

В. А. Полуэктова

Полимерцементные и полимерные бетоны, бетонополимеры

Учебное пособие



**Белгород
2018**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Белгородский государственный технологический университет
им. В. Г. Шухова

В. А. Полуэктова

Полимерцементные и полимерные бетоны, бетонополимеры

*Утверждено ученым советом университета в качестве учебного
пособия для студентов очной формы обучения направления
подготовки 18.03.01 – Химическая технология
профиля «Технология и переработка полимеров»*

Белгород
2018

УДК 691
ББК 38.3
П53

Р е ц е н з е н т ы:

Кандидат химических наук, доцент Белгородского государственного национального исследовательского университета (НИУ «БелГУ») *Л.А. Дейнека*

Кандидат технических наук, доцент Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова *Л.С. Щелокова*

Полуэктова, В. А.

П53 Полимерцементные и полимерные бетоны, бетонополимеры: учебное пособие / В. А. Полуэктова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2018. – 106 с.

В учебном пособии рассмотрены основные понятия и способы получения композиционных материалов на основе сочетания минеральных вяжущих и полимерных связующих. Указаны основные свойства и области применения полимерцементных материалов, бетонополимеров и полимербетонов.

Пособие предназначено для студентов очной формы обучения направления подготовки 18.03.01 – Химическая технология профиля «Технология и переработка полимеров».

Данное учебное издание публикуется в авторской редакции.

УДК 691
ББК 38.3

© Белгородский государственный
технологический университет
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2018

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется развитию строительства с использованием инновационных технологий. В промышленности строительных материалов наблюдается тенденция улучшения структуры применяемых материалов и конструкций. Ученые стремятся расширить использование эффективных видов полимеров, в том числе пластмасс и смол. Для выполнения задач нового поколения в строительной отрасли не обойтись без использования новых материалов, модифицированные химические вещества. Например, инновационное строительство с помощью аддитивных технологий предъявляет к материалам особые требования. Традиционные строительные материалы, такие, как бетоны, цементные растворы и т.п. этим требованиям уже удовлетворить не могут. На помощь строительству пришла химия, и новое направление в технологии строительных материалов: модификация материалов, получаемых на основе минеральных вяжущих, полимерами путем направленного изменения структуры и соответственно свойств этих материалов.

Традиционные материалы на основе минеральных вяжущих – бетоны и растворы – по физико-механическим свойствам типичные каменные материалы, характеризующиеся высокой прочностью при сжатии и низкой – при изгибе и растяжении. У них высокий модуль упругости и малая деформативность, низкая адгезия к другим материалам и невысокое сопротивление ударным воздействиям. Наличие пор в затвердевшем бетоне и химический состав затвердевшего вяжущего определяют их ограниченную морозостойкость и невысокую химическую стойкость (особенно в кислых средах).

Полимерные материалы в большинстве своем, напротив, обладают высокой прочностью при растяжении и изгибе, у них более низкий модуль упругости и большая деформативность, хорошие адгезионные свойства и высокая химическая стойкость. Однако есть и недостатки: многие полимеры горючи; их теплостойкость обычно не превышает 100...150°C. Под действием солнечных лучей и кислорода воздуха они «старятся», изменяя физико-механические свойства. Фактором, ограничивающим применение полимеров в строительстве, является также их высокая стоимость и относительная дефицитность.

Уже много лет назад (в 20 – 30-х годах прошлого века) строители делали попытки получить материалы на основе сочетания минеральных вяжущих и полимеров, с тем чтобы максимально

использовать лучшие качества каждого компонента и свести к минимуму его отрицательные свойства, т.е. модифицировать традиционные материалы на минеральных вяжущих добавками полимеров. Модификация бетонов и растворов может идти двумя путями: либо полимер вводят в бетонную или растворную смесь, либо им обрабатывают затвердевший бетон.

