



УДК 691(075)

CEMENT-POLYMER BINDERS ЦЕМЕНТНО-ПОЛІМЕРНІ В'ЯЖУЧІ

Kovernschenko L.M./Коверніченко Л.М.

Ph.D., Associate Professor/к.т.н., доцент

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1369-6900>Kryvyi Rih National University, Kryvyi Rih, 11 Matusevicha Street
Криворізький національний університет, Кривий Ріг, вул. Матусевича 11

Анотація Полімери - це природні, але частіше синтетичні речовини. Серед цих в'язучих речовин зазвичай відзначають дивінілові та дивінілстирольні каучуки, полівінілацетат, полівінілхлорид, поліакрилати та поліметакрилат, кремнійорганічний кремній тощо, а також комбіновані полімери. З природних - натуральний каучук (латекс), бітум, смола та пеки, вуглеводи (декстрин, альгінова кислота), білки (казеїн) та ін. Вибір затверджувача - каталітичних реагентів - визначається типом та природою використовуваного полімеру. Полімерні речовини вводяться в змішувальний апарат у вигляді водних дисперсій, водорозчинних полімерів або мономерів. При контакті водної дисперсії - латексу, емульсії - з порошкоподібною в'язучою речовиною в змішувальному апараті відбувається коагуляція дисперсії, в результаті чого виділяється речовина бере участь у формуванні цементно-полімерного каменю. Найбільш поширений тип водних дисперсій в цементі - полімерні в'язучі та бетони, тоді як існує дисперсія полівінілацетату, що містить близько 50% твердих речовин, близько 15% пластифікатор (зазвичай дибутілфталат), деякий полівініловий спирт як захисний колоїд. Останній має хорошу розчинність у воді, проте помітно зменшується зі збільшенням молекулярної маси полівінілацетату. При введенні синтетичних каучуків, таких як бутадієнстирольний каучук у формі латексу, останні можна вважати слабо гідрофільними колоїдами, такими як казеїн, амоній або альгінат натрію, які мають властивості захисних колоїдів - стабілізаторів. Стабілізатори запобігають передчасному згортанню латексу при змішуванні з цементом. Для цих цілей крім гідрофільних колоїдів використовують електроліти, такі як сольові розчини, калій, їдкий натр. Деякі електроліти не уповільнюють, але прискорюють процес структуроутворення цементно-полімерного каменю, змінюють кристалізаційне утворення та затвердіння цементно-полімерних композицій.

Ключові слова: в'язуче, полімери, каталізатори, стабілізатори.

Вступ

Ці речовини є сумішами неорганічних в'язучих з полімерами. В якості неорганічних в'язучих приймають портландцемент, глиноземистий цемент, будівельний гіпс, магнезіальні в'язучі речовини і ін. Полімерами служать природні, але частіше синтетичні речовини. Серед цих в'язучих зазвичай відзначають каучуки дивінільні і дивінілстирольні, полівінілацетат, полівінілхлорид, поліакрилати і поліметакрилат, кремнійорганічні і ін., а також поєднані полімери. З природних - натуральний каучук (латекс), бітуми, дьогті і пеки, вуглеводи (декстрин, альгінова кислота), протеїни (казеїн) і ін.

Аналіз досліджень і публікацій

Вибір затверджувачів - каталізаторів реагентів - обумовлений видом і характером застосовуваного полімеру. Полімерні речовини вводять в змішувальний апарат у вигляді водних дисперсій, водорозчинних полімерів або мономерів. При контакті водної дисперсії - латексу, емульсії - з



порошкоподібною в'язучою речовиною в змішувальному апараті відбувається коагуляція дисперсії, в результаті якої вивільнена речовина бере участь в утворенні цементно - полімерного каменю.[1-6]. Найпоширенішим видом водної дисперсії в цементно - полімерних в'язучих речовинах і бетонах поки є дисперсія поливінілацетату, в якій міститься близько 50% твердих частинок, близько 15% пластифікатора (зазвичай дибутилфталат), деяка кількість поливінілового спирту як захисного колоїда. Останній має гарну розчинність в воді, яка, однак, помітно знижується зі збільшенням молекулярної ваги поливінілацетата. При введенні синтетичних каучуків, наприклад бутадієнстирольного каучуку у вигляді латексу, останні можуть розглядатися слабогідрофільними колоїдами, такими, як казеїн, амоній, або альгінат натрію, які володіють властивостями захисних колоїдів - стабілізаторів. Стабілізатори попереджають передчасну коагуляцію латексу при змішуванні з цементом. Для цих цілей крім гідрофільних колоїдів використовують електроліти, наприклад розчинні солі, поташу, їдкого лугу. Деякі з електролітів не уповільнюють, а прискорюють процес структуроутворення цементно - полімерного каменю, модифікують кристалізаційне утворення і твердіння цементно - полімерних композицій.[7-12].

