаметр частиц 1,0÷5,0 мкм (см. гл. 2). Поверхностное ограниченное набухание частиц порошкового латекса приводит к тому, что часть объема частиц полимера, “прилегающая к поверхности” переходит в вязкое пленочное состояние (рис. 4.6. а). Прочность на разрыв таких вязких пленок превышает 5,0 Н/мм², [41] что выше прочности на разрыв цементного камня.

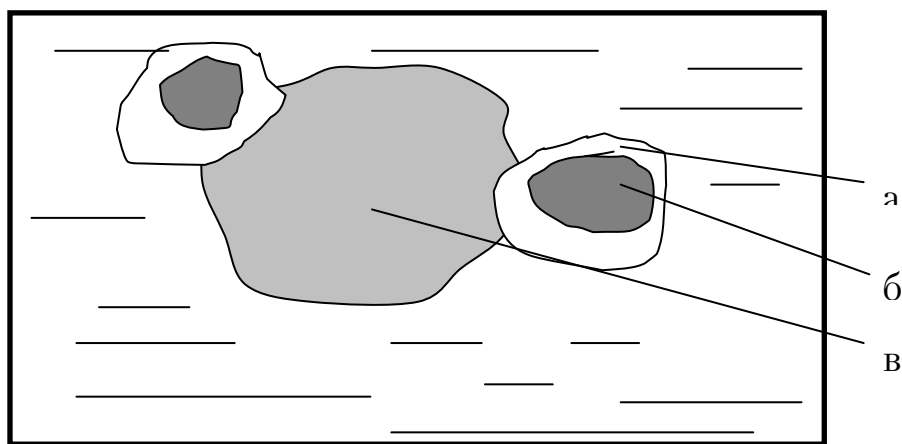


Рис. 4.6. Частицы порошкового латекса и цемента в водной фазе:
а – поверхностно-набухшая, вязкая пленочная часть объема частицы;
б – кристаллитная часть частицы порошкового латекса, в – частица цемента

В свою очередь внутренний массив частицы сохраняет кристаллитное состояние и способен передавать внешнее усилие в структуре цементно-песчаного композита, являясь дисперсным наполнителем с вязко-упругими свойствами. В конденсированной цементно-песчаной системе частицы порошкового латекса взаимодействуют с ближайшим окружением, частицами цемента, зернами песка своими вязкими оболочками, они полностью не экранируют поверхность частиц цемента и не препятствуют гидратационным процессам. Зацепляясь вязкими оболочками с окружающими частицами цементно-песчаной смеси полимерные частицы латекса входят в структуру жесткого каркаса и начинают передавать внешнее усилие (рис. 4.7).

Возможно, редиспергированный полимер в основном находится там, где при затворении сухой смеси сосредоточена вода, например в кавернах между относительно гладкой поверхностью облицовочной плитки и сравнительно грубыми составными частями растворной смеси. Вода, которая редиспергировала порошок, затем используется для гидратации минерального вяжущего, за исключением той ее части, которая испаряется или поглощается основой [18, 20, 28, 36, 40, 41]. Следует также отметить, что в местах нахождения редиспергированного полимера отмечаются менее дефектные зоны цементных новообразований (рис. 4.8 а, в). Вероятно, это связано с постепенным использованием воды частицами цемента, которую удерживали поверхностно набухшие частицы полимера.

В этой связи была разработана модель цементно-песчаного композита, модифицированного полимерным латексным порошком [125]. Для построения топологической модели использовались средние исходные данные: размер частиц песка – $0,15 \cdot 10^{-3}$ м; средний размер частиц цемента – $6,5 \cdot 10^{-6}$ м (плотность цемента $3100 \text{ м}^2/\text{кг}$, удельная поверхность – $300 \text{ м}^2/\text{кг}$); средний размер частиц редиспергированного латексного порошка составлял – $3,0 \cdot 10^{-6}$ м (см. гл. 2). Таким образом, средний размер частицы редиспергированного порошка (в состоянии исходной дисперсии) в ~ 2 раз меньше среднего размера частицы цемента и в ~ 50 раз меньше размера зерен песка. С учетом размеров всех частиц компонентов композиционной системы была разработана топологическая модель цементно-песчаного камня, модифицированного порошковым РЛП № 22 (рис. 4.7). Модель, представленная на рис. 4.7, соответствует содержанию латексного порошка в композиционной системе $\sim 1,0\%$.

Цементно-песчаный затвердевший раствор отличается жесткостью и повышенной хрупкостью. Имобилизированные в жесткий каркас цементно-песчаного композита частицы латекса (рис.4.7) проявляют упруго-вязкое поведение.

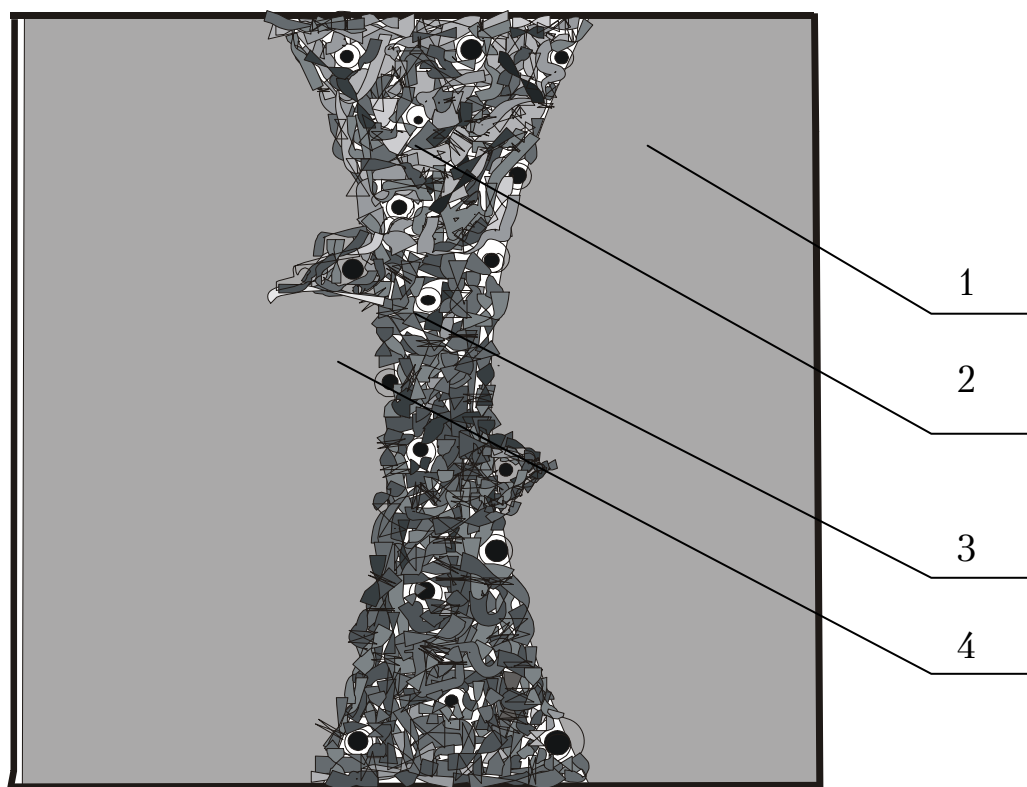


Рис. 4.7. Модель цементно-песчаного композита, модифицированного полимерным латексным порошком:
 1 – зерно песка; 2 – цементные новообразования;
 3 – кристаллитная часть частицы порошкового латекса;
 4 – поверхностно-набухшая (вязкая часть объема частицы) вязкая оболочка латекса

Таким образом, в целом структурный каркас приобретает вязко-упругие свойства, что непосредственно сказывается на физико-механических показателях цементно-песчаного композита. Происходит рост прочности при сжатии, сдвиге, изгибе, отрыве, что в основном обусловлено повышением вязкости разрушения. Таким образом, введение релаксированных латексных порошковых полимеров в жесткий цементно-песчаный композит позволяет сдвигать режим разрушения из области хрупкого разрушения в область упруго-вязкого разрушения. Последнее считается благоприятным условием эксплуатации затвердевшего цементно-песчаного раствора.

Фрактографическая оценка разрушения цементно-песчаных образцов с добавками латексов РЛП № 22 и РЛП № 23 свидетельствует о том, что механизм разрушения модифицированных составов имеет отличие от механизма разрушения рядовых составов. Разрушенные модифицированные образцы с дозировками релаксированного латексного порошка 0,1÷2,0% имели минимальное количество микро дефектов и пор. Поры имели меньший размер по сравнению с контрольным составом. Плотность раствора не уменьшалась ниже 1800 кг/м³.

Растворы, модифицированные РЛП №22 и РЛП №23, обладали повышенной подвижностью и удобоукладываемостью. Это свидетельствует о том что, редиспергируемые порошки частично выполняют функцию пластификаторов и разжижителей растворных смесей при определенных дозировках. Разжижающий эффект латексных порошков в цементно-песчаном растворе (см. гл. 3 п. 3.5) приводит к образованию более плотной упаковки частиц цемента и зерен песка чем у контрольных образцов. Исследование плотности в высушенном состоянии затвердевших цементно-песчаных растворов, модифицированных редиспергированными порошками показало, что плотность составов незначительно уменьшается при дозировках когда наблюдается эффект разжижения растворных смесей (см. рис. 3.7). Для модификаторов РЛП №22 и РЛП №23 при дозировке 1,5% от сухих составляющих плотность модифицированных цементно-песчаных составов с РЛП №22 и РЛП №23 составляла $1810 \div 1890 \text{ кг/м}^3$, тогда как контрольный состав имел плотность 1980 кг/м^3 .

Редиспергируемые порошки в минеральной смеси способствуют более полному смачиванию водой частиц композиционной системы, что приводит к увеличению прогидратированных частиц цемента. Следует также отметить, что полимеры группы редиспергируемых порошков в небольшом количестве до 1,0% способствуют образованию этtringита, оказывающего влияние на раннюю прочность при твердении минеральных вяжущих [124].

Следует также отметить, что основными компонентами РЛП №22 и РЛП №23 являются винилацетат и винилверсатат. Известно, что виниловые смолы в составе цементных композитов образуют сетку, проникающую в структуру, сформированную цементным гелем, и таким образом, выполняют функцию дополнительного связующего в материале [81].

Анализ свойств полимерных загустителей и латексных порошков показал, что эти добавки не взаимозаменяемы и каждая имеет свое функциональное назначение. Так, полимерные загустители повышают пластические свойства раствора, но снижают прочность при сжатии. В свою очередь, редиспергированные порошки практически не оказывают влияния на пластичность раствора, но существенно повышают физико-механические показатели. В этой связи применение смесевых комплексных добавок, включающих как загуститель, так и редиспергируемый латексный порошок, позволяет придать комплексной добавке целенаправленную многофункциональность. Последнее является весьма актуальным при разработке составов сухих строительных смесей [1, 10, 18, 27, 32...41]. Здесь возникает задача оптимизации составов комплексных добавок. В результате проведенных исследований были выбраны компоненты для получения комплексной добавки: ПОЭ (загуститель), МЦ (загуститель), РЛП №23 и РЛП №22 (полимерное связующее). Исследованы следующие

комплексные добавки: №1. МЦ:РЛП №23=1:2; №2. МЦ: РЛП №22=1:1; №3. ПОЭ: РЛП №23=1:2; №4. ПОЭ: РЛП №22=1:10.

Комплексные добавки №1, №2, №3 и №4 вводились в оптимальных количествах, обеспечивающих наиболее полное проявление функциональных особенностей полимерных компонентов. Исследовались 4 состава цементно-песчаных композитов. Комплексная добавка дозировалась в процентном отношении от сухих составляющих смеси. Составы изготавливались при соотношении, цемент: песок=1:3 и водоцементном отношении равном В/Ц=0,8.

Как видно из рис. 4.9 все модифицированные образцы в ранние сроки (от 1 до 7 суток) уступают контрольному образцу в величине прочности. К периоду времени 28 суток составы 1 и 2 превышают по прочности контрольный состав, а составы 4 и 5 приближаются к прочности рядового состава. Проведенный анализ показывает, что комплексные добавки способствуют повышению прочности в нормативные сроки в кинетическом режиме твердения цементно-песчаного композита.

Таким образом, негативное действие загустителей МЦ, МЦ-с и ПОЭ на снижение прочности полностью гасится редиспергируемым латексным порошком, что и определяет необходимость использовать их в комплексе.

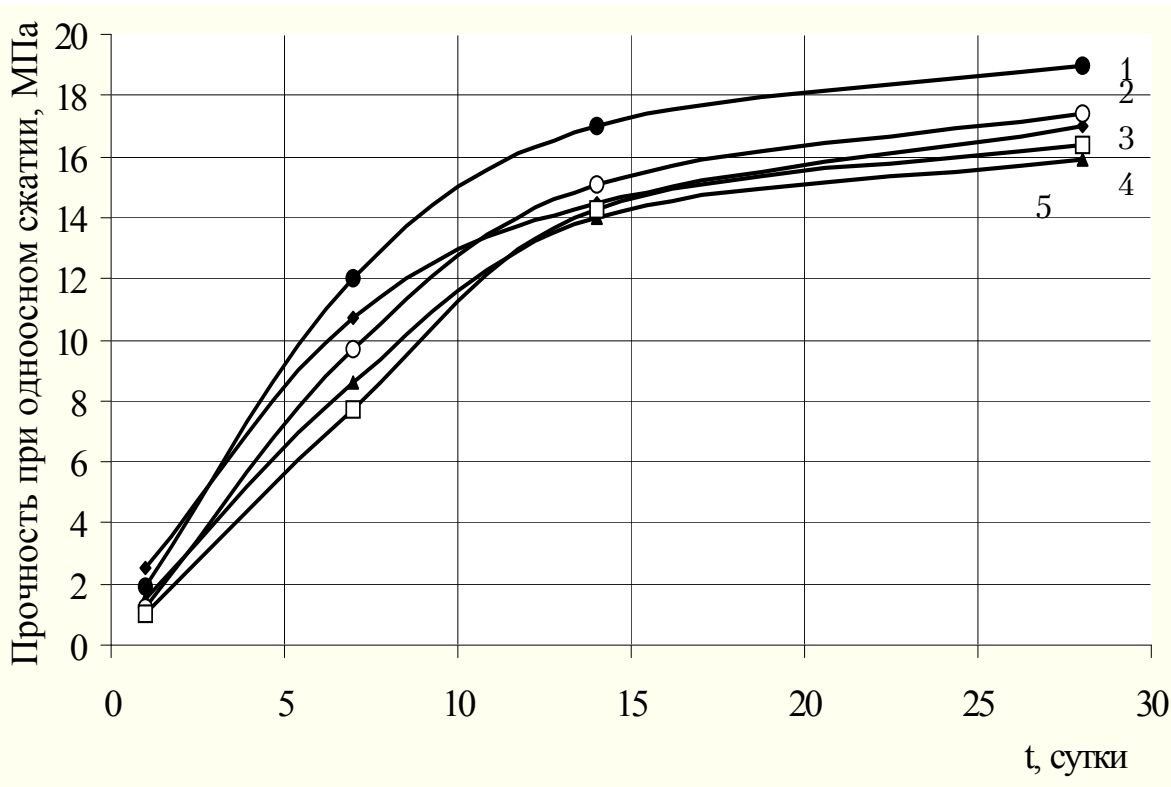


Рис. 4.9. Кинетика роста прочности цементно-песчаных составов с загущающими добавками и редиспергируемыми порошками
 1 – состав с добавкой (МЦ 0,5% + РЛП №23 1%); 2 – состав с добавкой (ПОЭ 0,5% + РЛП №23 1%); 3 – контрольный состав; 4 – состав с добавкой (ПОЭ 0,1% + РЛП №22 1%); 5 – состав с добавкой (МЦ 0,1% + РЛП №22 0,1%)

4.4. Исследование прочности сцепления цементно-песчаного раствора

Прочность сцепления при осевом растяжении цементно-песчаных растворов с кирпичной подложкой. Сцепление кладочных цементно-песчаных растворов с различными строительными основаниями является важным показателем. Особенно при проведении работ в условиях высоких климатических температур, когда при нанесении цементно-песчаного раствора тонким слоем происходит интенсивное всасывание воды пористыми подложками (кирпич, бетон, керамика и т. п.), когда раствор наносится на сложные основания, имеющее нулевое водопоглощение (каменно-керамические материалы, металл, пенополистирол и т. п.) [36].