В первом случае, если полимер вводят в смесь как дополнительное вяжущее помимо основного – минерального (цемента, гипсового вяжущего), получают так называемые полимерцементные материалы. В полимерцементных материалах основную структурообразующую роль играет минеральное вяжущее, а полимер, оказывая влияние на свойства смеси, на процесс твердения минерального вяжущего и на структуру затвердевшего материала, существенно изменяет свойства готового материала. Так, например, добавляя в смесь полимер в количестве 10...15% от массы минерального вяжущего, можно придать раствору или бетону высокую водонепроницаемость, стойкость к износу, низкую электропроводность, сильно повысить его адгезию к другим материалам. Если же минеральное вяжущее целиком заменяется в бетонной смеси полимером, то такой материал называют полимербетоном.

Во втором случае, при пропитке затвердевшего бетона полимером, получают бетонополимер – бетон, в порах которого образовывается пространственная сетка затвердевшего полимера. Обычно в качестве полимерного компонента в этом случае применяют жидкие мономеры. Бетон пропитывают ими после предварительной сушки и вакуумирования. Для отверждения (полимеризации) мономера, вошедшего в поры бетона, применяют тепловую или радиационную обработку. Это довольно сложный вид модификации бетона полимерами.

Большим достоинством полимерцементных и полимерных бетонов и растворов является то, что технология их получения и обработки мало отличается от технологии бетонов и растворов на минеральных вяжущих. Например, для них используется стандартное оборудование для приготовления и укладки бетонных и растворных смесей. Твердеют полимерцементные и полимерные бетоны и растворы при нормальных условиях; ускоряют твердение тепловой обработкой.

Рациональные области применения полимерцементных материалов зависят от вида и свойств полимера и его дозировки. Из-за относительно высокой стоимости и дефицитности полимеров полимерцементные материалы целесообразно применять в виде тонкослойных покрытий (отделочные материалы, материалы для

полов), склеивающих составов при отделочных и ремонтных работах, для гидроизоляции и герметизации, получения электроизоляционно-омоноличивающих или специальных составов для инновационных технологий.

Полимербетоны и полимеррастворы из-за того, что в них нет минерального вяжущего, а его роль выполняет полимер, значительно дороже обычных и полимерцементных бетонов и растворов. Однако благодаря некоторым, не присущим обычным и полимерцементным бетонам свойствам (например, высокой и универсальной химической стойкости), полимербетоны успешно применяются в специальном строительстве: конструкциях зданий химической и пищевой промышленности, при устройстве полов промышленных и общественных зданий с тяжелыми условиями эксплуатации и др.

ГЛАВА I. ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ

1.1. Общие сведения о полимерных связующих

Полимерные связующие – это синтетические или природные органические вещества, способные самопроизвольно или под действием различных факторов (веществ-отвердителей, температуры и др.) переходить из жидкого состояния в твердое, и как в жидком состоянии, так и после отвердевания имеющих хорошую адгезию к другим материалам. Полимерные связующие в исходном состоянии могут быть высокомолекулярными веществами, веществами со средней молекулярной массой (в пределах 100...1000) – так называемыми олигомерами или низкомолекулярными мономерными веществами. Однако все они в процессе отвердевания переходят в высокомолекулярные полимерные вещества.

Основной вид полимерных связующих – синтетические полимеры, получаемые из низкомолекулярных продуктов (мономеров) полимеризацией или поликонденсацией. Среди синтетических полимеров отдельную группу составляют каучуки и каучукоподобные полимеры, характеризующиеся очень большой деформативностью и высокоэластичными свойствами, из-за чего их называют эластомерами.

Природные смолы и высокомолекулярные вещества применяют как в естественном состоянии, так и после химической модификации, придающей им необходимые свойства – модифицированные природные полимеры, называемые искусственными полимерами.

В зависимости от отношения к нагреванию и потенциальной способности к укрупнению (сшивке) молекул различают термопластичные и терморезактивные полимерные вещества.