Крім водних дисперсій, як зазначено, вводять водорозчинні полімери. Розчини високополімерів містять окремі макромолекули, а при високих концентраціях - рої або асоціати макромолекул. Від водних дисперсій вони відрізняються зазвичай підвищеною в'язкістю. До водорозчинних полімерів відносять продукти полімеризації суміші епіхлоргідринних і метафенілендіаміних, продуктів поліконденсації сечовини і формальдегіду, епоксидний полімер, ді-і тріетіленгліколієві полімери та ін. Залежно від різновиду розчинних полімерів в їх молекулах присутні групи епоксидні, гідроксильні, аміногрупи та ін., які надають підвищену реакційну здатність з полярними поверхнями, кремнеземистими компонентами. Кількість введення полімерів обмежується 1-3% (в перерахунку на суху речовину). Для затвердіння зазвичай потрібно нагрівання, або введення затверджувачів.[13-14].

Мета та завдання досліджень

Серед багатьох робіт, що проводилися з вивчення мономерів, слід відзначити застосування фурілового спирту з додаванням 10-15% по масі солянокислого аніліну. При взаємодії цих мономерів утворюється фуріланілін у вигляді в'язкої рідини, нерозчинної у воді. Процес полімеризації цієї смоли і її затвердіння можуть бути прискорені за рахунок підвищення кількості солянокислого аніліну, або додавання хлорного заліза, хлористого кальцію та ін.

До складу цементно - полімерної речовини додають наповнювачі, кількість яких може бути досить значною (в десятках відсотків).

Вибір виду та призначення кількості наповнювачів, а також заповнювачів роблять з урахуванням полімерної речовини. На вибір наповнювача при даному полімері істотний вплив роблять вміст мінералів і їх хімічний склад. Так, за деякими даними (В.І.Соломатов), встановлено, що середні гірські породи (наприклад андезити) найбільш придатні в якості наповнювачів фуранових



(кислих) сполук. Використання кислих і основних порід для виготовлення наповнювачів фуранових смол зажадає попередньої модефікації поверхні зерен і частинок цих наповнювачів. Ефективним мікронаповнювачем фуранів є пірит, і карбонатні породи, особливо доломіт, доцільні для наповнення епоксидних і поліефірних сполук.

Механізм затвердіння цементно - полімерних сумішей залишається поки недостатньо вивченим. У процесах структуроутворення беруть участь обидва основні компоненти, але хімічної взаємодії між неорганічною в'язучою речовиною і полімером не відбувається, або відбувається в набагато більш слабкому ступені, ніж фізико-хімічна взаємодія. Паралельно із загальним процесом твердіння цементного тіста з'являється, мабуть контактування глобул полімеру між собою з утворенням агрегатів.

Останні заповнюють пори, капіляри та інші порожнини кристалічних зростків, покриваючи тонкою плівкою окремі кристали клінкеру і новоутворень, збільшуючи щільність і еластичність (деформативність) формуемого цементного каменю. Мікроструктура набуває характеру (шарнірного) зчленування контактуючих частинок. У разі застосування водорозчинного полімеру одночасно протікає процес подальшої полімеризації, або поліконденсації з переходом полімеру в нерозчинний стан.

При значному вмісті полімерів, наприклад 10-30% по масі, в'язучи речовини (і бетони) прийнято називати полімерцементними. Кристали новоутворень повністю роз'єднуються порівняно товстими полімерними плівками, що запобігають формування кристалічного каркаса. Останнє призводить до деякого погіршення властивостей затверділого каменю, отриманого на основі полімерцементного в'язучого. В середньому терміни затвердіння полімерцементного тіста в повітряно сухих і вологих умовах помітно сповільнюються в порівнянні з твердінням звичайного цементного тіста.

Твердіння супроводжується підвищеними об'ємною усадкою і набуханням, які проявляються тим повніше, чим більше міститься полімеру в в'язучому. У місці з тим полімер, що знаходиться в комбінованих в'язучих речовинах, сприяє зростанню міцності цементно-полімерного і полімерцементного каменю на розтягнення, вигин і удар, особливо якщо його кількість знаходиться в оптимальних межах. Цей камінь має також підвищену адгезійну здатність і хімічну стійкість.

Процеси структуроутворення протікають найбільш інтенсивно при застосуванні високо- і середньоалюмінатних цементів, особливо в присутності водорозчинних полімерів. Можливо припустити утворення деяких комплексних сполук, в які входять алюмінати кальцію і водорозчинні полімери. За даними А.В.Саталкіна, полімери надають активний вплив на переважне виникнення низькоосновних гідросилікатів кальцію, причому ступінь кристалізації продуктів гідратації цементу зі смолами підвищується.