В этой связи исследовалась прочность сцепления цементно-песчаных растворов с кирпичным основанием, как рядовых, так и модифицированных загустителями ПОЭ, МЦ, МЦ-с и редиспергированными порошками РЛП №22 и РЛП №23. Растворы имели следующий состав цемент/песок=1/3, водоцементное отношение – В/Ц=0,8. Полимеры дозировались в количестве 0,1÷1,0% от сухих составляющих смеси. Диапазон концентраций добавок для кладочных растворов был выбран с учетом предварительных исследований, выполненных в гл. 3 и гл.4 п. 4.2. Образцы половинок кирпича испытывались по методике, описанной в гл. 2.

Для рядовых растворов наблюдался адгезионный характер разрушения – по границе контакта клеевого шва и кирпичного основания. Для составов с полимерными загустителями и латексными порошками разрушение имело смешанный адгезионно-когезионный характер, как правило, по центру клеевого шва. Как следует из табл. 4.2, раствор, модифицированный полимером ПОЭ до 0,1%, имел предел прочности сцепления с кирпичным основанием на 28 сутки в ~3 раза большую, чем контрольный состав. Кладочный раствор с добавкой ПОЭ до 1,0% на 28 сутки имел прочность при растяжении в ~5,5 раза большую, чем рядовой раствор. Таким образом, введение полимерной добавки ПОЭ в цементно-песчаные растворы повышает прочность сцепления последнего с кирпичным основанием [14...41, 132..135].

Сопrotивление осевой нагрузке при растяжении цементно-песчаных растворов, модифицированных загустителем МЦ, МЦ-с и латексными порошками РЛП № 22 и РЛП № 23, также было выше, чем у рядового состава (табл. 4.2). Растворы, модифицированные добавкой МЦ (при концентрации 1,0%), имели прочность сцепления в ~8 раз большую, чем у рядового раствора. Редиспергируемые порошки РЛП № 22 и РЛП № 23 при дозировках от 0,1% до 1% увеличивают прочность при отрыве, соответственно с ~2 до ~10 раз.

Т а б л и ц а 4.2

Прочность сцепления при осевом растяжении затвердевших цементно-песчаных растворов с кирпичной подложкой

Содержание добавки, %	Вид добавки	Прочность сцепления при осевом растяжении, МПа, в возрасте 28 суток
0	Б/Д	0,17
0,1	ПОЭ	0,56
1,0	ПОЭ	1,01
0,1	МЦ	0,77
1,0	МЦ	1,42
0,1	МЦ-с	0,66
1,0	МЦ-с	1,48
0,1	РЛП № 23	0,98
1,0	РЛП №23	1,71
0,1	РЛП № 22	0,45
1,0	РЛП №22	1,52

Исследование прочности сцепления при сдвиге цементно-песчаного раствора с керамической подложкой. Исследовались как рядовые составы раствора, так и модифицированные порошковыми модификаторами (МЦ, ПОЭ, РЛП № 22 и РЛП № 23). Растворы изготавливались из состава цемент:песок=1:3, водоцементное отношение принималось – В/Ц=0,8. Полимерные модификаторы дозировались в количестве 0,1÷2,0% от сухих составляющих смеси. Образцы керамических плиток, склеенных цементно-песчаным клеем, испытывались на сдвиг по методике, описанной в гл. 2.

Следует отметить, что в исследованиях прочности при сдвиге для плиточного клея многие образцы плиток, склеенных рядовым цементно-песчаным раствором, разрушались по месту контакта плитки и клея до приложения нагрузки (в момент установки образцов в приспособление). Установлено, что предел прочности при сдвиге модифицированных цементно-песчаных растворов значительно выше, чем у рядовых. На рис. 4.10. показано, что полимерные загустители МЦ и ПОЭ при концентрациях 0,5÷2,0%, увеличивают прочность при сдвиге на 28 сутки максимум в ~ 4 раза. На рис. 4.11. представлены прочностные характеристики цементно-песчаных клеев с релаксирующими порошками РЛП №22 и РЛП №23, которые повышаются в десятки раз, при дозировках латекса до 2,0%. Из данных опытов следует, что модификация цементно-песчаного раствора релаксируемым порошком до 2,0% способствует повышению прочности при осевом сдвиге более чем в 5 раз, что является примечательным результатом.

Произведем анализ влияния порошковых полимеров на прочность сцепления цементно-песчаных растворов с кирпичной и керамической под-

ложкой. Для рядовых цементных растворов и растворов, модифицированных порошковыми полимерами преобладает механический характер адгезии. Отметим, что в конкретных условиях чаще механизм адгезии является смешанным [132...145].

Механическое зацепление осуществляется путем проникновения цементно-песчаного раствора в открытые поры и поверхностные неровности подложки. После затвердевания раствор обеспечивает механическое зацепление с основанием. Адгезионная связь, обусловленная химическим, является наиболее устойчивая. Хорошее прилипание и сцепление с подложкой будет в том случае, если химико-минералогическая природа подложки будет соответствовать протеканию химических реакций продуктов гидратации и гидролиза цемента с ее минералами.

Это доказывается практически при определении прочности сцепления цементных растворов с каменными материалами. Известно, что прочность сцепления цементных растворов максимальна с бетоном, известковым, бутовым камнем, с песчаником, шлакоблочными камнями и минимальна с силикатным кирпичом, с гранитными камнями, с плотной керамической плиткой [132...136].

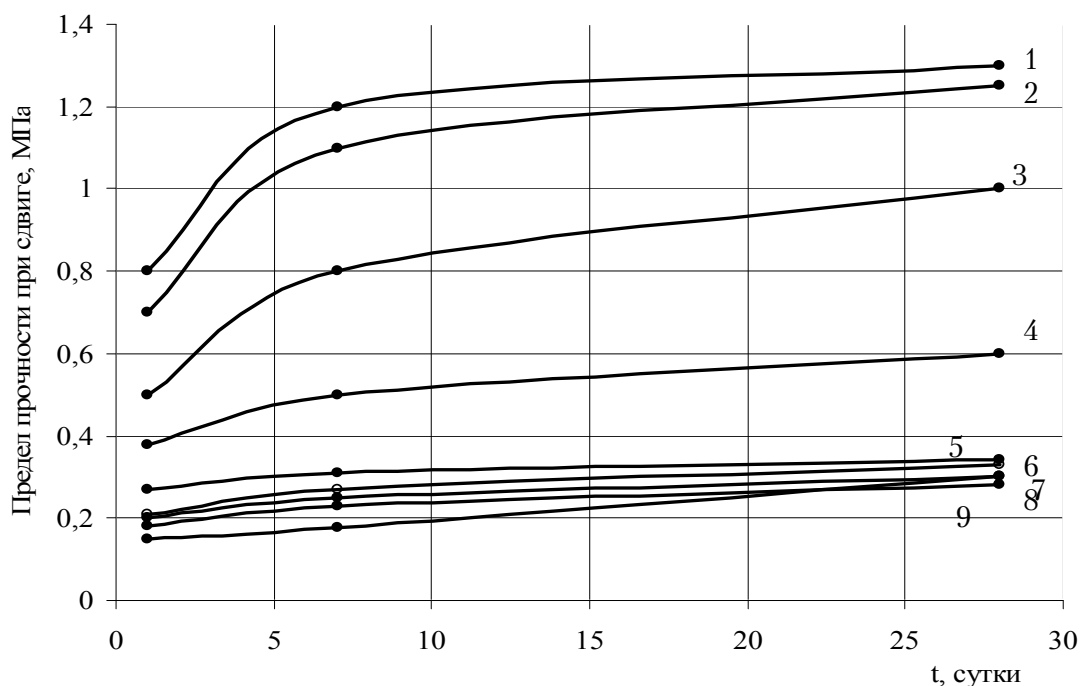


Рис. 4.10. Кинетика роста прочности цементно-песчаных составов с полимерными добавками ПОЭ и МЦ:

1, 2, 3, 5 – составы с добавкой МЦ в количестве 2%, 1%, 0,5%, 0,1% соответственно; 4, 6, 7, 8 – составы с добавкой ПОЭ в количестве 1%, 2%, 0,5%, 0,1% соответственно; 9 – контрольный состав

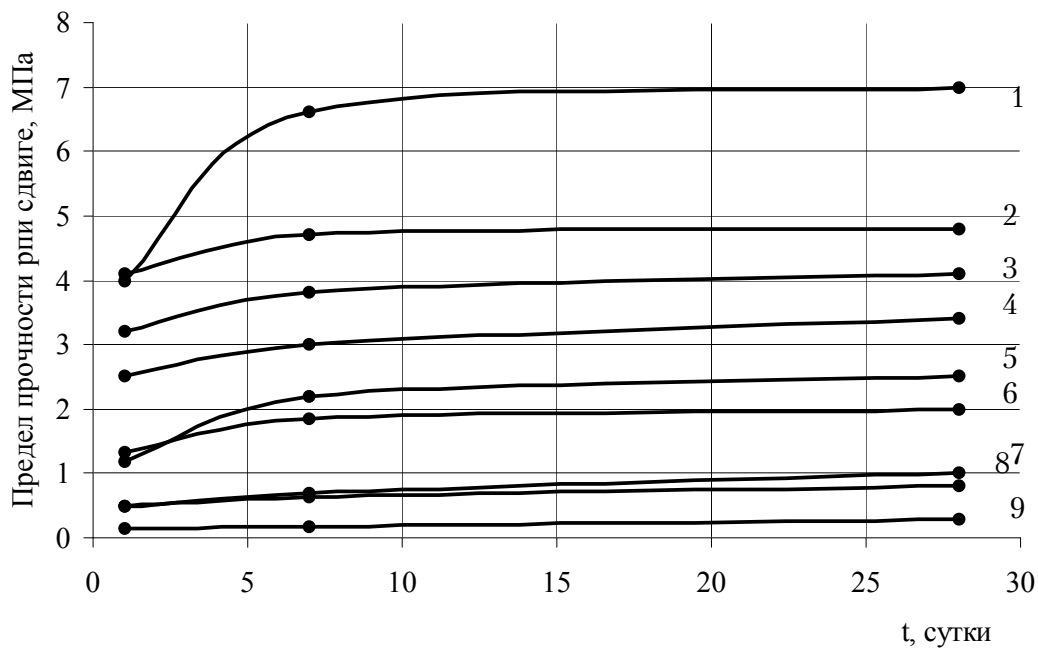


Рис. 4.11 Кинетика роста прочности цементно-песчаных составов с релаксирующими порошками РЛП № 22 и РЛП № 23:
 1, 3, 5, 8 – составы с добавкой РЛП 22 в количестве 2%, 1%, 0,5%, 0,1% соответственно; 2, 4, 6, 7-составы с добавкой РЛП №23 в количестве 2%, 1%, 0,5%, 0,1% соответственно; 9 – контрольный состав

Увеличение прочности при отрыве и сдвиге составов, модифицированных полимерными порошками, можно объяснить следующими причинами. Очевидно, что растворы с добавками в момент контактирования с подложкой обладают более высокой подвижностью и способностью растекаться по поверхности твердого тела с течением времени, заполняя при этом все ее неровности. Модифицированный раствор, оставаясь долгое время (до 30 мин.) жизнеспособным на пористой подложке (кирпич, бетон и т. п.) в отличие от рядового обладает более высокой смачивающей способностью по отношению к поверхности склеиваемых материалов. Это связано тем, что во внешнем набухшем слое полимера наблюдается частичный выход макромолекул в приповерхностную зону набухшего полимера. Свободные концы таких макромолекул зацепляются за неровности подложки и тем самым повышают общий адгезионный контакт, что в итоге приводит к общему повышению прочности сцепления [41, 133, 136].

Дополнительно увеличение прочности сцепления цементно-песчаных растворов имеющих водопоглощение близкое к нулю (плотные каменно-керамические и каменные отделочные плитки), низкую степень шероховатости (ПВХ, пенополистирол, металл, стекло) можно объяснить с позиции микрореологической теории адгезии.

В рядовом цементно-песчаном растворе, находящемся на подложке из выше перечисленных материалов основная вода используется для

проведении физико-химических процессов гидратации цемента. Другая часть воды активно испаряется в атмосферу.

Таким образом, после затвердевания раствора на границе подложке и отделочного материала наблюдается следующая картина. Цементные новообразования имеют не сплошной контакт с подложкой, а точечный. В этой связи работа адгезии представляется в следующем виде: $W_a = WN$, где W – средняя энергия единицы связи, определяющая адгезию; N – число таких связей в расчете на единицу площади адгезива и субстрата.

Как известно порошковые полимерные добавки, используемые в качестве модификаторов сухих смесей являются пленкообразующими полимерами (эферы целлюлозы, редиспергируемые порошки и др.). При затвердевании модифицированного цементно-песчаного раствора на подложке из ПВХ, пенополистирола и т.п. происходит формирование пленки из водного раствора. Эта пленка заполняет выемы микрошероховатой поверхности субстрата, увеличивая тем самым площадь фактического контакта, а следовательно, и число связей между адгезивом и субстратом, что приводит к росту адгезии и адгезионной прочности.

Повышение прочности сцепления цементных растворов модифицированных редиспергированными порошками, с подложками различной химической природы (пенополтстирол, сталь и т.п.) (табл. 4.3), поверхность которых обладает низкой степенью шероховатости и плохо смачивается водой обусловлено: адгезионными контактами длинных полимерных молекул, имеющими множество функционально-активных групп, расположенных вдоль цепи, а также действием поверхностно набухших частиц латекса в местах контакта с подложкой как адгезива (табл. 4.3).

