

9. Sakharov G. P. *Al'ternativnaya tekhnologiya yacheistogo betona* [Alternative technology of cellular concrete]. *Tekhnologii betonov*, 2007, no. 6, pp. 48–49 (in Russian).
10. Shakhova L. D. *Tekhnologiya penobetona. Teoriya i praktika* [Technology of foam concrete]. M.: Assotsiatsiya stroitel'nykh vuzov, 2010, 248 p (in Russian).

## **СВОЙСТВА ПОЛИМЕРЦЕМЕНТНЫХ СОСТАВОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ**

***Ю. Н. Шурыгина, С. М. Павликова, ООО «Компания Хома», г. Дзержинск,  
Нижегородская обл.; С. В. Анисимова Нижегородский государственный  
архитектурно-строительный университет, г. Нижний Новгород***

**Ключевые слова:** полимерцементные составы, гидроизоляция, дисперсии стирол-акриловых сополимеров, эластификатор

**Keywords:** polymer compositions, waterproofing, dispersion of styrene-acrylic copolymers, elastificators

Введение полимерных компонентов в составы на основе портландцемента рационально для придания специальных свойств получаемым материалам и покрытиям [1–12]. Использование полимерных водных дисперсий в качестве затворителей цементных смесей [3–6] позволяет создать растворы, клеи, пасты, компаунды, защитные и декоративные покрытия, отличающиеся адгезией, эластичностью, водостойкостью, водонепроницаемостью, ударной прочностью и прочностью на разрыв, износостойкостью, долговечностью и др.

Взаимодействия вяжущих неорганического и органического вида при их совместном твердении сопровождается сложными физико-химическими процессами структурообразования [1–3, 13 и 14]. При изучении состояний затворенной и твердеющей системы, с одной стороны, необходимо учитывать изменения при растворении, гидратации и кристаллизации минеральной фазы. С другой стороны, определяющим фактором для набора свойств будет являться и вклад пленкообразования при высыхании полимерной дисперсии. При этом новообразования твердеющего цемента скрепляются макромолекулами полимера с формированием коагуляционного каркаса, в дальнейшем сливающегося в единый конгломерат. Свойства конечного полимерцементного материала зависят от активности цементной части, вида и содержания заполнителей, состава полимерной добавки, полимерцементного соотношения (П/Ц), условий и времени выдержки при твердении.

Цель настоящей работы – разработка дисперсий стирол-акриловых сополимеров, применяемых в качестве компонентов полимерцементных составов для формирования эластичных гидроизоляционных покрытий на бетонных основаниях. Использование таких обмазочных составов выполняется при затворении так называемым эластификатором (водной полимерной дисперсией) сухой смеси, состоящей из цементного вяжущего, минеральных заполнителей, армирующих волокон и модифицирующих добавок. Подобные полимерцементные композиции отличаются быстротой приготовления на месте использования и удобством нанесения ручным или механическим способом, возможностью обработки поверхностей любых форм за короткое время, обеспечением надежности защиты при умеренных расходах, а также безопасностью для здоровья при применении и эксплуатации. В настоящее время среди строительных материалов подобного назначения представлена в основном импортная продукция или выпускающаяся в России с использованием импортного полимерного сырья.

Для получения технологичных полимерцементных растворов при затворении цементной части, от полимерной дисперсии требуется:

- строго подобранная стабилизационная система для отсутствия коагуляции дисперсии при введении цемента;
- отсутствие пенообразования при замесе композиций, приводящее при дальнейшем их отверждении к получению монолитных пленок низкой пористости;
- определенный состав сополимера, обеспечивающий эластичность полимерцементных покрытий;
- сухой остаток дисперсии около 50–52% (водная фаза дисперсии нужна для реакций твердения цемента);
- вязкость дисперсии, позволяющая произвести вхождение и равномерное распределение цементной части при вмешивании во время приготовления рабочего состава;
- пигментоемкость дисперсии (обеспечение требуемой консистенции получаемого полимерцементного раствора при введении большого количества наполнителя – цементной части);
- отсутствие остаточных мономеров;

- неиспользование в качестве составляющих компонентов для производства дисперсии аммонийных соединений, способных в виде аммиака выделяться при совмещении дисперсии с цементом.