Термопластичные вещества при нагревании переходят из твердого состояния в жидкое (плавятся), а при охлаждении вновь затвердевают, причем такие переходы могут повторяться много раз. Термопластичность объясняется линейным строением молекул, их химической инертностью и довольно слабым межмолекулярным взаимодействием.

По этой же причине большинство термопластов способно растворяться в соответствующих растворителях. К термопластам относятся многие широко распространенные полимеры: полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, модифицированная целлюлоза (метилцеллюлоза, нитроцеллюлоза) и природные смолы: канифоль, копал, битумы, дегти.

Терморезактивными называют вещества, у которых переход из жидкого состояния в твердое происходит необратимо; при этом у них меняется молекулярная структура: линейные молекулы соединяются в пространственные сетки – гигантские макромолекулы. Такое необратимое твердение происходит не только под действием нагревания (именно отсюда пошел термин «терморезактивность»), но и под действием отвердителей, ионизирующего излучения и других факторов.

Отвержденные терморезактивные полимеры, как правило, более термостойки, чем термопластичные, и практически не растворяются, а только набухают в растворителях.

Терморезактивные полимерные вещества, используемые в строительстве в качестве связующих, обычно представляют собой вязкие жидкости, называемые не совсем правильно «смолами». В химической технологии эти продукты частичной полимеризации (с молекулярной массой в пределах 100...1000), имеющие линейное строение молекул и способные к дальнейшему укрупнению, получили название олигомеров. К терморезактивным олигомерным связующим относятся, например, эпоксидные и полиэфирные смолы, олифы, каучуки в смеси с вулканизаторами и т. п.

В зависимости от агрегатного (физического) состояния полимерные связующие могут быть:

– вязкими жидкостями: олигомерные (эпоксидные, полиэфирные и др.) и мономерные (фурфуроляльные, фурфураляцетоновые и др.) связующие;

- водными дисперсиями полимеров (латексы синтетических каучуков, поливинилацетатная и полиакрилатная дисперсии и др.);
- порошками и блочными продуктами (гранулы, листы, пленки): полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат.

Один и тот же полимер в зависимости от метода синтеза может иметь различное физическое состояние. Так, полистирол может быть в виде гранул, тонкозернистого порошка, раствора в органических растворителях и водной дисперсии.

Для получения полимерцементных материалов наиболее удобны водные дисперсии полимеров и водорастворимые порошкообразные полимерные продукты; для полимербетонов и полимеррастворов – жидковязкие олигомеры и мономеры, реже для этой цели применяют водные дисперсии полимеров.

Полимерные связующие существенно отличаются от минеральных вяжущих. Адгезия полимерных связующих к другим материалам (в частности, к заполнителям) значительно выше, чем минеральных вяжущих. Скорость и условия твердения полимерных связующих можно варьировать в широких пределах; в целом они твердеют значительно быстрее цемента. Прочность при сжатии, а особенно при растяжении и изгибе у полимерных связующих выше, чем у минеральных вяжущих. Но при использовании термопластичных полимеров необходимо помнить, что прочность их быстро снижается при повышении температуры. В целом у отвержденных полимерных связующих довольно низкая термостойкость, зависящая от состава и строения полимера и находящаяся в пределах 60...250°C. Полимерные связующие в подавляющем большинстве водостойки и химически стойки: они хорошо противостоят действию кислот, щелочей, солевых растворов, растворителей.

Для каждого вида полимерных связующих существуют свои рациональные области применения, выбираемые с учетом всех его свойств.

Большая часть синтезируемых полимеров используется в производстве пластмасс, которые применяются в самых различных областях современной жизни. Для получения полимерных и полимерцементных бетонов, растворов и мастик используется пока небольшой объем полимерных продуктов, но промышленность уже выпускает для этих целей специальные марки полимеров и олигомерных продуктов.