На пористых основаниях механическое сцепление с модифицированным раствором также возрастает в большей степени, чем с рядовыми растворами (табл. 4.2, 4.3 и рис. 4.10, 4.11).

Т а б л и ц а 4.3

Прочность на отрыв от различных основ цементных растворов, модифицированных редиспергируемыми порошками. [41].

Редиспергируемый порошок – сополимер винилацетата с этиленом					
Температура стеклования полимера -7°C					
Содержание цемента 35%, плитка $5,0 \times 5,0$ см					
Выдерживание: 14 дней в нормальных условиях					
Проба	Редиспергируемый порошок	Дерево	ПВХ	Железо	Бетон
№	%	Н/мм ²	Н/мм ²	Н/мм ²	Н/мм ²
1	11,0	1,73	0,53	0,65	1,81
2	16,0	2,10	0,44	0,93	2,00
3	0	0	0	0,05	0,74

Механический эффект общего повышения прочности цементно-песчаного раствора в первую очередь связан с введением в хрупкую цементно-песчаную матрицу полимерного компонента с высокими вязко-эластическими свойствами способствует повышению трещиностойкости, снижению трещинообразования при усадке и повышению деформативности материала.

Строительные материалы (кирпич, ячеистый бетон, керамика и т.п.) отличаются повышенной открытой поверхностной пористостью. При наложении рядового раствора на пористые подложки происходит частичное проникновение смеси в открытые поры, т.к. раствор быстро обезвоживается (рис. 4.12, а).

Проникновение модифицированного раствора с высокой водоудерживающей способностью в поры подложки под действием нагрузок при укладке следующего слоя кирпича или блоков увеличивается не только в момент укладки изделия каменщиком, но и продолжается во времени под статической нагрузкой на период времени сохранения пластической жизнеспособности раствора (рис. 4.12, б).

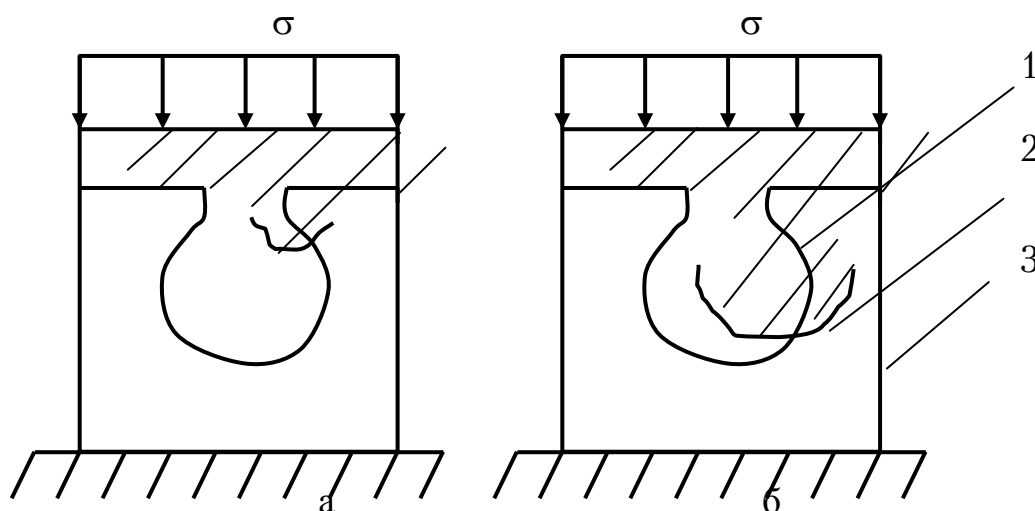


Рис. 4.12. Модели проникновения и сцепления рядового и модифицированного строительных растворов с пористой подложкой: 1 – цементно-песчаный раствор; 2 – воздух; 3 – подложка

Таким образом, дополнительное повышение сцепление подложки с цементно-песчаным растворами, модифицированными полимерными набухающими добавками, объясняется нагельным эффектом, что интегрально по всей поверхности контакта приводит к значительному повышению прочности при отрыве и срезе.

4.5. Определение прочности на растяжение при трехточечном изгибе цементно-песчаных балочек

Как известно, рядовые цементно-песчаные составы отличаются повышенной хрупкостью и трещинообразованием при приложении изгибающей нагрузки. С целью повышения вязкоупругих свойств цементно-песчаного затвердевшего раствора, образцы модифицировались порошковыми загустителями ПОЭ, МЦ, МЦ-с и релаксированными порошками РЛП №22, РЛП №23. Кинетика набора прочности при трехточечном изгибе исследовалась на цементно-песчаных образцах – балочках размером 40×40×160 мм по ГОСТ 310.4-81, как рядовых, так и модифицированных порошковыми полимерами. Составы изготавливались из раствора: цемент:песок=1:3. Водоцементное отношение составляло В/Ц=0,8.

Как видно из табл. 4.3 и рис. 4.13 добавки МЦ и МЦ-с при концентрации 1,0% (от сухих составляющих смеси) в растворных составах увеличивают прочность при изгибе на 15÷20 % по сравнению с рядовым раствором на 28 суток. Увеличение дозировки МЦ и более чем 1,0% приводит к снижению прочности цементно-песчаных составов.

В образцах, модифицированных полимерным загустителем ПОЭ, наблюдалось снижение прочности при всех дозировках ПОЭ (особенно при повышенных концентрациях 1,0÷2,0% (табл. 4.3 и рис. 4.14). Образцы с релаксированными порошками РЛП № 22 и РЛП № 23 давали увеличение прочности при изгибе на всем диапазоне концентраций порошкового латекса (табл. 4.3).

В табл. 4.3 представлена кинетика увеличения прочности при изгибе ранее выбранных составов 1, 2, 3, 4 (см. п. 4.2). Как видно, прочностные характеристики модифицированных составов не уступают рядовым, кроме состава 3. Введение в цементно-песчаный раствор порошкового латекса совместно с загустителем ПОЭ предотвращает снижение прочности материала (табл. 4.3, рис. 4.15 состав 3 и 4). Добавки РЛП № 22 и РЛП № 23 в составах 1, 2, 3, 4 с загустителем ПОЭ и МЦ повышают пластичность раствора, придают системе подвижность и однородность. В фрактограмах разрушения балочек составов 1, 2, 3, 4, отмечалось как снижение количества пор, так и уменьшения их размеров, по сравнению с рядовыми образцами. На рис. 4.13, 4.14, 4.15 представлена кинетика роста прочности, как рядовых цементно-песчаных образцов, так и образцов, модифицированных полимерными загустителями и релаксированными порошками.

Увеличение сопротивления разрушающей нагрузки при изгибе цементно-песчаных составов, модифицированных полимерами МЦ-с, МЦ и РЛП № 22, РЛП №23, можно объяснить влиянием следующих факторов.

Т а б л и ц а 4.3

Предел прочности при трехточечном изгибе
цементно-песчаных балочек

Содержание добавки, %	Вид добавки	Прочность на растяжение при изгибе, МПа		
		3 сутки	7 сутки	28 сутки
1	2	3	4	5
0	Б/Д	0,53	2,10	4,70
0,1	ПОЭ	0,60	1,80	4,10
0,5	ПОЭ	0,67	1,30	4,00
1,0	ПОЭ	0,70	1,20	3,24
2,0	ПОЭ	0,30	0,90	2,12
0,1	МЦ	0,30	3,30	4,87
0,5	МЦ	0,39	2,40	5,89
1,0	МЦ	0,70	1,80	6,00
2,0	МЦ	0,54	1,60	5,97
0,1	МЦ-с	0,26	3,00	4,65
0,5	МЦ-с	0,32	3,21	5,30
1,0	МЦ-с	0,63	2,95	5,68
2,0	МЦ-с	0,52	1,68	5,59
0,1	РЛП № 22	0,45	2,70	4,69
0,5	РЛП № 22	0,67	3,30	5,13
1,0	РЛП № 22	0,68	2,86	5,20
2,0	РЛП № 22	0,60	3,00	5,83
0,1	РЛП № 23	0,60	2,98	5,30
0,5	РЛП № 23	0,56	2,80	5,90
1,0	РЛП № 23	0,70	3,05	5,80
2,0	РЛП № 23	0,64	3,40	6,70
состав 1		0,76	2,8	6,34
состав 2		0,5	2,3	5,9
состав 3		0,65	1,52	4,2
состав 4		0,49	2,32	5,3

Как известно, изгиб наиболее чувствителен к поверхностным дефектам. Цементно-песчаная матрица без полимерных добавок отличается повышенной хрупкостью. Поэтому распространение начальных поверхностных микротрещин в композитах с хрупкой матрицей происходит при незначительных нагрузках. Введение в цементно-песчаный раствор полимерных релаксированных порошков способствует повышению трещиностойкости материала [17, 18, 20, 28]. В первую очередь это связано с тем, что в хрупкий каркас цементно-песчаной матрицы вводятся элементы с упруго-вязкими свойствами. Такими элементами представляются поверхностно набухшие частицы релаксированного порошка (рис. 4.6 п. 4.2). Смолистая пленочная поверхностная часть частиц представляется вязкой оболочкой, которая реологически эффективно взаимодействует с окружающими ее элементами цементно-песчаной матрицы. В свою очередь внутренняя часть частиц релаксированного латекса не подвергается набуханию и проявляет свойства упругого ядра. Интегрально полимерные частицы играют роль вязко упругих элементов структурного каркаса цементно-песчаного композита [125].

Кроме того, присутствие упруго-вязких элементов в хрупкой цементно-песчаной матрице приводит к повышению ее эластичности и трещиностойкости, что определяется уменьшением концентрации напряжений в прилегающих к микродефектам областях. При этом, вязко-упругие элементы выполняют роль “стопоров” трещин, тем самым, сдерживают накопление микротрещин и развитие магистральной трещины разрушения [89, 107, 125].

В свою очередь, полностью набухаемые полимерные добавки-загустители ПОЭ, МЦ при определенных концентрациях (табл. 4.3) приводят к снижению прочности при изгибе. Снижение прочности в данном случае связано с эффектом полного набухания загущающих полимерных порошков ПОЭ и МЦ. В отличие от релаксированных порошков РЛП №22 и РЛП №23 загущающие добавки в цементно-песчаном растворе образуют жидкие полимерные пленки и переходят в вязко-эластичное состояние.

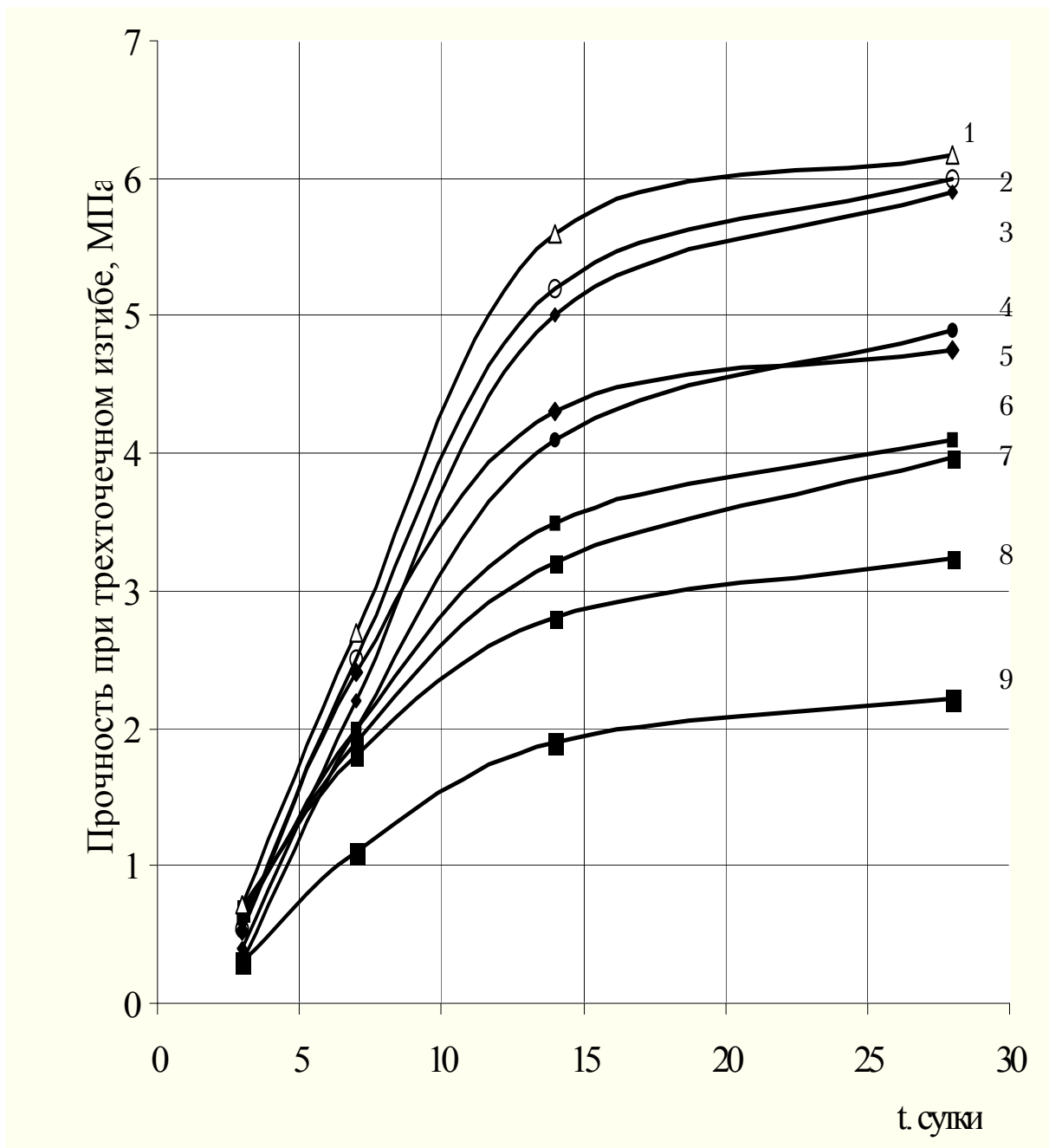


Рис. 4.13. Кинетика роста прочности при трехточечном изгибе цементно-песчаных образцов (балочек), модифицированных полимерными загустителями ПОЭ и МЦ:
 1, 2, 3, 4 – составы с добавкой МЦ в количестве 1%, 2%, 0,5%, 0,1% соответственно;
 5 – бездобавочный состав,
 6, 7, 8, 9 – составы с добавкой ПОЭ 0,1%, 0,5%, 1%, 2% соответственно