Методи дослідження

При введенні смоли в цемент були виявлені міцні міжмолекулярні зв'язки між ланками смоли NH- групи і структурою силікату, зокрема його групами



Si - O - H, здатними до утворення водневих зв'язків.

Відзначено навіть виділення вільного водню, як продукту хімічної реакції алкілсілоксанів з гідратом окису кальцію. Вільний водень частково поризує матеріал, утворюючи систему сітчастих замкнутих пор. Поризація сприяє також втягуванню повітря, здатністю, до якого мають більшість водних дисперсій термопластичних полімерів і водорозчинних олігомерів, а також водорозчинних мономерів.

Структура затверділого цементно - полімерного в'язучого представляється (по Л.Гріффітсу) складається з просторової сітки полімеру, розташованої в тривимірній сітці закристалізованого цементу, або іншого неорганічного в'язучого, речовини, яка є безперервною фазою цементно - полімерного каменю. Істотний вплив на структуру каменю надає вагове полімерцементне відношення П/Ц. При П/Ц \approx 0,2 зрощені кристали новоутворень затверділого цементу створюють кристалізаційну мікроструктуру каменю, яка частково заповнюється в дефектних областях (пори, тріщини) полімером. В результаті цементно - полімерний камінь зміцнюється і набуває підвищену деформативність. При вагових відношеннях П/Ц, більших, ніж 0,2, полімер утворює безперервну просторову конденсаційну структуру, тобто переважає суцільна фаза полімерів, яка тим жорсткіше, ніж більше і краще розвинені місцеві кристалізаційні блоки, отримані за рахунок зрослих цементних кристалів новоутворень. При вмісті близько 8-10% полімеру (наприклад, полівінілацетату) від маси цементу (на суху речовину) утворюються плівки навколо зерен цементу, а дія його подібна до дії пластифікатора.

Основна частина

На думку проф. Шішкіна О.О. який вважає, що оптимальне співвідношення полімеру до цементу (в одиницях об'єму) для полівінілацетатцементу відповідає 1:1 (вагове П/Ц приблизно дорівнює 0,25). В цілому залишається, однак, нез'ясованим відношення маси полімеру до маси мінерально в'язучої речовини, при якому полімер переходить з дискретної в безперервну просторову сітку в структурі утворення каменю.

Для більш тісного контакту наповнювача з комбінованою в'язучою речовиною розроблені способи модифікації поверхні частинок фізико-хімічною активацією. Для цієї мети застосовують різні катионо- і аніоно активні добавки. З позитивного боку зарекомендувала себе модифікація кварцових порошків катионоактивні речовини, наприклад, октадецимін і особливо катапін. Для модифікації наповнювачів фуранових полімербетонів рекомендовані в якості активаторів алкілхлорсілони, поліефірні алкілсілони і т.д.

Висновки

Таким чином, на основі аналізу літературних джерел і дослідження сировинних ресурсів з вивченням якісних показників в'язучої речовини можна визначити вибір виду та призначення кількості наповнювачів, а також заповнювачів з урахуванням полімерної речовини. На вибір наповнювача при даному полімері істотний вплив роблять вміст мінералів і їх хімічний склад.



Література:

1. Коверніченко Л.М. Заповнювачі для бетону і взаємодія їх з водою/Сучасні технології та методи розрахунків у будівництві. Випуск 8, Луцьк, 2017. -С.103-110.
2. Kovernichenko L, Shishkin A. Regulation of the influence of the structure of inorganic binders on their properties//Technology audit and production reserves.2018.№3/1(41).
3. Штарк Иохен, Вихт Бернд. Долговечность бетона / Пер. с нем. - А. Тулаганова. Под ред. П. Кривенко, Техн. ред. Е. Кавалеровой. Киев: Оранта, 2004. - 301 с.
4. Fredericks J. C., Saunders N. R., Broadfoot J. T. Recent developments in positive displacement shotcrete equipment. Shotcreting, Publication Sp—14 ACI.
5. Ir O. K-, Multiple laser shotcrete tunnel lining. Shotcreting, Publication Sp-14 ACI.
6. Reading T. J. Shotcrete as a construction material. Stfpiererei, Publication SP-14, ACI.
7. Долговечность бетонных и железобетонных изделий и конструкций. Учебное пособие для студентов ВУЗов / В.Н. Пунагин, А.П. Приходько, Н.В. Савицкий. - Киев: УМК ВО, 1988. - 112 с.
8. Балалаев Г.А., Медвелев В.М., Мощанский Н.А. Защита строительных конструкций от коррозии. Учебное пособие для студентов ВУЗов М.: Стройиздат, 1966. – 224 с.
9. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М, <<Химия>>1971.
10. Рыбьев И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ. – М: Высш.школа, 1978.-309 с.
11. Bruh G. Neure Betonherstellungs und Verarbeitungsverfahren, Der Eisenbauingenieur, 1956 № 3.
12. Chefdeville J. Beton de blocage et mortars actives, «Annales de l'institut technique du batiment et travaux publics.», 1959 № 144.
13. Clark B. E. Teoretical basis of pressure grout penetration, Journal of Amer. Concr. Inst., 1955, vol. 27 № 2.
14. Fredericks J. C., Saunders N. R., Broadfoot J. T. Recent developments in positive displacement shotcrete equipment. Shotcreting, Publication Sp—14 ACI.