Для исследований использовались удовлетворяющие представленным требованиям водные дисперсии стирол-акриловых сополимеров различных мономерных составов, что отражается прежде всего в их показателе «Температура стеклования полимера» ( $T_g$ ). Синтез проводился в одинаковых условиях методом эмульсионной полимеризации в присутствии анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ при использовании водорастворимых инициаторов. Контролировались основные свойства полимерных дисперсий, влияющие на их совмещение с минеральной частью: содержание основного вещества, pH водной фазы, диаметр частиц, динамическая вязкость, поверхностное натяжение, содержание остаточных мономеров (см. таблицу).

#### Основные свойства полимерных дисперсий

Номер образца полимерной дисперсии	$T_g$ , °C	Массовая доля основного вещества, %	pH	Диаметр частиц, нм	Динамическая вязкость (по Брукфильду), МПа·с
1	-9	50,9	6,9	240	110
2	-17	50,5	6,7	235	100
3	-23	49,9	6,5	238	90
4	-35	50,8	6,7	210	130
5	-48	50,8	6,2	230	115

Для изучения свойств полимерцементных растворных составов и формирующихся гидроизоляционных покрытий образцы готовились следующим образом. В качестве сухой части использовалась цементная смесь одного определенного состава. Вяжущая активность сухой смеси контролировалась прибором ИАЦ-04М и составила 30 МПа. При перемешивании на лабораторной мешалке со скоростью 300 об/мин сухая смесь порционно вводилась в полимерную дисперсию (соотношение сухая смесь : дисперсия = 3 : 1) в течение 1 мин и перемешивание продолжалось до 5 мин. Затем полученный полимерцементный раствор выдерживался 5 мин без перемешивания для прохождения процессов распределения редиспергируемых добавок, имеющихся в цементной части. После этого производилось повторное перемешивание в течение 5 мин.

Приготовленные полимерцементные растворные составы со средней плотностью 1,5–1,7 кг/л характеризовались значениями динамической вязкости 14–21 Па·с (данные получены на вискозиметре Брукфильда), что свидетельствует об их удовлетворительной удобоукладываемости. Жизнеспособность приготовленных составов составляет не менее 60 мин после затворения цементной части полимерной дисперсией, что подтверждено при контроле отсутствия нарастания вязкости во времени (рис. 1).

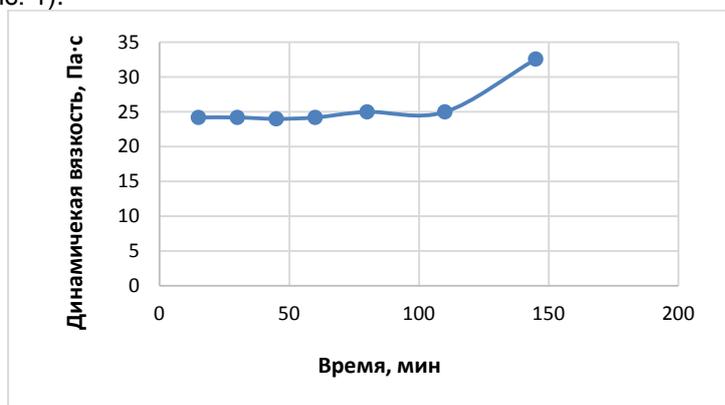


Рис. 1. Изменение динамической вязкости полимерцементной смеси во времени

С помощью шаблона размером 120x40x2 мм выполнялось нанесение приготовленных составов шпателем на антиадгезионную основу для формирования образцов свободных пленок полимерцементной эластичной гидроизоляции. Отверждение и выдержка формирующихся покрытий происходили в воздушно-сухих условиях при температуре  $20 \pm 2$  °C и влажности воздуха менее 50%. Таким образом, толщина полученных образцов составляла 1500–1700 мкм. Подготовленные пленки испытывались после выдержки 7 и 28 сут с учетом характера пленкообразования полимерных дисперсий и твердения цементных вяжущих.