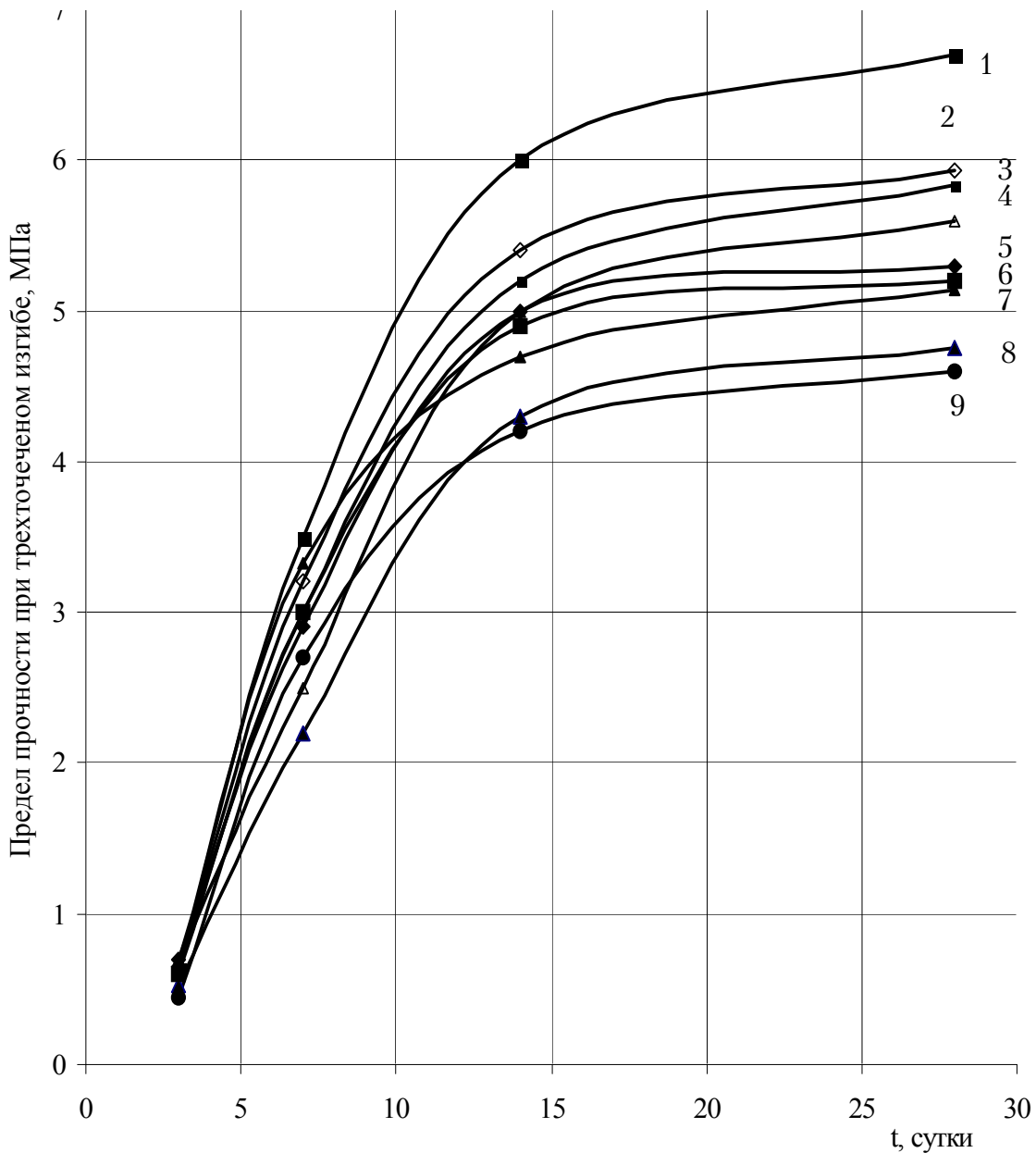


Рис. 4.14. Кинетика роста прочности при трехточечном изгибе цементно-песчаных образцов (балочек) модифицированных порошковыми латексами РЛП №22 и РЛП №23:
 1, 2, 4, 5 – составы с добавкой РЛП № 23 в количестве 2%, 0,5%, 1%, 0,1% соответственно; 3, 6, 7, 9 – составы с добавкой РЛП № 22 в количестве 2%, 1%, 0,5%, 0,1% соответственно; 8 – бездобавочный состав

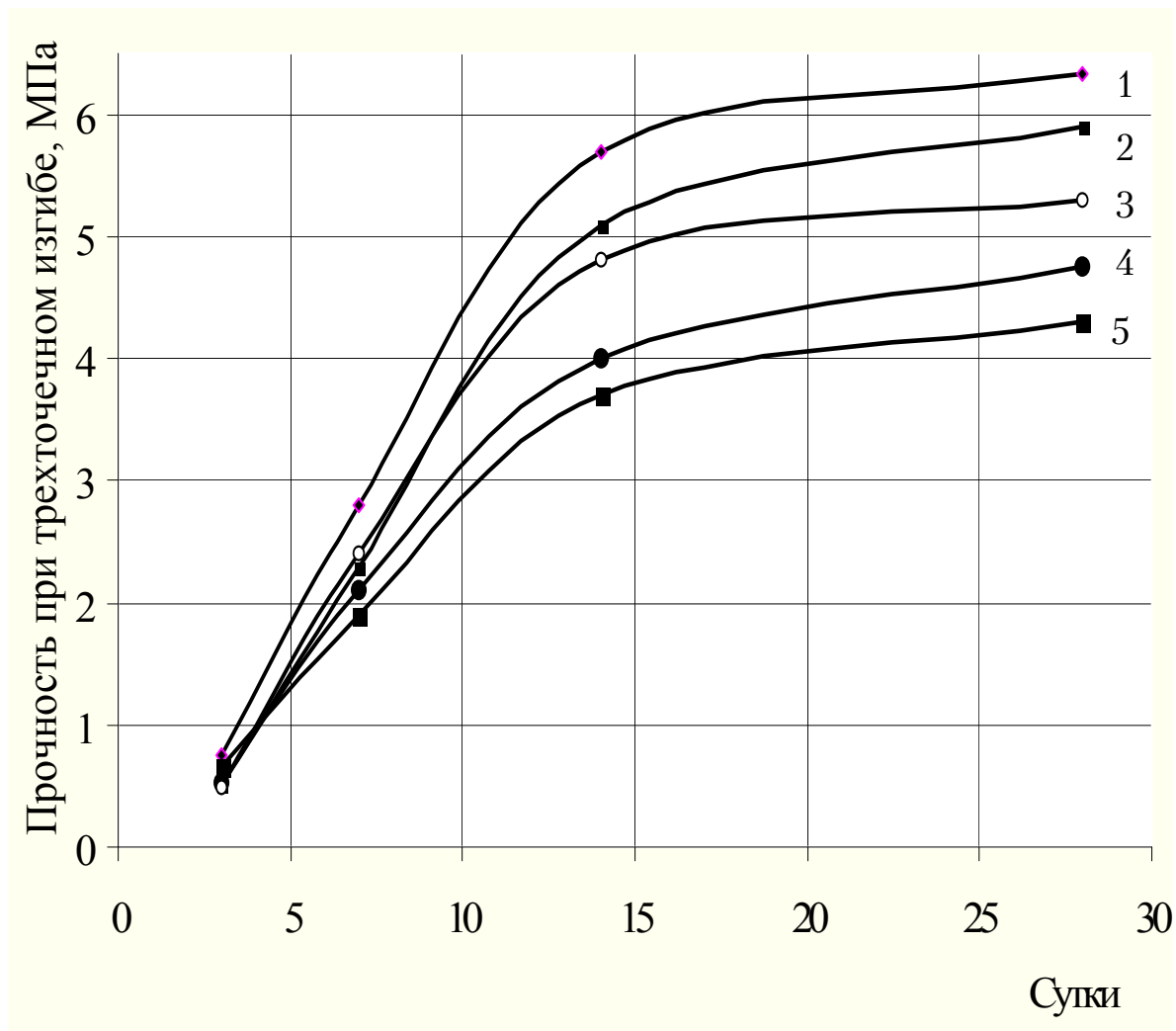


Рис. 4.15. Кинетика роста прочности цементно-песчаных образцов (балочек) с загущающими добавками и редиспергируемыми порошками (см. п. 4.2):
 1 – состав с добавкой (МЦ 0,5% + РЛП №23 1%);
 2 – состав с добавкой (МЦ 0,1% + РЛП №22 0,1%);
 3 – состав с добавкой (ПОЭ 0,1% + РЛП №22 1%);
 4 – бездобавочный состав; 5 – состав с добавкой (ПОЭ 0,5% + РЛП №23 1%)

Таким образом, набухшие частицы полимерного загустителя выполняют роль вязко-эластичных элементов в структуре цементно-песчаного композита, явно понижающих прочность. В свою очередь редиспергируемые латексные порошки являются упруго-вязкими элементами в структуре цементно-песчаного композита способными передавать приложенную нагрузку, и в целом повышают прочность материала.

4.6. Исследование водопоглощения модифицированных цементно-песчаных растворов

Водопоглощение пористых строительных материалов определяется в основном открытой пористостью. В этой связи проводились исследования по водопоглощению цементно-песчаных составов, как рядовых, так и модифицированных порошковыми полимерами. Водопоглощение определялось на опытных образцах с размерами 70,7×70,7×70,7 мм. Кубики изготавливались на растворе состава: цемент/песок=1/3, водоцементное отношение – В/Ц=0,8.

Цементно-песчаные составы с порошковыми полимерами загустителями (МГЭЦ, МЦ, МЦ-с, ПВС, ПОЭ) и редиспергируемым порошком (РЛП №22) исследовались на кинетику водопоглощения (рис. 4.16). Испытание проводилось по методике описанной в ГОСТ 5802-86 “Растворы строительные. Методы испытаний”. Водопоглощение рядового раствора составляло ~11,3% (рис. 8).

Начальная стадия водопоглощения модифицированных затвердевших цементно-песчаных растворов в значительной степени определяется видом полимерных добавок. Модификаторы МЦ, МЦ-с и МГЭЦ в ранние сроки до 1,0÷2,0 часов замедляют водопоглощение цементно-песчаных растворов. Вероятно, это объясняется процессами кальматирования открытых сквозных пор набухшими частицами полимера. При дальнейшем выдерживании образцы начинают интенсивно поглощать воду, их водопоглощение превышает контрольный состав к 5-ти суточному возрасту на 30÷45% (рис. 4.16). Это увеличение связано с повышенными гидрофильными свойствами полимерных эфиров целлюлозы и ПОЭ и свойством активно связывать воду [77...82, 146...149].

Затвердевшие цементно-песчаные растворы, модифицированные редиспергированными порошками, обладают на 40% пониженным водопоглощением в течение первых суток (рис. 4.16). Вероятно, что частицы порошкового латекса в начале активно набухают в цементно-песчаных составах и препятствуют проникновению воды в интервале до 24 часов. Дальнейшее выдерживание составов в воде (от 30 часов до 5 суток) приводит к повышенному водопоглощению. Это можно связать с переходом процесса набухания поверхностной части частиц латексного порошка в композите в процесс растворения, что способствует проникновению воды в открытые поры материала [17, 18, 28, 34, 36].

Исключительно низкое водопоглощение раствора с сильно замедленной ее кинетикой получено на составе с полной пористостью 45% и средней плотностью 1490 кг/м³ при использовании комплексной добавки ЭГЭЦ 0,3% + РЛП №29 3,0% (рис. 4.16). Положительное свойство латексов РЛП №22, РЛП №23 и особенно РЛП №29 в комплексе с эфирами

целлюлозы целесообразно использовать для снижения водопоглощения и повышения морозостойкости растворов до 75÷200 циклов. Используя эти полимеры в комплексе с гидрофобизирующими стеаратами металлов можно добиться замедления водопоглощения материала на длительные сроки до 20÷30 суток и повысить морозостойкость материала в несколько раз по сравнению с базовыми рядовыми составами.

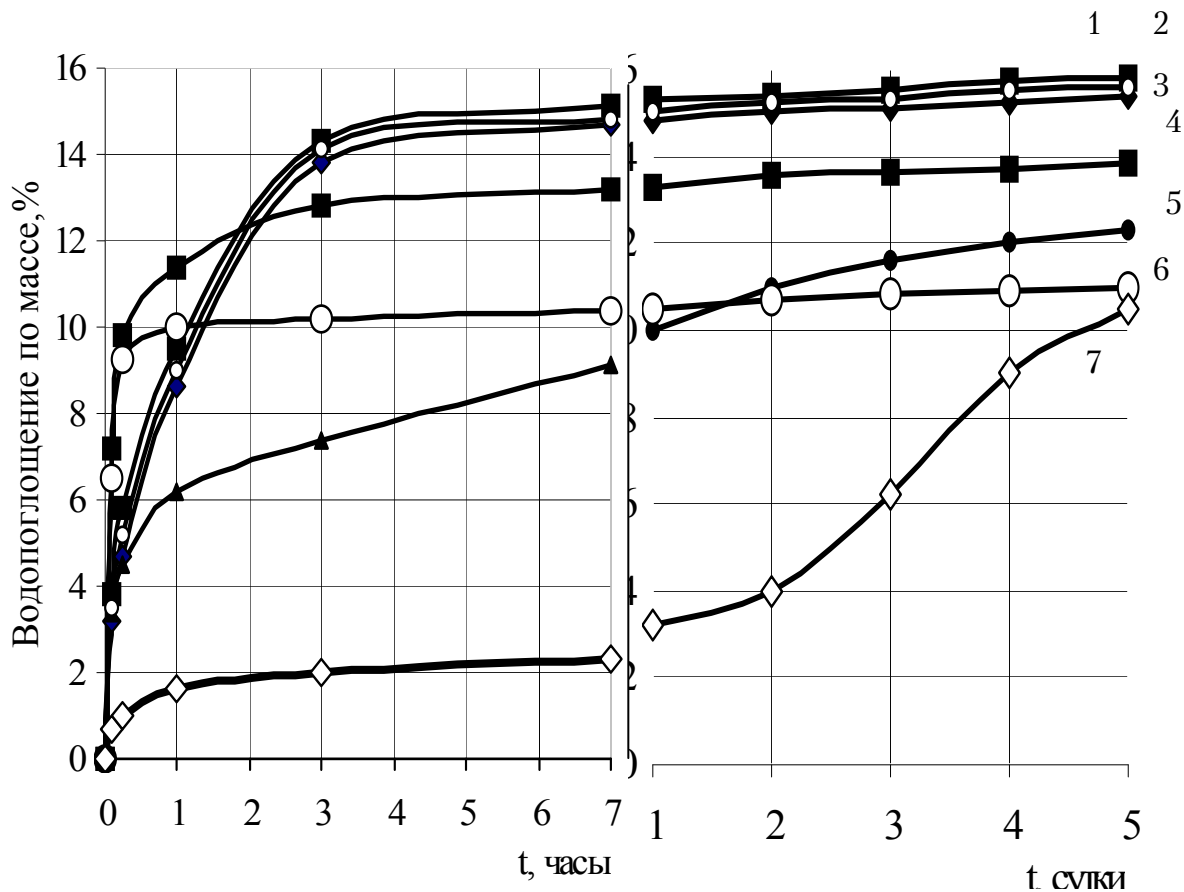


Рис. 4.16. Кинетика водопоглощения модифицированных цементно-песчаных составов в зависимости от вида добавок и их концентрации:

1 – МЦ 0,5%; 2 – МЦ-с 0,5%; 3 – МГЭЦ 0,5%; 4 – ПОЭ 0,5%; 5-РЛП №22 0,5%; 6 – контрольный состав; 7 –ЭГЭЦ 0,3%+РЛП №29 3,0%

Важно то, что в оптимальных составах доля пор, не заполняемых водой может достигать до 40÷45% от общего количества пор.

5. РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОТДЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

5.1. Разработка оптимальных составов сухих смесей

При составлении рецептур сухих строительных смесей, использовали литературные источники [3, 10, 40, 52, 53], учитывали функциональное назначение клеевых составов, условия твердения и эксплуатации, а также результаты исследования физико-механических показателей затвердевших цементно-песчаных композитов модифицированных порошковыми полимерами.

Клеевые растворы, на основе сухих смесей эксплуатирующиеся в водных и влажных условиях составляли с повышенным содержанием цемента. Растворы, эксплуатирующиеся в сухих условиях, составляли с использованием гидратной извести. В связи с тем, что минеральный клеевой состав для крепления системы внешней термоизоляции (рецептура 5) должен обладать высокой адгезией к минераловатым плитам, из пенополистирола, базальтового волокна, шлаковаты содержание редуцируемого порошка было принято повышенным.

По крупности заполнителей и наполнителей сухие строительные смеси согласно ГОСТ 7473-94 и ГОСТ 28013-98 подразделяются на бетонные и растворные. Для тонкослоечных технологий на рынке в последнее время появились смеси существенно отличающиеся от растворных смесей. С недавнего времени такие смеси стали определяться, как дисперсные смеси. Такие клеевые составы используют для работ в тонких слоях (0,5...6,0 мм) и каждому виду смесей соответствует определенная минимальная толщина рабочего слоя. Таким образом, смеси подразделяются на крупно – (2,0 мм), мелко – (1,0 мм) и тонкодисперсные – (0,5 мм). Для дисперсных смесей в виде наполнителя используется зернистый материал с наибольшей крупностью не превышающей $D_{\text{наиб}} < 0,63$ мм [1, 3, 25, 35, 43, 60]. На основе проделанных исследований разработаны рецептуры сухих строительных смесей, предназначенных для работ в тонких слоях при сухом и влажностном режиме эксплуатации. Добавки эфиров целлюлозы в рецептурах были заменены отечественными полимерами ПОЭ и МЦ-с (см. рецептуру 1,3), или же их количество было снижено и заменено ПОЭ (см. рецептуру 2,4).

Т а б л и ц а 5.1

Рецептура 1. Клей плиточный для облицовки бассейнов
на основе цемента

№ п/п	Наименование материалов	Количество, массовые части
1	Цемент марки 400/Д-0	40,0
2	Песок фракции (0,63÷1,25) мм	57,0
3	Порошковый полимерный загуститель – полиоксиэтилен	0,15
4	Редиспергируемый латексный порошок РЛП №22	3,0÷5,0
5	Вода водопроводная	24,0÷26,0

Т а б л и ц а 5.2.

Рецептура 2. Клей плиточный, эластичный
для влажных условий работы

№ п/п	Наименование материалов	Количество, массовые части
1	Цемент марки 400/Д-0	30,0
2	Песок фракции (0,315÷0,63) мм	67,6
3	Порошковый полимерный загуститель – метилцеллюлоза	0,10
4	Порошковый полимерный загуститель – полиоксиэтилен	0,10
5	Редиспергируемый латексный порошок РЛП №23	2,0÷3,0
6	Вода водопроводная	22,0÷25,0

Т а б л и ц а 5.3

Рецептура 3. Универсальный клей

№ п/п	Наименование материалов	Количество, массовые части
1	Цемент марки 400/Д-О	25,0
2	Песок фракции (0,315÷0,63) мм	74,6
3	Порошковый полимерный загуститель – метилцеллюлоза строительная	0,20
4	Порошковый полимерный загуститель – полиоксиэтилен	0,10
5	Редиспергируемый латексный порошок РЛП№ 29	2,0÷4,0
6	Вода водопроводная	25,0÷27,0

Т а б л и ц а 5.4

Рецептура 4. Универсальный клей с повышенной фиксацией.

№ п/п	Наименование материалов	Количество, массовые части
1	Цемент марки 400/Д-О	25,0
2	Песок фракции (0,315÷0,63) мм	74,6
3	Порошковый полимерный загуститель – метилгидроксиэтилцеллюлоза	0,30
4	Порошковый полимерный загуститель – полиоксиэтилен	0,10
5	Вода водопроводная	25,0÷27,0

Т а б л и ц а 5.5

Рецептура 5. Минеральный клеевой состав
для крепления системы внешней термоизоляции (СВТИ)

№ п/п	Наименование материалов	Количество, массовые части
1	Цемент марки 400/Д-О	32,0
2	Песок фракции (0,15÷0,6) мм	58,7
3	Порошковый полимерный загуститель – этил гидроксиэтиловый эфир целлюлозы	0,30
4	Редиспергируемый латексный порошок РЛП№ 29	3,0÷6,0
5	Известь гашеная Ca(OH) ₂	3,00
6	Вода водопроводная	25,0÷28,0

Были использованы следующие минеральные компоненты в рецептурах отделочных клеевых составов: минеральное вяжущее: ПЦ 400 Д-0, известь гашенная, сухой песок фракции 0,15÷1,25 мм. Как видно в представленных рецептурах порошковый загуститель ПОЭ используется с концентрацией не более 0,15%, превышение этой дозировки ведет к ухудшению технологических свойств раствора. В рецептуре 1, 2, 3 и 5 связующим наряду с цементом является релаксированный латекс. В рецептуре 4 цемент является единственным вяжущим, но количество порошковых загустителей ПОЭ и МГЭЦ достигает 0,4% от сухих составляющих смеси.

5.2. Сравнительная оценка физико-механических показателей клеевых составов

В табл. 5.6 представлены некоторые физико-механические показатели для плиточных растворов на основе сухих смесей, модифицированных порошковыми полимерами. 0 – требования к физико-механическим показателям для плиточных клеев; 1 – рецептура с комплексной добавкой ПОЭ+РЛП №22; 2 – ПОЭ+МЦ+РЛП №23; 3 – рецептура с МЦс+ПОЭ+РЛП №29; 4 – рецептура МГЭЦ+ПОЭ; 5 – рецептура с ЭГЭЦ+РЛП №29. Как видно из табл. 5.6 показатели разработанных составов отвечают эксплуатационным требованиям материала и существенно превосходят показатели базовых составов.

Т а б л и ц а 5.6

Физико-механические показатели для плиточных клеев.

Наименование показателя	Значение показателей для рецептур					
	0	1	2	3	4	5
Предел прочности при сжатии через 28 суток, МПа	-	17,5	14,2	15,3	14,1	16,5
Предел прочности клеевого соединения при осевом отрыве, МПа	0,60÷1,40	1,80	1,00	0,80	1,30	2,10
Предел прочности при сдвиге, МПа	1,50÷4,0	4,20	3,20	2,90	3,20	5,10
Предел прочности при изгибе, МПа	6,0÷7,50	6,10	6,20	6,40	5,80	7,10
Водопоглощение по массе $W_m, \%$	4,0÷6,0	4,90	5,80	5,60	4,10	5,30
Усадка	Отсутствие трещин в проектной толщине					

Рецептура 3 с использованием порошкового латекса РЛП №29 и отечественных загущающих добавок МЦ-с и ПОЭ мало чем отличается по физико-техническим показателем от рецептуры, в которой использовался эфир целлюлозы МЦ (Walocel 40000 FMC). С учетом применения отечественной МЦ-с это позволяет снизить стоимость полимерных добавок в среднем на (1200÷1500) руб/м³ растворной смеси. Использование добавки ПОЭ в сухих смесях также позволяет получить экономический эффект за счет снижения расхода МЦ (Walocel 40000 FP). Другие экономические эффекты также сохраняются при использовании разработанных составов: уменьшение расхода клеевых растворов при кладке штучных материалов или наклейке плиток в тонких растворных слоях и потерь растворных смесей от сползания с вертикальных поверхностей. Это определяет экономическую целесообразность модификации растворных смесей путем использования отечественных порошковых полимерных добавок.

5.3 Указания по применению сухой клеевой смеси

Описание материала. Разработанные сухие клеевые смеси (см. рецептуры 1, 2, 3, 4, 5) на основе цемента предназначены для укладки настенной и напольной керамической плитки на подложки из бетона, газобетона, на кирпичное основание, гипсокартон, известково-цементные и цементные штукатурки в сухих, влажных помещениях, а также при наружных работах и для облицовки керамической плиткой бассейнов. Состав №4 можно использовать в системах внешней теплоизоляции (СВТИ) зданий и сооружений вновь строящихся, а также реконструируемых и ремонтируемых и для устройства защитного покрытия с армирующей сеткой. Клеевой состав №4 может использоваться также для выравнивания бетонных, газобетонных, кирпичных, штукатурных и др. поверхностей для заделывания глубоких трещин, выбоин, неровностей и сквозных отверстий.

Расход материала и инструменты. Расход сухой смеси колеблется от 1,0 кг до 3,5 кг на 1 м² поверхности в зависимости от типа основы. Для работы рекомендуется использовать шпатель с насечкой 6,0×6,0×9,0 мм (ширина зубца шпателя, расстояние между зубцами, глубина зубцов). Для мозаичной плитки необходимо использовать шпатель с насечкой 6,0×6,0×4,0 мм. При нанесении состава №4 на подложку рекомендуется использовать плоский шпатель без насечки.

Температурный режим. Температура основы, раствора и плитки в процессе работы и при твердении в течение последующих 2-х дней должна быть не менее +5°C и не более +30°C.

Подготовка строительного основания. Строительное основание должно быть твердым, прочным очищено как механически, так и с

применением, при необходимости, специальных средств от остатков строительного раствора, поверхностных высолов основания, грибков, плесени, масла и т. д. Поврежденные старые штукатурки и лакокрасочные покрытия необходимо обязательно устранить. Поверхности, сильно впитывающие влагу, с большим содержанием песка и пыли, следует тщательно механически очистить. Если покрытие недостаточно прочное, его упрочняют слоем грунтовки глубокого проникновения.

Приготовление растворной смеси. В сухую строительную клеевую смесь добавить рекомендуемое количество чистой воды комнатной температуры. Время перемешивания электрической дрелью с насадкой до 1÷3 минут, при ручном перемешивании – 3÷5 мин. После этого растворной смеси дают отстояться в течение 10÷20 минут, затем раствор снова перемешивается в течение 1÷3 мин., После выполненных операций клеевой раствор готов к работе. Жизнеспособность клея на основе рецептуры №1 – 2,5 часа, рецептуры №2 – 3 часа, рецептуры №3 – 3, рецептуры №4 – 3,5 часа.

Порядок работы. Плитку не замачивать. Сухую и адсорбирующую поверхность следует увлажнить. Раствор наносится на строительное основание гладкой стороной шпателя, после чего размазывается по ней насеченной стороной. Плитка плотно укладывается на стену и небольшими поворотными движениями вдавливается в раствор. Клеевой раствор следует наносить на такую площадь, которую вы можете облицевать в течение 15÷20 минут, пока не истекло открытое время клея. Корректировать положение плитки возможно в течение 25÷30 минут, после ее укладки. Клеевая смесь при укладке не должна выступать более чем на половину толщины плитки.

5.4 Примерные технические условия на отделочный клеевой состав на основе сухой строительной смеси

Настоящие технические условия (ТУ) распространяются на клеевой состав, применяемый в системах внешней термоизоляции (СВТИ) зданий и сооружений вновь строящихся, а также реконструируемых и ремонтируемых, и для устройства защитного покрытия с армирующей сеткой.

Клеевой состав может использоваться также для выравнивания бетонных, газобетонных, кирпичных, штукатурных и др. поверхностей для заделывания глубоких трещин, выбоин, неровностей и сквозных отверстий.

Данная сухая строительная модифицированная смесь на основе цемента с применением функциональных полимерных порошковых добавок.

1. Технические требования

1.1. Клеевой состав должен соответствовать требованиям настоящих технических условий, технологического регламента и рецептуры, составленных и утвержденных в установленном порядке.

1.2. Материалы, применяемые для изготовления клеевого состава должны соответствовать требованиям стандартов или технических условий на эти материалы.

1.3. Воду для затворения сухой строительной смеси применяют по ГОСТ 23732.

1.4. Сыпучие исходные материалы дозируют по массе, жидкие (воду) дозируют по массе или объему.

1.5. Клеевой состав должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 5.7.

Т а б л и ц а 5.7

Технические характеристики	
Наименование показателя	Норма
1. Цвет	Серый
2. Подвижность растворной смеси, см	6÷7
3. Водоудерживающая способность, %, не менее	95
4. Жизнеспособность растворной смеси, час	3÷4
5. Средняя плотность затвердевшего раствора, кг/м ³	≥1480
6. Предел прочности при сжатии через 28 суток, не менее, МПа	6,5
7. Расслаиваемость растворной смеси, %	отсутствует
8. Водопоглощение % по массе	5

1.6. Маркировка

1.6.1. Сухую смесь следует маркировать на каждой упаковке.

Маркировка должна быть четко нанесена на упаковку несмываемой краской.

1.6.2. Маркировка должна содержать данные об упакованной продукции:

- наименование продукции;
- наименование страны производителя;
- наименование фирмы – изготовителя;
- область применения;
- основные потребительские свойства и характеристики;
- подготовка основы;
- приготовление растворной смеси;
- порядок работы; расход материала;
- температурный режим применения;
- техника безопасности;
- очистка рабочего инструмента;

- юридический адрес;
- масса, нетто;
- дата изготовления;
- срок годности.

1.7. Упаковка

1.7.1. Упаковка клеевого состава (сухая смесь) производится в пакеты из полиэтиленовой пленки по ГОСТ 10354 массой до 8 кг или бумажные мешки по ГОСТ 2226 массой 2,5 кг; 5,0 кг; 15кг; 20 кг; 25кг.

1.7.2. Отклонение массы (нетто) фасованной сухой смеси не должно быть при фасовке:

- до 5 кг \pm 50 г
- до 10 кг \pm 100 г
- до 25 кг \pm 200 г

2. Требования безопасности

2.1. Сухая строительная смесь – является пожаробезопасной, нетоксичной.

2.2. Все работы связанные с производством сухих смесей должны производиться в помещениях, оборудованных приточно-вытяжной вентиляцией, в соответствии со строительными нормами СНИП 2.04.05-91.