Высокая стоимость полимерных связующих требует снижения полимероемкости, т.е. достижения требуемого результата при

минимальном расходе полимера. Поэтому полимерные связующие применяют для получения тонких облицовочных изделий (плиток, пленок), защитных химически стойких покрытий, лицевых покрытий полов, отделочных слоев, приклеивающих материалов, гидроизоляционных покрытий.

1.2. Термопластичные полимерные связующие

Термопластичность полимеров обусловлена линейным строением молекул. При нагревании взаимодействие между молекулами ослабевает и полимер размягчается, превращаясь при дальнейшем нагревании в вязкую жидкость. На этом свойстве основываются различные способы формования изделий из термопластов, а также соединение их сваркой. Но не все термопласты нагреванием можно перевести в вязкотекучее состояние, так как температура начала термического разложения некоторых полимеров ниже температуры их текучести. Однако, используя различные технологические приемы, можно снизить температуру текучести (например, вводя пластификатор) либо оттянуть начало разложения полимера (введением стабилизаторов, переработкой в атмосфере инертного газа).

Линейным строением молекул объясняется также способность термопластов не только набухать, но и растворяться в соответствующих растворителях. Тип растворителя зависит от химической природы полимера. Растворы полимеров, даже очень небольшой концентрации (2...5%), отличаются довольно высокой вязкостью вследствие больших размеров полимерных молекул по сравнению с молекулами обычных низкомолекулярных веществ. После испарения растворителя полимер вновь переходит в твердое состояние. На этом основано использование растворов термопластов в качестве клеев и вяжущего компонента в мастиках и строительных растворах.

К недостаткам термопластов относятся: низкие теплостойкость и поверхностная твердость, хрупкость при пониженных температурах и текучесть при высоких, склонность к старению под действием солнечных лучей и кислорода воздуха.

Однако при использовании термопластов в составе бетонов, растворов и мастик, т.е. в сочетании с большим количеством минеральных компонентов (заполнителей, наполнителей, вяжущих), эти отрицательные свойства не проявляются столь резко и не входят в число основных свойств.

Например, старения полимеров под действием солнечного света практически не происходит из-за экранирующего действия минеральных частиц. Мягкость и эластичность полимеров часто играют в таких материалах положительную роль. И при оценке качества полимера как связующего на первый план выходят другие свойства: хорошая адгезия к минеральным материалам, водостойкость и др., зависящие от конкретного вида материала (полимерный или полимерцементный бетон, раствор или мастика) и области его применения.

Наибольшее применение в строительстве имеют следующие термопластичные полимеры: полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, поливинилхлорид, перхлорвинил, полистирол, поливинилацетат. Для получения полимербетонов и полимерцементных материалов из этих полимеров чаще всего используют поливинилацетат и его сополимеры, перхлорвинил, поливинилхлорид и полистирол. Ниже описаны основные термопластичные полимеры.

Полиэтилен

Полиэтилен $\left[\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \right]_n$ – наиболее распространенный

полимер; роговидный, мягкий, жирный на ощупь, слегка просвечивающий материал; при поджигании горит и одновременно плавится (температура перехода в жидкое состояние 90...130°C) с характерным запахом парафина. Плотность полиэтилена 920-960 кг/м³. При комнатной температуре полиэтилен практически не растворяется ни в одном из растворителей, но набухает в бензоле и хлорированных углеводородах; при температуре выше 70...80°C он растворяется в указанных растворителях.

Полиэтилен обладает высокой химической стойкостью, биологически инертен.

Прочность при растяжении у него довольно высокая – 20...45 МПа, но при длительном действии нагрузки, составляющей более 60% предельной, у полиэтилена начинает проявляться свойство текучести. Полиэтилен сохраняет эластичность до –70°C.

Его недостатки – низкие теплостойкость и твердость, горючесть и слабая адгезия к минеральным материалам, под действием солнечного света полиэтилен быстро старится. Для защиты от старения в него вводят наполнители (сажу, алюминиевую пудру) и стабилизаторы.