Гидроизоляционные и защитные свойства полимерцементных покрытий оценивались при гравиметрическом определении водопоглощения образцов пленок размером 20x20 мм, помещенных в дистиллированную воду или в 3%-ный раствор NaCl. Предварительно установлено, что значения водопоглощения практически не изменяются после семидневного возраста образцов, что объяснено преобладающим влиянием присутствия полимерного составляющего на гидрофизические свойства покрытий. Фиксировались данные по водопоглощению через 1 и 7 сут погружения в испытательные среды (рис. 2).

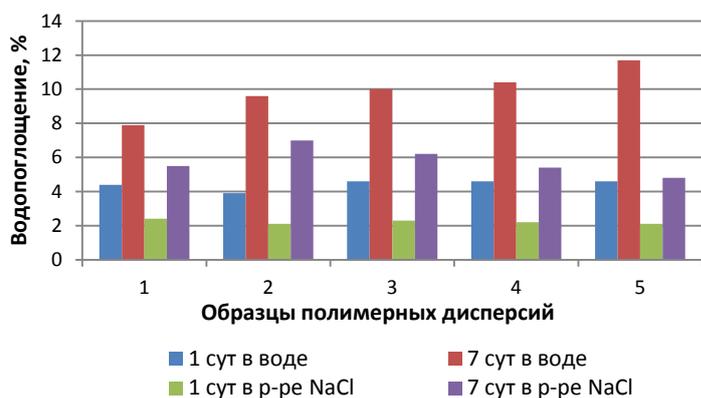


Рис. 2. Водопоглощение пленок полимерцементных покрытий при выдержке в воде и в 3% растворе NaCl

Установлено, что все изученные полимерцементные композиции характеризуются близкими значениями водопоглощения независимо от состава сополимера, что объяснено прежде всего соблюдением одинакового полимер-цементного соотношения (П/Ц). В присутствии воды за 7 сут погружения водопоглощение пленок увеличивается до 8–12%, а в присутствии 3%-ный раствора NaCl до 5–7%, что согласуется со свойствами составов-аналогов, уже широко используемых в строительных технологиях – Sikalastic® -150 (Концерн Sika), Mapelastick и Mapelastick Smart (Компания Mapei), Кальматрон-Эластик (группа компаний Кальматрон).

Физико-механические свойства покрытий (прочность на разрыв и относительное удлинение при разрыве) определялись по ГОСТ 26589-94 на образцах-лопатках, вырубленных из пленок. Испытания проводились на разрывной машине Shimadzu AGS-X 5 kN при скорости перемещения захватов 500 мм/мин. Дополнительно изучено изменение характеристик после выдержки пленок в возрасте 28 сут в воде в течение 1 сут. Результаты приведены на рис. 3 и 4.