2.3. Все электрооборудование и транспортные средства должны быть заземлены для снятия статического напряжения.

2.4. Максимальная температура компонентов для смешения не должна превышать 50⁰ С.

2.5. Во время работы не рекомендуется, есть, пить, курить.

2.6. Для защиты органов дыхания рекомендуется использовать респиратор “Лепесток”. Глаза предохранять защитными очками.

2.7. После каждой смены требуется механическая влажная уборка от пыли.

2.8. При изготовлении и испытании клеевого состава следует работать в перчатках, т.к. смесь имеет щелочную реакцию с водой.

2.9. Контроль за состоянием воздушной среды – (запыленность) должны производиться согласно ГОСТ 17.2. 4.024, ГОСТ 17.2.3.02.

2.9.1. Отходы производства, полученные при уборке помещений, могут утилизироваться совместно с “бытовыми“, как строительный мусор.

3. Правила приемки

3.1. Приемка сухой смеси должна производиться контролером изготовителем.

3.2. Сухую клеевую смесь принимают партиями путем проведения приемосдаточного и периодического контроля. За партию сухой смеси принимают количество смеси одного номинального состава при неизменном качестве составляющих его материалов, приготовленных по

единой технологии. Объем партии устанавливают – не менее одной выработки смены, но не более суточной выработки.

3.3. При приемке каждой партии из сухой смеси отбирают не менее пяти точечных проб с разной глубины.

3.4. Точечные пробы после отбора объединяют в общую пробу, масса которой должна быть достаточной для определения всех контролируемых показателей качества.

3.5. Радиационную и санитарно-гигиеническую оценку материалов, применяемых для приготовления клеевого состава осуществляют по документам о качестве, выдаваемыми предприятиями – поставщиками этих материалов.

В случае отсутствия данных о содержании естественных радионуклидов изготовитель один раз в год, а также при каждой смене поставщика определяет удельную эффективную активность естественных радионуклидов $A_{эфф.}$ Материалов по ГОСТ 30108.

3.6. Клеевой состав должен содержать документ о качестве, который должен содержать следующие данные:

- наименование и адрес предприятия изготовителя;
- массу, нетто, кг;
- дату изготовления;
- температуру применения, $С^0$;
- объем воды, необходимый для приготовления растворной смеси, л/кг;
- срок хранения, мес.;
- обозначение настоящего стандарта;
- результаты проведения испытаний о соответствии клеевого состава требованиям Н. Т.Д.

3.7. Документ о качестве должен быть подписан должностным лицом предприятия – изготовителя, ответственным за технический контроль (ОТК).

3.8. Фракция сухой смеси, влажность высохшей штукатурки, подвижность растворной смеси, жизнеспособность растворной смеси, время высыхания, воздействие к воде и 2,5 % раствору щелочи определяют в каждой партии.

Нормируемые технологические показатели – средняя плотность, водоудерживающая способность, предел прочности при сжатии, контролируют в сроки по согласованию с потребителем, но не реже одного раза в 6 месяцев, а также при изменении качества исходных материалов, состава раствора и технологии его приготовления.

4. Методы контроля

4.1. Пробы сухой штукатурной смеси отбирают в соответствии с требованиями п. 5.4; 5.4.1. и 5.4.2. ГОСТ 58013 – 98.

4.2. Материалы для приготовления сухой штукатурной смеси испытывают в соответствии с требованиями стандартов и технических условий на эти материалы.

4.3. Цвет клеевого состава определяют при естественном рассеянном свете путем сравнения с утвержденным образцом. Сравнимые образцы должны находиться на расстоянии 30-50 см от глаз наблюдателя.

4.5. Подвижность растворной смеси, среднюю плотность затвердевшего раствора, водоудерживающую способность, морозостойкость определяют по ГОСТ 5802.

4.6. Предел прочности при одноосном сжатии определяют по ГОСТ 5802.

4.7. Жизнеспособность растворной смеси определяют путем смешивания 1 кг сухой смеси с $180 \div 200$ мл воды. Перемешивание ведут вручную или с помощью электромиксера до получения однородной массы не менее 5 минут, после чего раствору дают постоять 10–15 минут. Затем снова перемешивают и фиксируют промежуток времени от момента приготовления растворной смеси до момента, когда растворная смесь становится непригодной к употреблению (с усилием наносится и разглаживается на поверхности шпателем).

5. Транспортирование и хранение

5.1. Упакованные сухие штукатурные смеси транспортируют автомобильным, железнодорожным и другими видами транспорта в соответствии с правилами перевоза и крепления грузов, действующих на данном виде транспорта.

5.2. Хранят сухие смеси в крытых сухих помещениях. Мешки с сухой смесью должны храниться при температуре не ниже 5°C в условиях, обеспечивающих сохранность упаковки и предохранения от увлажнения.

6. Указания по применению клеевого состава

6.1. Для приготовления растворной смеси использовать только чистую воду. Соотношение, при смешивании: на 1 кг сухой клеевой смеси добавить $0,18 \div 0,22$ л воды комнатной температуры.

6.2. Смесь тщательно перемешать в течение 5 минут вручную или с помощью дрели с насадкой до однородной консистенции. Дать раствору постоять $10 \div 15$ минут и повторно перемешать. Готовый раствор можно применять в течение $3 \div 4$ часов при периодическом перемешивании.

6.3. При использовании клеевого состава для ВТИ на поверхность утеплителя из пенополистирола наносят слой клеевого состава толщиной $(2 \div 3)$ мм, в него утапливается сетка из стекловолокна или сетки-рабицы. Клей, проступивший через сетку, разравнивают металлическим шпателем. Затем наносят дополнительно $(4 \div 5)$ мм клеевого состава. Полотно сетки укладывается попарно в направлении сверху вниз с перекрытием соседних полотен на $(8 \div 10)$ см.

6.4. При использовании клеевого состава для выравнивания бетонных кирпичных, оштукатуренных поверхностей и заделывания отверстий основание под штукатурку должно быть сухим, твердым, очищенным от грязи, песка, пыли, масел, жиров, остатков масляных и вододисперсионных красок и не закрепленной штукатурки. Гладкие поверхности перед нанесением штукатурного покрытия сделать шероховатым путем нанесения насечки.

6.5. Рабочие инструменты моются водой сразу после употребления.

6.6. При выполнении работ следует использовать перчатки, избегать попадания смеси на кожу и в глаза, т. к. смесь содержит цемент, который имеет щелочную реакцию с водой.

6.7. При хранении и применении беречь от детей.

7. Гарантии изготовителя

7.1. Предприятие – изготовитель гарантирует соответствие сухого клеевого состава требованиям настоящих условий при соблюдении условий транспортирования, хранения и способа применения.

7.2. Гарантийный срок хранения 12 месяцев с даты изготовления.

8. Перечень документов, на которые даны ссылки в настоящих технических условиях представлены в табл. 5.8.

Т а б л и ц а 5.8

Перечень документов,
на которые даны ссылки в настоящих ТУ

Наименование нормативных документов	ГОСТ
1	2
СПКП. Строительство. Растворы строительные. Номенклатура показателей	ГОСТ 4.233-86
Мешки бумажные. Технические условия	ГОСТ 2226-88
Растворы строительные. Методы испытаний	ГОСТ 5802-86
Песок для строительных работ. Метод испытаний	ГОСТ 8735-88
Известь строительная. Технические условия.	ГОСТ 9179-77
Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия	ГОСТ 10178-85
Вода для бетонов и растворов. Технические требования	ГОСТ 23732-79
Цемент для строительных растворов. Технические условия	ГОСТ 25328-82
Материалы и изделия строительные. Определение удельной активности естественных радионуклидов.	ГОСТ 30108-94
Основания зданий и сооружений	СНиП 2.02.01-83
Каталоги систем теплоизоляции “Бауколор А2” и “Бауколор В1	
Системы “Бауколор А2” и “Бауколор В1” ” для наружной теплоизоляции фасадов зданий. Альбомы технических решений для массового применения. 2001 г.	Шифр БК ТСФ 2001
Пленка полиэтиленовая. Технические условия.	ГОСТ 10354-82
Известь гидратная порошкообразная без добавок, для раскисления почв	ТУ 5744-003-21061342-2000

Окончание табл. 5.8

1	2
Известь техническая	ТУ 5744-004-00235847-96
Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей	ГОСТ 9.403
Материалы лакокрасочные. Методы определения времени и степени высыхания	ГОСТ 19007
ССБТ. Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие.	ГОСТ 12.4.0.41
ССБТ, Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны	ГОСТ 12.4.007
ССБТ. Средства защиты рабочих. Общие технические требования и классификация	ГОСТ 12.4.011
ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования	ГОСТ 12.4.021

5.5. Технологический процесс производства сухой смеси

Таблица 5.9

Технологический процесс производства сухой смеси
для системы внешней термоизоляции (СВТИ)

Наименование операций	Наименование компонентов	Режимы рабочего оборудования: $V_{вр.}$ (об/мин), Т (время) мин,	Оборудование	Примечание
1	2	3	4	5
1. Подготовка сырья				
<u>1.1. Заготовительная</u> Подать песок поступающий с карьера к сушильным агрегатам	Песок	-	Электрокар, ленточный конвейер	-
<u>1.2. Термическая</u> Песок подвергнуть тепловой обработке в сушильных агрегатах.	-	$V_{вр.}=100$ об/мин; песок подвергают термической обработке до влажности 0,5%	Сушильный барабан	Рабочая температура в сушильном барабане 100 ± 10 °С
<u>1.3. Транспортная</u> Подать высушенный песок к месту рассева	Песок.	15 мин	Электрокар, ленточный конвейер	

Продолжение табл. 5.9

1	2	3	4	5
<u>1.4. Рассев</u> Рассеять песок по фракциям согласно рецептуре	Песок	Продолжительность просеивания должно быть такой, чтобы при контрольном, интенсивном ручном встряхивании сито в течение 1 мин, через него прошло не более 0,1% общей массы просеиваемой навески	Вибросито, набор сит	Песок к месту рассева должен поступать высушенный с влажностью не более 0,5%
<u>1.5. Транспортирование</u> Подать необходимые по рецептуре компоненты к месту взвешивания	Песок, гашеная известь, портландцемент ПЦ-400 Д-0, добавки: Rhoimat PAV 29, Vermocoll CCA 425	30 мин	Электрокар	-
<u>1.6. Взвешивание</u> Взвесить компоненты в количестве согласно рецептуре	Песок, гашеная известь, портландцемент ПЦ-400 Д-0, добавки: Rhoimat PAV 29, Vermocoll CCA 425	-	Весы напольные, весы настольные	Взвешивание добавок Rhoimat PAV 29 и Vermocol CCA 425 производится с погрешностью ± 2 гр
2. Приготовление предварительной сухой смеси				
<u>2.1 Загрузка.</u> 2.1.1. Загрузить рецептурное количество песка, цемента и гашеной извести в диссольвер	Песок, гашеная известь, портландцемент ПЦ-400 Д-0.	10 мин	Смеситель принудительного действия. Диссольвер	-

Продолжение табл. 5.9

1	2	3	4	5
2.1.2. Включить дисольвер, установить минимальные обороты вращения	-	100÷150 об/мин	Смеситель принудительного действия. Дисольвер	Температура при перемешивании смеси не должна превышать 40°C
<u>2.2.</u> <u>Перемешивание.</u> 2.2.1. Перемешать сухие компоненты до однородной массы.	-	15÷20 мин	Смеситель принудительного действия. Дисольвер	-
2.2.2. Выключить смеситель	-	-	Смеситель принудительного действия. Дисольвер	-
2.2.3. Произвести контроль однородности полученной предварительной сухой смеси.	-	5 мин.	-	Контроль полученной массы производится визуально, смесь должна быть, однородной без комков и инородных веществ
3. Приготовление клеевой сухой строительной смеси				
<u>2.1 Загрузка.</u> 2.1.1. Загрузить рецептурное количество добавок Rhoimat PAV 29 Vermocoll CCA 425 в дисольвер, полученную сухую смесь из песка, цемента и гашеной извести	Rhoimat PAV 29 Vermocoll CCA 425.	10 мин	-	-

Продолжение табл. 5.9

1	2	3	4	5
2.1.2. Включить дисольвер, установить минимальные обороты вращения	-	100÷150 об/мин	Смеситель принудительного действия. Диссольвер	Температура при перемешивании смеси не должна превышать 40°С
<u>2.2. Перемешивание</u> 2.2.1. Перемешать компоненты до однородной массы.	-	20÷30 мин	Смеситель принудительного действия. Диссольвер	-
2.2.2. Выключить смеситель.	-	-	Смеситель принудительного действия Диссольвер.	-
2.2.3. Произвести контроль однородности полученной клеевой сухой смеси	-	5 мин	-	Контроль полученной массы производится визуально, смесь должна быть, однородной без комков и инородных веществ
2.2.4. Выгрузить готовую клеевую сухую смесь в накопительный бункер	-	15 мин	-	Накопительный бункер предварительно перед загрузкой устанавливаются на электрокар

Окончание табл. 5.9

1	2	3	4	5
2.2.5. Транспортирование. Подать накопительный бункер с сухой смесью к месту расфасовки и взвешивания	-	10 мин	Тележка	-
2.2.6. Взвешивание. Расфасовать и взвесить смесь в бумажные мешки	Сухая смесь, мешки	-	Весы напольные	Каждый мешок наполнить смесью до $50 \pm 0,1$ кг
2.2.7. Отобрать пробу в количестве 3,0 кг для анализа клеевой сухой смеси на соответствие требованиям ГОСТ в химическую лабораторию				

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования и разработки композиционных материалов в настоящее время базируются на стыке фундаментальных наук, таких как физика, химия, механика и выделяются в самостоятельный раздел общего материаловедения. Данный факт, в свою очередь, сопровождается появлением большого количества литературы экспериментального и теоретического характера.

В настоящей работе сделана попытка изучить закономерности влияния порошковых полимеров на реологические и технологические свойства цементных паст и цементно-песчаных растворов на основе сухих смесей. Исследовать комплекс физико-механических показателей цементно-песчаного камня с модифицирующими добавками.

В результате теоретически-экспериментальных исследований установлено что наибольшее влияние на свойства растворов оказывают малые добавки порошковых полимеров, обладающие высокой вязкостью в водных растворах, имеющие разветвленную молекулярную структуру, способные максимально растворяться в цементно-песчаном растворе за технологический промежуток времени. Использование комплексных порошковых полимерных добавок, состоящих из полимерного порошкового загустителя и релаксанта латексного порошка, позволяет эффективно управлять не только технологическими характеристиками свежеприготовленных растворов, но и физико-механическими свойствами затвердевших строительных растворов на основе сухих смесей. Комбинация этих полимеров особенно эффективна для клеевых составов, ремонтных композиций, шпаклевок.