References

- 1.Kovernichenko L.M. Zapovniuvachi dlia betonu i vzaiemodiia yikh z vodoiu/Suchasni tekhnolohii ta metody rozrakhunkiv u budivnytstvi. Vypusk 8, Lutsk, 2017. -S.103-110.
- 2.Kovernichenko L, Shishkin A. Regulation of the influence of the structure of inorganic binders on their properties//Technology audit and production reserves.2018.№3/1(41).
3. Shtark Iohen, Viht Bernd. Dolgovechnost betona / Per. s nem. - A. Tulaganova. Pod red. P. Krivenko, Tehn. red. E. Kavalerovoy. Kiev: Oranta, 2004. - 301 s.
4. Fredericks J. C., Saunders N. R., Broadfoot J. T. Recent developments in positive displacement shotcrete equipment. Shotcreting, Publication Sp—14 ACI.
5. Ir O. K-, Multiple laser shotcrete tunnel lining. Shotcreting, Publication Sp-14 ACI.
6. Reading T. J. Shotcrete as a construction material. Stfpiererei, Publication SP-14, A



7. Dolgovechnost' betonnykh i zhelezobetonnykh izdeliy i konstruktsiy. Uchebnoye posobiye dlya studentov VUZov / V.N. Punagin, A.P. Prikhod'ko, N.V. Savitskiy. - Kiyev: UMK VO, 1988. - 112 s.

8. Balalayev G.A., Medvelev V.M., Moshchanskiy N.A. Zashchita stroitel'nykh konstruktsiy ot korrozii. Uchebnoye posobiye dlya studentov VUZov M.: Stroyizdat, 1966. – 224 s.

9. Kasatkin A.G. Osnovnyye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii. M, <<Khimiya>>1971.

10. Ryb'yev I.A. Stroitel'nyye materialy na osnove vyazhushchikh veshchestv. –M: Vyssh.shkola, 1978.-309 s.

11. Brux G. Neure Betonherstellungs und Verarbeitungsverfahren, Der Eisenbauingenieur, 1956 № 3.

12. Chefdeville J. Beton de blocage et mortars actives, «Annales de l'institut technique du batiment et travaux publics.», 1959 № 144.

13. Clark B. E. Theoretical basis of pressure grout penetration, Journal of Amer. Concr. Inst., 1955, vol. 27 № 2.

14. Fredericks J. C., Saunders N. R., Broadfoot J. T. Recent developments in positive displacement shotcrete equipment. Shotcreting, Publication Sp—14 ACI.

Abstract *Polymers are natural, but more often synthetic substances. These binders usually include divinyl and divinylstyrene rubbers, polyvinyl acetate, polyvinyl chloride, polyacrylates and polymethacrylate, organosilicon silicon and the like, as well as combined polymers. Of the natural ones - natural rubber (latex), bitumen, resin and pitch, carbohydrates (dextrin, alginic acid), proteins (casein) and others. The choice of hardener - catalytic reagents - is determined by the type and nature of the polymer used. Polymeric substances are introduced into the mixing apparatus in the form of aqueous dispersions, water-soluble polymers or monomers. Upon contact of the aqueous dispersion - latex, emulsion - with a powdered binder in the mixing apparatus is the coagulation of the dispersion, resulting in the released substance is involved in the formation of cement-polymer stone. The most common type of aqueous dispersions in cement are polymeric binders and concretes, while there is a dispersion of polyvinyl acetate containing about 50% solids, about 15% plasticizer (usually dibutyl phthalate), some polyvinyl alcohol as a protective colloid. The latter has good solubility in water, but decreases markedly with increasing molecular weight mass of polyvinyl acetate. With the introduction of synthetic rubbers, such as butadiene styrene rubber in the form of latex, the latter can be considered weakly hydrophilic colloids, such as casein, ammonium or sodium alginate, which have the properties of protective colloids - stabilizers. Stabilizers prevent premature coagulation of latex when mixed with cement. For these purposes, in addition to hydrophilic colloids use electrolytes, such as saline, potassium, sodium hydroxide. Some electrolytes do not slow down, but accelerate the process of structure formation of cement-polymer stone, change the crystallization formation and hardening of cement-polymer compositions.*

Key words: binder, polymers, catalysts, stabilizers.