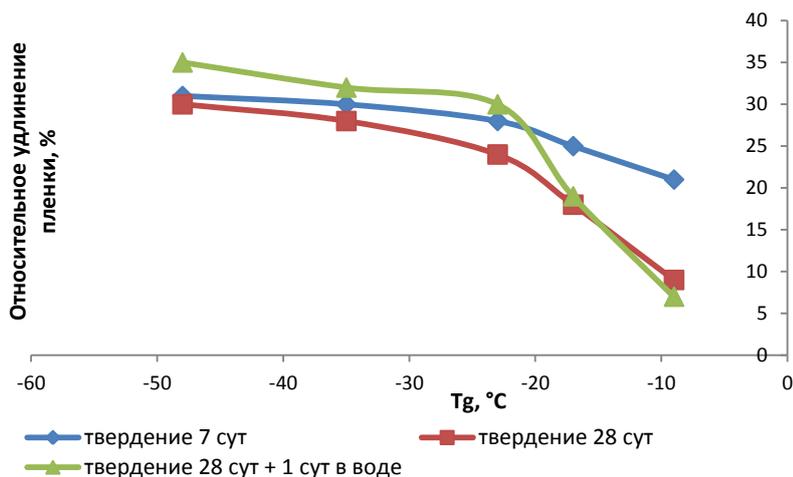


Рис. 3. Прочность пленок полимерцементных составов

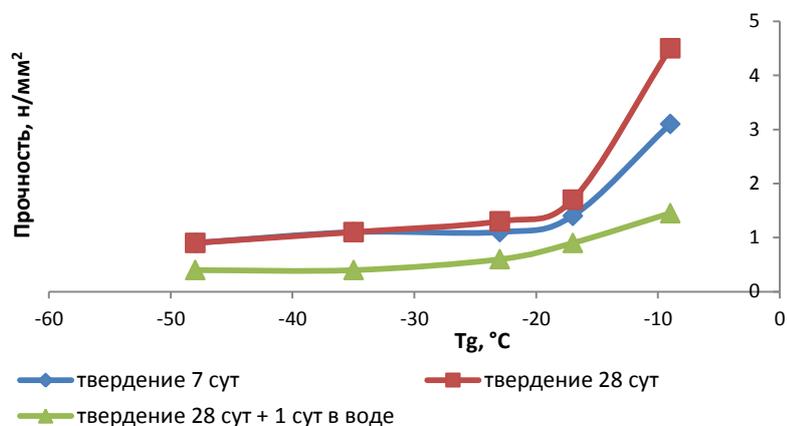


Рис. 4. Эластичность пленок полимерцементных составов

Установлено, что значения прочности и относительного удлинения сформированных пленок зависят от состава полимерной дисперсии, использованной на затворение цементной части. Сравнивая полученные данные в периоды твердения 7 и 28 сут можно отметить, что наблюдается укрепление структуры при снижении эластичности полимерцементных покрытий, особенно заметные для полимера с Tg -9 °C. Закономерно, что пленки полимерцементной композиции на его основе обладают

наибольшей прочностью при обеспечении меньшей эластичности среди рассмотренных образцов. Для полимерцементных композиций при использовании дисперсий полимеров с  $T_g$  менее  $-23$  °С значения прочности и относительного удлинения пленок близки и сопоставимы со значениями свойств выше упомянутых аналогов.

Стоит отметить, что при выдержке в воде все полученные полимерцементные пленки сохраняют эластичность и прочность, хотя в некоторых случаях отмечается потеря прочности более 50%. При наличии полимера, набухающего в воде, создаются условия для снижения прочности контактов сцепления полимера с минеральной частью. После высушивания покрытий их прочностные свойства восстанавливаются.

Для изучения состояния гидроизоляционных покрытий при отрицательных температурах образцы пленок в возрасте более 28 сут испытаны по ГОСТ 26589-94 при определении гибкости на брусках различных радиусов (от 25 до 5 мм). При визуальном осмотре фиксировалось отсутствие трещин в месте изгиба или наличие полного разрушения материала. Как ожидалось, сохранение эластичности пленок при температуре  $-20$  °С достигается при использовании дисперсий стирол-акриловых сополимеров с температурой стеклования ниже  $-20$  °С, причем у образца 3 гибкость проявляется только на радиусе бруса 10 мм, а у образцов 4 и 5 отмечается отсутствие разрушений при изгибе на бруске меньшего диаметра 5 мм (см. таблицу).

Прочность сцепления полимерцементных составов с бетонной поверхностью устанавливалась в возрасте покрытий 7 и 28 сут при отрыве закрепленных анкеров с помощью адгезиметра ОНИКС-АП. Снимались показания прибора в момент отрыва образца размером 50x50 мм от защищаемой поверхности. Во всех случаях наблюдался когезионный характер разрушения, показания прочности при отрыве фиксировались в диапазоне 0,6–1,0 МПа.

Были проведены испытания по оценке стойкости полимерцементных покрытий к воздействию агрессивных сред путем погружения образцов в различные растворы на 24 ч при температуре около 20 °С. Привес массы образцов рассчитывался. На основе полученных данных установлено, что изученные покрытия являются устойчивыми к действию растворов щелочей, солей, масел и нефтепродуктов и неустойчивыми по отношению к растворам кислот и полярным растворителям.

Оценку теплостойкости проводили путем выдержки сформированных на металлических пластинах полимерцементных пленок в сушильном шкафу в вертикальном положении при температуре, достигающей 150 °С. Время испытания 2 ч. После испытания внешний вид покрытий не изменился: стекание, растрескивание и прочие дефекты отсутствуют.

Полученные результаты явились основой для разработки технологии промышленного получения стирол-акриловых дисперсий марок homacryl 125H и homacryl 126H, выпускаемых на производстве Компании Хома.