Разработаны технические условия и технологический процесс изготовления клеевых растворов на основе сухих строительных смесей, модифицированные комплексными порошковыми полимерными добавками на основе полиоксиэтилена, эфиров целлюлозы, включая отечественные, и релаксантов латексных порошков с высокими технологическими и эксплуатационными показателями, которые соответствуют регламентируемым физико-механическим показателям для современных отделочных растворов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бобрышев, А.А. Отделочные клеевые растворы на основе сухих смесей с использованием комплексных порошковых полимерных добавок: дис... на соиск. учен. степ. к.т.н. [Текст] / А. А. Бобрышев. – Пенза, 2003. – 204 с.
2. Безбородов, В.А. Сухие смеси в современном строительстве [Текст] / В.А. Безбородов, В.И. Белан, П.И. Мешков и др.; под ред. В.И. Белана. – Новосибирск: НГАСУ, 1998. – 94 с.
3. Мешков, В.И. Способы оптимизации составов сухих строительных смесей [Текст] / В.И. Мешков, В.А. Мокин // Строительные материалы. 2000. – №5. С.12-17.
4. Песцов, В.И. Современное состояние и перспективы развития производства сухих строительных смесей в России [Текст] / В.И. Песцов, Э.Л. Большаков // Строительные материалы, 1999. – №3. С. 3–6.
5. Казарновский, З.И. Сухие смеси важный фактор повышения эффективности и культуры строительства [Текст] / З.И. Казарновский // Строительные материалы, 2000. – №5.– С. 34–36.
6. Белан, В.И. Применение сухих смесей в строительстве на территории Новосибирской области [Текст] / В.И. Белан, Е.Г. Нерадовский, В.А. Безбородов // Ресурсо-энергосберегающие технологии в производстве строительных материалов. Ч.1. Новосибирск. 1997. – С. 31-33.
7. Северинова, Г.В. Сухие гипсовые отделочные смеси в строительстве [Текст] / Г.В. Северинова // Строительные материалы, 2000. – №5.– С. 6–7.
8. Информационный проспект фирмы «Сартексим». Сухие строительные смеси [Текст]. – 2000. – 45 с.
9. Лебедев, А.О. Новый высокоэффективный ремонтный материал БАРС [Текст] / А.О. Лебедев, И.Л. Сиденко, Т.В. Букреева, Г.Н. Козлов // Строительные материалы, 2000. – №5.– С. 40 –42.
10. Никифоров, Ю.В. Сухие строительные смеси, их производство и применение [Текст] / Ю.В. Никифоров // Цемент и его применение, 1999. – №5.– С. 31–33.
11. Меркурьев, М.В. Сухие строительные смеси европейского качества производятся в Санкт-Петербурге [Текст] / М.В. Меркурьев // Строительные материалы. – 1999. – №3. – С. 30–34.
12. Лепешенкова, Г.Г. Сухие цементные ремонтно-строительные смеси серии Етасо [Текст] / Г.Г. Лепешенкова // Строительные материалы. – 2000. – №5.– С. 41– 44.
13. Григорьев, А.Б. Санкт-Петербургские производители сухих смесей объединяются [Текст] / А.Б. Григорьев // Строительные материалы. – 2000. – №5. – С. 18–20.

14. Проспект фирмы «Akzo Nobel». Реагенты Vermocoll для латексных красок [Текст]. – 35 с. ил.

15. Проспект фирмы «Akzo Nobel». Общие методы анализа эфира целлюлозы (этилгидроксиэтил целлюлозы) используемого для красок и строительных смесей [Текст]. – 28 с. ил.

16. Проспект фирмы «Wacker». Дисперсионные порошки Виннапас для строительной промышленности [Текст]. – 27 с. ил.

17. Информационный проспект фирмы «Rhodia» [Текст]. – 32 с. ил.

18. Цюрбригген, Р. Дисперсионные полимерные порошки особенности поведения в сухих строительных смесях [Текст] / Р. Цюрбригген, П. Дильгер, фирма «Elotex» // Строительные материалы. – 1999. – №3. – С. 10–15.

19. Проспект фирмы «DOW Chemical». Эфиры целлюлозы Metocel [Текст]. – 33 с. ил.

20. Информационный проспект порошковых диспергируемых полимеров «DLP» [Текст]. – 26 с. ил.

21. Рекламный проспект отделения «Aqualon». Гидроксиэтилцеллюлоза. Физические и химические свойства [Текст]. – 35 с. ил.

22. Информационный проспект отделения «Aqualon». Продукты Аквалон для строительных материалов [Текст]. – 20 с. ил.

23. Рекламный проспект отделения «Aqualon». Основная программа - Аквалон водорастворимые полимеры и специальные продукты [Текст]. – 37 с. ил.

24. Досков, К. Сухие смеси, содержащие алюминаткальциевые цементы [Текст] / К. Досков, Т. Биер, К. Вормейер // Строительные материалы. 1999. – №3. – С. 69.

25. Корнеев, В.И. Сухие строительные смеси на основе портландцемента [Текст] / В.И. Корнеев, Л.А. Крашенинникова // Цемент и его применение 1999. – №6. – С. 2731.

26. Викторович, А.М. Продукция DOW «Chemical» для индустрии строительных материалов [Текст] / А.М. Викторович. // Строительные материалы. 2000. – №5. – С. 1016.

27. Бийтц, Р. Химические добавки для улучшения качества строительных материалов [Текст] / Р. Бийтц, Х. Линденау // Строительные материалы. 1999. – №3. – С. 13–18.

28. Амиш, Ф. Использование редисперсионных порошков «Rhoimat» в производстве сухих смесей [Текст] / Ф. Амиш, Н. Рюиз // Строительные материалы, 2000. – №5. – С. 8–9.

29. Мирчи, С.А. Компания «Рон-Пуленк» производителям сухих строительных смесей [Текст] / С.А. Мирчи, И.Н. Полонская, // Строительные материалы. – 1999. – №3. – С. 40–45.

30. Проспект фирмы «Wolff Walsrode». Метилцеллюлоза для строительных систем [Текст]. – 20 с. ил.

31. Вернер, Ланге. Метилцеллюлоза «Walocel M» улучшает качество систем сухих строительных смесей [Текст] / Ланге Вернер // Строительные материалы. 1999. – №3. – С. 38–39.

32. Герман, Лутц. Минеральные штукатурки сухие строительные смеси, модифицированные дисперсными порошками: Материалы представленные Ваккер-Хеми ГмбХ [Текст] / Лутц Герман (Wacker Chemie) // Технологический центр строительной химии Бургхаузен. – 32 с. ил.

33. Герман, Лутц. Системы наружной теплоизоляции с сухими смесями [Текст] / Лутц Герман (Wacker Chemie) // Строительные материалы. 1999. – №3. – С. 36–39.

34. Добавки для производства сухих строительных смесей. Материалы представленные ЕвроХим-1. Управление специальных химикатов [Текст]. – 2001. – 31с. ил.

35. Большаков, Э.Л. Сухие смеси для отделочных работ [Текст] / Э.Л. Большаков // Строительные материалы. 1997. – №7. – С.8– 9.

36. Мешков, В.И. Реология модифицированных строительных растворов [Текст] / В.И. Мешков // Современные технологии сухих смесей в строительстве. 2000.– С. 54–60.

37. Урецкая, Е.А. Модифицированные сухие смеси «Полимикс» в современном строительстве / Е.А. Урецкая, Н.К. Жукова и др. // Строительные материалы, 2000. – №5 – С. 36–38.

38. Урецкая, Е.А. Преимущества полимерминеральных сухих смесей [Текст] / Е.А. Урецкая, Н.К. Жукова, З.И. Филипчик, Е.М. Плотникова, И.О. Конюшик // Современные конструктивно-технологические системы зданий и строительные материалы. Сборник трудов. Минск, 1997.– С. 71–78.

39. Харди, Г. Крепление плиток клеями, модифицированными редиспергируемыми порошками [Текст] / Г. Харди // Современные технологии сухих смесей в строительстве. – 2000.– С. 70 –77.

40. Шульце, И. Проспект фирмы «Wacker». Редиспергируемые порошки в цементных смесях Ваккер-Хеми, завод Бургхаузен [Текст] / И. Шульце. – 2001. 28 с.

41. Дугуев, С.В. Механохимическая активация в производстве сухих строительных смесей [Текст] / С.В. Дугуев, В.Б. Иванова // Строительные материалы. 2000. – №5.– С. 28-29.

42. Кокин, А.Д. Отделочные работы в строительстве. Справочник строителя [Текст] / А.Д. Кокин, В.Е. Байер // М.: Стройиздат, 1987. – 656 с.

43. Конецко, А. Информационный проспект. Строительные сухие смеси преимущество во всем [Текст] / А. Конецко. – 2001. 34 с.

44. Коровников, Б.Д. Строительные материалы [Текст] / Б.Д. Коровников. – М.: Высшая школа, 1974. – 367 с.
45. Большаков, Э.Л. Сухие смеси с повышенной водонепроницаемостью [Текст] / Э.Л. Большаков // Строительные материалы, 1998. – №11. – С. 23–29.
46. Большаков, Э.Л. Сухие смеси для гидроизоляционных работ [Текст] / Э.Л. Большаков // Строительные материалы. 1999. – №3 – С. 28–34.
47. Демьянова, В.С. Сухие строительные смеси, модифицированные химическими добавками [Текст] / В.С. Демьянова, Н.М. Дубошина // Известия высших учебных заведений. Строительство. 1998. – №4–5. – С. 69–72.
48. Мипов, С.В. Сухие смеси для комплексных систем ОАО СП «ТИ-ГИ Кнауф» новое производство / С.В. Мипов // Строительные материалы, 1997. – №4. – С. 18–19.
49. Урецкая, Е.А. Ремонт и восстановление строительных конструкций полимерминеральными составами [Текст] / Е.А. Урецкая, Н.К. Жукова, Е.М. Плотникова // Белорусский строительный рынок, 2000. – №8. – С. 8–13.
50. Онищенко, А.Г. Отделочные работы в строительстве [Текст] / А.Г. Онищенко // М.: Высшая школа, 1989. – 134 с.
51. Завражин, Н.Н. Производство отделочных работ в строительстве. Зарубежный опыт [Текст] / Н.Н. Завражин, Г.В. Северинова, Ю.Е. Громов. – М.: Стройиздат, 1987. – 310 с.
52. Большаков, Э.Л. Систематизация сухих строительных смесей [Текст] / Э.Л. Большаков, Т.Е. Тюрина. – Mix Build, 2001. – №11 – С. 7–14.
53. Демьянова, В.С. Эффективные сухие строительные смеси на основе местных материалов [Текст] / В.С. Демьянова, В.И. Калашников [и др.] – М.: Изд-во АСВ, 2001. – 209 с.
54. Мингульский В.Г. Строительные материалы [Текст] / В.Г. Мингульский, Г.Н. Горчаков, В.В. Козлов и др. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 1996, – 488 с.
55. Методы испытания для плиточного цемента «Европейский стандарт. Немецкий стандарт» [Текст]. – 2000. – 5 с.
56. Пустовгар, А.П. Сухие смеси. Проблемы гармонизации нормативной документации России с европейскими нормами и унификации методов испытаний и технических требований [Текст] / А.П. Пустовгар // Mix Build. 2001. № 11 – С. 26–29.
57. Рунова, Р.Ф. Особенности применения минеральных вяжущих в сухих строительных смесях [Текст] / Р.Ф. Рунова, Ю.Л. Носовский // Современные технологии сухих смесей в строительстве, 2000. – С. 16–22.
58. Технические характеристики продуктов тонкой химии ЗАО «Полицел» [Текст]. – 18 с.

59. Хребтов, Б.М. Высококачественные материалы для сухих строительных смесей [Текст] / Б.М. Хребтов, П.А. Кашин, И.В. Генцлер // Строительные материалы. – 2000. – №5. – С. 4–5.
60. Энциклопедия полимеров. Т. 2. – М.: Химия, 1974. – 427 с.
61. Катаева, В.М. Справочник по пластическим массам [Текст] / В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина // Том первый. – М.: Химия, 1975. – 241 с.
62. Катаева, В.М. Справочник по пластическим массам / В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина // Том второй. – М.: Химия, 1975 – 517 с.
63. Коршак, В.В. Технология пластических масс [Текст] / В.В. Коршак. – М.: Химия, 1972. – 248 с.
64. Берлин, А.А. Высокомолекулярные соединения [Текст] / А.А. Берлин, Г.Л. Попова, Т.А. Макарова. – М.: Химия, 1959. Т. 1. – 962 с.
65. Брацыхин, Е.А. Технология пластических масс [Текст] / Е.А. Брацыхин, Э.С. Шульгина. – М.: Химия, 1982. – 146 с.
66. Перельман, В.И. Краткий справочник химика [Текст] / В.И. Перельман. – М.: Химия, 1964. – 210 с.
67. Де Жен, П. Идеи скейлинга в физике полимеров [Текст] / П. Де Жен. – М.: Мир, 1982. – 368с.
68. Дехант, И.И. Инфрокрасная спектроскопия полимеров: пер. с нем [Текст] / И.И. Дехант [и др.]. – М.: Химия, 1976 – 470 с.
69. Мартынов, А.М. Рентгенография полимеров [Текст] / А.М. Мартынов, К.А. Вылегжанина. – М.: Химия, 1972. – 93 с.
70. Повх, И.Л. Связь между молекулярным строением растворов полиэтиленоксидов и эффектом снижения гидродинамического сопротивления [Текст] / И.Л. Повх и др. // Инженерно-физический журнал, Октябрь 1979. – Том 37. – №4. – С. 581–588.
71. Вознесенский, В.А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях. – 2-е изд., перераб. и доп. / В.А. Вознесенский. – М.: Финансы и статистика, 1981. – 263 с.
72. Румшицкий, Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента [Текст] / Румшицкий Л.З. – М., Наука, 1971. – 192 с.
73. Леонтьев, Н.Л. Техника статистических вычислений [Текст] / Н.Л. Леонтьев. – М.: Лесная промышленность, 1966.– 250 с.
74. Шенк, Х. Теория инженерного эксперимента [Текст] / Х. Шенк. – М.: Мир, 1972. – 381 с.
75. Балезин, С.А. Практикум по физической и коллоидной химии [Текст] / С.А. Балезин. – М.: Просвещение, 1980. – 271 с.
76. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия [Текст] / А.И. Болдырев. – М.: Высшая школа, 1978. – 407 с.