Полипропилен

Полипропилен $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$ по составу и свойствам близок к

полиэтилену, отличается от него большей твердостью, прочностью и теплостойкостью (температура перехода в жидкое состояние $+170^\circ\text{C}$).

Поливинилхлорид

Поливинилхлорид (ПВХ) $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$ в зависимости от

условий полимеризации образуются продукты различной степени полимеризации с различными физико-химическими свойствами. Плотность поливинилхлорида $1350\text{-}1430 \text{ кг/см}^3$

Материалы на основе ПВХ получают двух видов:

- с применением пластификатора (пластифицированный ПВХ);
- без применения пластификатора (не пластифицированный ПВХ).

По внешнему виду товарный ПВХ представляет собой порошок белого цвета, без вкуса и запаха. ПВХ достаточно прочен, обладает хорошими диэлектрическими свойствами.

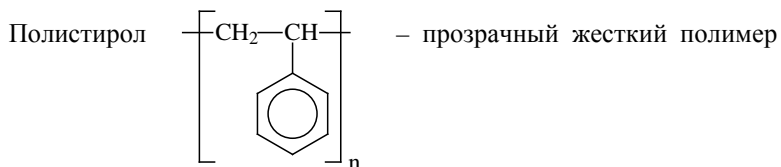
ПВХ не растворим в воде, устойчив к действию кислот, щелочей, спиртов, минеральных масел, набухает и растворяется в эфирах, кетонах, хлорированных и ароматических углеводородах. ПВХ совмещается со многими пластификаторами (например фталатами, себацатами, фосфатами), стоек к окислению и практически не горюч. Поливинилхлорид обладает невысокой теплостойкостью, при нагревании выше 100°C заметно разлагается с выделением HCl . Для повышения теплостойкости и улучшения растворимости ПВХ подвергают хлорированию.

Перхлорвинил

Перхлорвинил – продукт хлорирования поливинилхлорида, содержащий $60\text{...}70\%$ (по массе) хлора, вместо 56% в поливинилхлориде. Плотность перхлорвинила около 1500 кг/м^3 . Он характеризуется очень высокой химической стойкостью (к кислотам, щелочам, окислителям); трудногорюч. В отличие от поливинилхлорида перхлорвинил легко растворяется в хлорированных углеводородах, ацетоне, этилацетате, толуоле, ксилоле и других растворителях. Положительное качество перхлорвинила – высокая

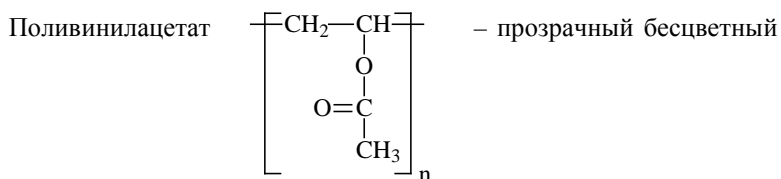
адгезия к металлу, бетону, древесине, коже и поливинилхлориду. Сочетание высокой адгезии и хорошей растворимости позволяет использовать перхлорвинил в клеях и окрасочных составах. Перхлорвиниловые краски благодаря высокой стойкости этого полимера используются для отделки фасадов зданий.

Полистирол



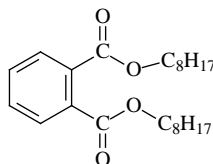
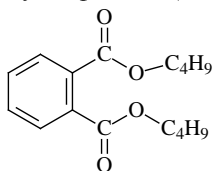
плотностью 1050-1080 кг/м³; хрупкий при комнатной температуре, он размягчается уже при температуре 80...100°C. Полистирол хорошо растворяется в ароматических углеводородах, сложных эфирах и хлорированных углеводородах. Сам полистирол и его растворы – горючие вещества. Для снижения хрупкости и придания специальных свойств выпускают сополимеры стирола с другими мономерами или совмещают полистирол с каучуками (ударопрочный полистирол). Раствор полистирола – хороший клей.