Стирол-акриловая дисперсия homacryl 125H с температурой стеклования  $-35$  °С разработана для решения проблем гидроизоляции, совмещенных с необходимостью сохранения высокой эластичности покрытий или перекрытия трещин при отрицательных температурах (ниже  $-20$  °С), функционирующих в том числе и при атмосферных воздействиях.

Стирол-акриловая дисперсия homacryl 126H с температурой стеклования  $-23$  °С разработана для создания прочных и эластичных гидроизоляционных мембран, например, наносимых перед дальнейшей облицовкой защищаемой бетонной поверхности керамической плиткой.

Потенциальными потребителями представленных продуктов являются заводы по изготовлению сухих строительных смесей и компании, выполняющие гидроизоляционные работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Круглицкий Н. Н., Бойко Г. П. Физико-химическая механика цементнополимерных композиций. – Киев: Наукова думка, 1981. – 240 с.
2. Черкинский Ю. С. Полимерцементный бетон. – М.: Стройиздат, 1984. – 212 с.
3. Попов К. Н. Полимерные и полимерцементные бетоны, растворы и мастики. – М.: Высшая школа, 1987. – 72 с.
4. Пат. 2157796 Российская Федерация, МПК С04В26/02, С04В26/04, С04В28/04, С04В28/06. Полимерцементный раствор / Хрулев В. М., Пластунов А. Г., Отточко О. Д. [и др.]. – № 99116199/04; заявл. 27.07.99; опубл. 20.10.00, Бюл. № 15.
5. Пат 2164899 Российская Федерация, МПК С04В26/02, С04В28/04, С04В24/22, С04В14/06. Полимерцементный состав / Корнеев В. И., Халин В. А., Морозова Е. В. [и др.]. – № 99115361/04; заявл. 12.07.99; опубл. 10.04.01, Бюл. № 10.
6. Модификация цементных вяжущих поливинилацетатной дисперсией / М. Н. Попова, Г. Я. Мусафiroва, Э. В. Мусафиров [и др.] // Промышленное и гражданское строительство. – 2014. – № 5. – С. 59–61.
7. Оценка эксплуатационных показателей разработанного мелкозернистого бетона модифицированного гидроизоляционным составом «ГИДРОПЕН ПЛАГ» / Г. Я. Мусафiroва, Э. В. Мусафиров // Перспективные направления инновационного развития строительства и подготовки инженерных кадров: материалы XX Междунар. науч.-метод. семинара. Гродно, 17–19 февраля 2016 г. – Гродно: ГрГУ им. Я. Купалы, 2016. – С. 279–281.
8. Модификация цементного вяжущего дисперсной добавкой вторичного полиамида / Г. Я. Мусафiroва, Е. Н. Грушевская, Э. В. Мусафиров // Техника и технология силикатов. – 2015. – Т. 22, № 3. – С. 2–5.

9. Использование полимерных материалов для повышения качества тампонажных цементов / С. А. Катаев, Ю. Р. Кривобородов, Д. В. Назаров [и др.] // Цемент и его применение. – 2012. – № 3. – С. 76–100.
10. Кривобородов Ю. Р., Катаев С. А. Влияние полимерных добавок на свойства тампонажных цементов // Техника и технология силикатов. – 2014. – Т. 21, № 4. – С. 26–28.
11. Ильин А. Н. Полимерцемент как электроизоляционный материал для электротехнических систем // Электротехнические системы и комплексы. – 2015, № 1(26). – С. 25–27.
12. Технологические аспекты получения высокоэффективных модифицированных бетонов заданных свойств / Е. В. Ткач, Д. В. Орешкин, В. С. Семенов [и др.] // Промышленное и гражданское строительство. – 2012. – № 4. – С. 65–67.
13. Вавренюк С. В. Структурообразование цементных систем в присутствии добавок поливинилового спирта // Строительные материалы. – 2013. – № 12. – С. 81–83.
14. Капустин Ф. Л., Спиридонова А. М., Помазкин Е. П. Изменение структуры цементного камня при обработке гидроизоляционной проникающей капиллярной массой // Цемент и его применение. – 2013. – № 6. – С. 52–56.