77. Тюрина, Т.Е. Сертификация и нормативная база сухих строительных смесей [Текст] / Т.Е. Тюрина. // Строительные материалы. 1999. – №3. – С. 20–26.
78. Лукьянов, А.Б. Физическая и коллоидная химия [Текст] / А.Б. Лукьянов. – М.: Химия, 1980. – 223 с.
79. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты [Текст] / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг. – М.: Химия, 1979, 439 с.
80. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы [Текст] / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
81. Андреева, А.Б. Пластифицирующие и гидрофобизирующие добавки в бетон и растворах [Текст] / А.Б. Андреева. – М.: Высшая школа, 1988. – 55 с.
82. Адомсон, А. Физическая химия поверхностей [Текст] / А. Адомсон. – М.: Мир, 1979. – 367 с.
83. Абрамзон, А.А. Физико-химические свойства оксиэтильных неионогенных поверхностно-активных веществ [Текст] / А.А. Абрамзон // Журнал прикладной химии, 1995. – Т. 68. – Вып. 12. – С. 2023–2029.
84. Айвазов, В.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции [Текст] / В.В. Айвазов. – М.: Высшая школа, 1973. – 208 с.
85. Бибик, Е.Е. Реология дисперсных систем [Текст] / Е.Е. Бибик. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. – 171 с.
86. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны [Текст] / В.Г. Батраков. – М.: Стройиздат, 1990. – 395 с.
87. Бобрышев, А.А. Модельная оценка цементно-песчаных растворов на основе сухих смесей модифицированных порошковым загустителем полиоксиэтилен [Текст] / А.А. Бобрышев // Актуальные вопросы строительства 1. – Саранск: Изд-во Мордовского университета, 2002. – Стр.27–31.
88. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества. 4-е изд., перераб. и доп. [Текст] / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1986. – 464с.
89. Верховланцев, В. Малые добавки. Теория и практика. [Текст] / В. Верховланцев // Лакокрасочные материалы, 1998. – №6. – С. 11–13.
90. Глекель, Ф.Л. Зависимость эффекта действия пластификаторов цементных дисперсий от природы гидратирующихся фаз [Текст] / Ф.Л. Глекель, Р.З. Копп и др. // ЖПХ, 1989. – №5. – С. 1026–1028.
91. Гурари, М.Л. Исследование кинетики растворения ПОЭ в воде [Текст] / М.Л. Гурари, Ю.Ф. Иванюта и др. // Инженерно-физический журнал, Март 1977. – Том 32. – №3. – С 499–501.
92. Добавки в бетон. Справочное пособие под ред. Рамачандрана.– М., Стройиздат, 1988. – 571 с.

93. Черных, В.Ф. Реологические свойства цементно-песчаных смесей при повторном перемешивании [Текст] / В.Ф. Черных // Строительные материалы. 1989. – №3. С 24–26.

94. Шкловский, Б.И. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред [Текст] / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос // Успехи физических наук. – 1975. – Т. 117. – Вып. 3. – С. 401 – 435.

95. Федулов, А.А. Техничко-экономическое обоснование преимущества применения сухих строительных смесей [Текст] / А.А. Федулов // Строительные материалы. – 1999. – №3.– С. 26–31.

96. Волков, Н.В. Связь вязкостных свойств растворов простых эфиров целлюлозы с водоудерживающей способностью цементно-песчаных смесей на их основе [Текст] / Н.В. Волков, Л.И. Мясникова, И.А. Каталевская и др. // Пластические массы, 1999. – С. 22–27.

97. Буров, Ю.С. Технология строительных материалов и изделий [Текст] / Ю. С. Буров. – М.: Высшая школа, 1972. – 464 с.

98. Тейлор, Х.Ф. Химия цемента [Текст] / Х.Ф. Тейлор.; пер. с англ. А.Н. Бойкова, Т.В. Кузнецова. – М.: Мир, 1996. – 560 с.

99. Лукоянов, А.П. Особенности и преимущества сухих гипсовых штукатурных составов [Текст] / А.П. Лукоянов // Строительные материалы. 1999. – №3. С. 22–28.

100. Хигерович, М.И. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов [Текст] / М.И. Хигерович, В.Е. Байер – М.: Химия, 1980. – 320 с.

101. Оболдуев, А.Т. Влияние добавки полиоксиэтилена на свойства бетона [Текст] / А.Т. Оболдуев // Бетон и железобетон, 1975. – №5. – С. 20.

102. Потапов, Ю.Б. Полиэфирные полимербетоны [Текст] / Ю.Б. Потапов, В.И. Соломатов, А.Д. Корнеев. – Воронеж: ВГУ, 1993. – 171 с.

103. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон [Текст] / В.Б. Ратинов, Т.И Розенберг. – М.: Стройиздат, 1973. –207 с.

104. Демьянова, В.С. Высокоэффективные сухие смеси различного ассортимента и назначения [Текст] / В.С. Демьянова, В.И. Калашников, Н.М. Дубошина // Строительные материалы и изделия: Материалы 19 науч.-техн. конф. Пенза: ПГАСА, 1997. – С. 30–35.

105. Бенинг, Г. Ненасыщенные полиэфирсы. Строение и свойства [Текст] / Г. Бенинг; пер. с англ. М.: Мир, 1972. 115 с.

106. Коломацкий, А.С. Гидратация клинкерных материалов с полимерными добавками [Текст] / А.С. Коломацкий, С.В. Кучеев, С.А. Коломацкий // Строительные материалы. – 2000. – №9.– С. 12–16.

107. Естемесов, З.А. Влияние функциональных добавок на структурообразование системы цемент-вода [Текст] / З.А. Естемесов, Г.З. Шаяхметов // Цемент, 2000. – №1, – С.23–25.

108. Батраков, В.Г. Теория и перспективные направления развития работ в области модифицирования цементных систем [Текст] / В.Г. Батраков // Цемент и его применение. – М.: 1999. №11–12. – С. 14–19.
109. Бобрышев, А.Н. Природа оптимального наполнения композитов [Текст] / А.Н. Бобрышев // Утилизация отходов в производстве строительных материалов. – Пенза: ПДНТП, 1992. – С. 89–92.
110. Ефремов, И.Ф. Периодические коллоидные структуры [Текст] / И.Ф. Ефремов. – Л.: Химия, 1971. – 192 с.
111. Шейкин, А.Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня [Текст] / А.Е. Шейкин – М.: Стройиздат, 1974. – 191 с.
112. Бабков, В.В. Аспекты долговечности цементного камня [Текст] / В.В. Бабков, А.Ф. Полак, П.Г. Комохов // Цемент, 1988. – №3. – С.14–16.
113. Воячек, А.И. Оценка контактного взаимодействия отделочного раствора с основанием подложки [Текст] / А.И. Воячек, В.И. Калашников, В.С. Демьянова, В.И. Логанина // Промышленное и гражданское строительство. 1997. – №11. – С. 41-42.
114. Дерягин, Б.В. Адгезия твердых тел [Текст] / Б.В. Дерягин, Н.А. Кротова, В.П. Смилга. – М. Наука, 1973. – 279 с.
115. Демьянова, В.С. Оценка физико-механических свойств строительного раствора на основе сухих смесей [Текст] / В.С. Демьянова, Ю.И. Мирецкий, Г.Д. Фадеева // Жилищное строительство. 1997. – №11. – С. 11-12.
116. Хенней, Н. Химия твердого тела [Текст] / Н. Хенней. – М.: Мир, 1969. – 352 с.
117. Базарова, Ф.Ф. Клеи в производстве радиоэлектронной аппаратуры [Текст] / Ф.Ф. Базарова, Л.С. Колесова. – М.: Изд-во Энергия, 1975. – 109 с.
118. Баш, С.М. Действие пластификаторов в тампонажном растворе и их влияние на прочность контакта цементного камня [Текст] / С.М. Баш // Журнал прикладной химии. – №10. – 1990. – С 2237–2241.
119. Берлин, А.А. Основы адгезии полимеров. [Текст] / А.А. Берлин, В.Е. Басин. – М.: Химия, 1974. – 392 с.
120. Воробьев, В.А. Технология полимеров [Текст] / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. – М.: Высшая школа, 1980. – 303 с.
121. Кардашов, Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи [Текст] / Д.А. Кардашов, А.П. Петрова. – М.: Химия, 1983. – 256 с.
122. Москвитин Н.И. Склеивание полимеров [Текст] / Н.И. Москвитин. – М.: Лесная промышленность, 1968. – 304 с.
123. Рекламный проспект фирмы «Perstorp». Пластификаторы и суперпластификаторы. – 2001. – 45 с.
124. Зимон, А.Д. Адгезия пленок и покрытий [Текст] / А.Д. Зимон. – М.: Химия, 1997. – 351 с.
125. Зимон, А.Д. Адгезия жидкости и смачивание [Текст] / А.Д. Зимон. – М.: Химия, 1974. – 413 с.

126. Зубов, П.И. Структура и свойства полимерных покрытий [Текст] / П.И. Зубов, Л.А. Сухарева. – М.: Химия, 1982. – 256 с.

127. Воюцкий, С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых систем водными дисперсиями полимеров [Текст] / С.С. Воюцкий. – Л.: Химия, 1969. – 336 с.

128. Добролюбов, Г.Д. Прогнозирование долговечности бетона с добавками [Текст] / Г.Д. Добролюбов, В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1983. – 213 с.

129. Казарновский, З.И. Укрепление ограждающих конструкций, санация и гидроизоляция с применением сухих смесей [Текст] / З.И. Казарновский, Л.М. Омельченко, Г.Н. Савилова // Строительные материалы, 1999. – №3. – С. 24-26.

130. Табачник, Л.Б. Композиционные полимерные материалы [Текст] / Л.Б. Табачник // Пластические массы, 1992. – № 4. – С. 32–38.

131. Громов, Ю.С. Индустриальная отделка фасадов зданий [Текст] / Ю.С. Громов, В.П. Лежепков, Г.В. Северинова. – М.: Стройиздат, 1980. – 70 с.

132. Демьянова, В.С. Эффективные сухие строительные смеси на основе местных материалов [Текст] / В.С. Демьянова, В.И. Калашников, Н.М. Дубошина, В.М. Журавлев, В.И. Степанов. – М.: Изд-во АСВ, 1999. – С. 3-24.

133. Кокин А.Д., Байер В.Е. Отделочные работы в строительстве. Справочник строителя [Текст] / А.Д. Кокин, В.Е. Байер. – М.: Стройиздат, 1987. – 656 с.

134. Коган, Г.С. Индустриальная отделка зданий [Текст] / Г.С. Коган, Г.В. Северинова. – М.: Стройиздат, 1975. – 191 с.

135. Завражин, Н.Н. Производство отделочных работ в строительстве. Зарубежный опыт [Текст] / Н.Н. Завражин, Г.В. Северинова, Ю.Е. Громов. – М.: Стройиздат, 1987. – 310 с.

136. Бобрышев, А.А. Цементные композиции на основе сухих смесей с порошковыми полимерными модификаторами [Текст] / А.А. Бобрышев, Е.Г. Рылякин, А.В. Лахно // Materiály X mezinárodní vědecko – praktická conference «Věda a technologie: krok do budoucnosti – 2014». – Díl 31. Výstavba a architektura. Chemie a chemická technologie.: Praha. Publishing House «Education and Science». – 2014. – S. 48–50

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ И ПОЛИМЕРНЫХ ПОРОШКОВЫХ МОДИФИКАТОРОВ.....	5
1.1. Отечественные и зарубежные водорастворимые и водонабухаемые порошковые полимеры, их классы и основные свойства.....	5
1.2. Особенности модификации порошковыми полимерами сухих смесей.....	15
2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ	19
2.1. Характеристика минеральных вяжущих и наполнителей используемых в исследованиях	19
2.2. Характеристика полимерных модификаторов	19
2.2.1. Отечественные эфиры целлюлозы и другие порошковые полимеры	20
2.2.2. Зарубежные эфиры целлюлозы и релаксированные порошки.....	21
2.3. Обоснование выбора отечественных порошковых полимеров, для сухих строительных смесей.....	24
2.4. Методы оценки реологических и прочностных свойств, водоудерживающей способности и стабилизирующего действия в минерально-полимерных композициях	27
2.4.1. Исследование растворения и вязкости растворов порошковых полимеров	27
2.4.2 Исследование вязкости цементно-песчаных растворов	29
2.4.3. Методы оценки водоудерживающей способности и водоотдачи цементно-полимерных смесей	31
2.4.4 Исследование сохранения адгезионных свойств растворов во времени.....	32
2.5. Определение физико-механических показателей цементно-песчаных композитов	33

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛИЭФИРОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ И В МИНЕРАЛЬНЫХ СМЕСЯХ С ЦЕМЕНТНЫМ ВЯЖУЩИМ	37
3.1. Свойства порошковых полимеров, их растворимость и взаимодействие с растворителем.....	37
3.2. Влияние дозировки порошковых полимеров на вязкость водных растворов.....	41
3.3. Влияние дозировки полимеров на вязкость цементно-песчаного раствора.....	44
3.4. Теоретическая оценка реологического состояния цементно-песчаных композитных систем с добавкой ПОЭ, с использованием концепции топологической динамики	47
3.5. Исследование водоудерживающей способности цементно-песчаных растворов	53
3.6. Оценка водоудерживающей способности и сохранение жидкотекучести цементных суспензий, модифицированных порошковыми полимерами.....	57
3.7. Исследование водоудерживающих свойств полимеров седиментационным способом.....	60
3.8 Изучение изменения предела текучести цементных суспензий в зависимости от дозировки полимеров.....	64
3.9. Определение времени коркообразования цементно-песчаных растворов с полимерными модификаторами.....	66
3.10. Модельная оценка модифицированных цементно-песчаных растворов	68
4. ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОРОШКОВЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНО-ПЕСЧАНОГО КАМНЯ	74
4.1. Изучение влияния порошковых полимерных добавок на сроки схватывания цемента.....	74
4.2. Кинетика изменения прочности твердеющих цементно- песчаных растворов.....	75
4.3. Исследование влияния полимерных добавок на кинетику твердения цементно-песчаных растворов	79
4.4. Исследование прочности сцепления цементно-песчаного раствора.....	90
4.5. Определение прочности на растяжение при трехточечном изгибе цементно-песчаных балочек	96

4.6. Исследование водопоглощения модифицированных цементно-песчаных растворов.....	102
5. РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОТДЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ.....	104
5.1. Разработка оптимальных составов сухих смесей.....	104
5.2. Сравнительная оценка физико-механических показателей клеевых составов.....	107
5.3 Указания по применению сухой клеевой смеси.....	108
5.4 Примерные технические условия на отделочный клеевой состав на основе сухой строительной смеси.....	109
5.5. Технологический процесс производства сухой смеси.....	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	120
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	121

Научное издание

Бобрышев Александр Анатольевич
Калашников Владимир Иванович
Бобрышев Анатолий Николаевич
Шафигуллин Ленар Нургалеевич
Лахно Александр Викторович

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОРОШКОВЫМИ ПОЛИМЕРАМИ
ОТДЕЛОЧНЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ СУХИХ СМЕСЕЙ

Монография

В авторской редакции

Верстка Т.Ю. Симутина

Подписано в печать 27.10.14. Формат 60×84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл. печ. л.7,67. Уч.-изд. л.8,25. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.
Заказ № 361.

Издательство ПГУАС.
440028, г.Пенза, ул. Г. Титова, 28.