## REFERENCES

1. Kruglitskiy N. N., Boiko G. P. Physico-chemical mechanics of cement-polymer compositions. *Kiev: Naukova dumka*, 1981, 240 p (in Russian).
2. Cherkinskiy Yu. S. *Polimertsementnyy beton* [Polymer cement concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1984, 212 p (in Russian).
3. Popov K. N. *Polimernye i polimertsementnye betony, rastvory i mastiki* [Polymeric and polymer cement concretes, mortar and mastics]. Moscow: Visshaya shkola, 1987, 72 p (in Russian).
4. Patent RF 2157796. *Polimertsementnyy rastvor* [Polymer cement mortar]. Hrulev V. M., Plastunov A. G., Otto-chko O. D., et al. Declared 27.07.99. Published 20.10.00. Bulletin no.15 (in Russian).
5. Patent RF 2164899. *Polimertsementnyy sostav* [Polymer compositions]. Korneev V. I.; Halin V. A., Morozova E. V., et al. Declared 12.07.99. Published 10.04.01, Bulletin no. 10 (in Russian).
6. Popova M. N., Musafirova G. Ya., Musafirov A. V., et al. Modification of cement binders with polyvinyl acetate dispersion. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*, 2014, no. 5, pp. 59–61 (in Russian).
7. Musafirova G. Ya., Musafirov A. V. Estimation of operational parameters of the developed fine-grained concrete modified with waterproofing composition «GIDROPEN PLAG». *Perspektivnye napravleniya innovatsionnogo razvitiya stroitel'stva i podgotovki inzhenernykh kadrov: materialy XIX Mezhdunar. nauch.-metod. seminar. Grodno, 17–19 Fevralya 2016. Grodno: GrGu im. Ya. Kupaly, 2016, pp. 279–281 (in Russian).*
8. Musafirova G. Ya., Grushevskaya E. N., Musafirov A. V., et al. Modification of cement binder with a dispersed additive of secondary polyamide. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2015, vol. 22, no. 3, pp. 2–5 (in Russian).
9. Kataev S. A., Krivoborodov Yu. R., Nazarov D. V., et al. Use of polymeric materials to improve the quality of oil well cement. *Tsement i ego primeneniye*, 2012, no. 3, pp. 76–100 (in Russian).
10. Krivoborodov Yu. R., Kataev S. A. Effect of polymer additives on the properties of oil well cement. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2014, vol. 21, no. 4. pp. 26–28 (in Russian).
11. P'in A. N. Polymer cement as electrical insulating material for electrical systems. *Elektrotekhnicheskie sistemy i komplekсы*, 2015, no. 1(26), pp. 25–27 (in Russian).
12. Tkach E. V., Oreshkin D. V., Semenov V. S., et al. Technological aspects of obtaining highly effective modified concrete of specified properties. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*, 2012, no. 4, pp. 65–67 (in Russian).
13. Vavrenyuk S. V. Structural formation of cement systems in the presence of additives of polyvinyl alcohol. *Stroitel'nye materialy*, 2013, no. 12, pp. 81–83 (in Russian).
14. Kapustin F. L., Spiridonova A. M., Pomazkin E. R. Change in the structure of cement stone during the treatment with a waterproof penetrating capillary mixture. *Tsement i ego primeneniye*, 2013, no. 6, pp. 52–56 (in Russian).

## ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ТВЕРДЕНИИ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

**С. В. Самченко, Московский государственный строительный университет;  
С. Ю. Кривобородова, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва**

**Ключевые слова:** алюминат кальция, формирование и морфология кристаллогидратов, гексагональные и кубические гидроалюминаты кальция, перекристаллизация, пластификатор

**Keywords:** calcium aluminate, crystal hydrate morphology and formation, hexagonal and cubic of calcium aluminate hydrate, recrystallization, plasticizer

### Введение

Прочность цементного камня является наиболее важным свойством глиноземистого цемента и зависит от минералогического и гранулометрического состава [1–5]. Его способность быстро затвердевать при затворении водой является отличительной чертой этого цемента. Трехдневная прочность, как правило, соответствует 28-дневной прочности общестроительного портландцемента [6–8].