Поливинилацетат



жесткий при комнатной температуре полимер плотностью 1190 кг/м³. Поливинилацетат растворяется в кетонах (ацетоне), сложных эфирах, хлорированных и ароматических углеводородах, набухает в воде; в алифатических (нефтяных) и терпеновых (скипидар) углеводородах не растворяется. Поливинилацетат не устойчив к действию кислот и щелочей; при нагревании выше 130...150°C он разлагается с выделением уксусной кислоты. Положительное свойство поливинилацетата – высокая адгезия к камню, стеклу и древесине. Для снижения хрупкости поливинилацетат пластифицируют добавкой

5...30% дибутилфталата (ДБФ) или диоктилфталата (ДОФ).



Дисперсия поливинилацетатная. Большое количество поливинилацетата выпускается в виде поливинилацетатной дисперсии (ПВАД) – сметанообразной массы белого или светло-кремового цвета, хорошо смешивающейся с водой. Поливинилацетатная дисперсия получается полимеризацией жидкого винилацетата, находящегося в виде мельчайших капель (менее 5 мкм) в воде. Для стабилизации эмульсии винилацетата в воде во время полимеризации используют добавку поливинилового спирта. Полимеризуясь, капельки винилацетата превращаются в твердые частицы поливинилацетата. Таким образом, получается поливинилацетатная дисперсия, стабилизатором которой служит тот же поливиниловый спирт.

Основной вид поливинилацетатной дисперсии, применяемой в строительстве – дисперсия поливинилацетатная гомополимерная грубодисперсная (ГОСТ 18992-80). Это вязкая жидкость белого цвета с содержанием полимера около 50%. Размер частиц дисперсии 3 мкм. ПВАД выпускается средней (С), низкой (Н) и высокой (В) вязкости в непластифицированном и пластифицированном (индекс Ф) виде. Пластифицированная ПВАД может содержать 5, 10, 15 и 50% пластификатора – дибутилфталата – от массы полимера (индексы марок дисперсий соответственно 2,5; 5; 7 и 20). В зависимости от состава и назначения выпускают следующие марки дисперсии: непластифицированной Д50Н, Д50С, Д50В и Д60В; пластифицированной - ДФ 49/2.5Н; ДФ 48/5С; ДФ48/5НЛ; ДФ48/5СЛ; ДФ47/7С; ДФ47/7В; ДФ47/7ВП; ДФ40/20В; ДФ53/2,5ВМ; ДФ51/7ВМ.

По внешнему виду пластифицированная и непластифицированная дисперсии почти не отличаются одна от другой. Чтобы определить вид дисперсии, небольшое ее количество наносят на чистое стекло и высушивают. Из пластифицированной дисперсии образуется прозрачная пленка, из непластифицированной – матовая ломкая пленка, с трудом снимающаяся со стекла.

Непластифицированная дисперсия выдерживает не менее четырех циклов замораживания – оттаивания при температуре до -40°C . Пластифицированная дисперсия неморозостойка, и при замораживании необратимо разрушается с осаждением полимера.

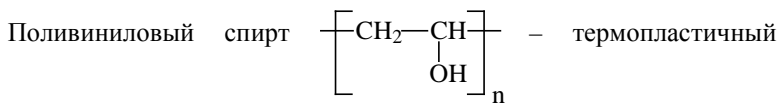
Поэтому в зимнее время пластификатор (дибутилфталат) поставляют в отдельной упаковке. Для получения пластифицированной ПВАД дибутилфталат перемешивают с дисперсией и выдерживают 3...4 ч для его проникания в частицы полимера. Пластификацию проводят при температуре не ниже 15°C.

Срок хранения ПВАД при температуре 5...20°C – 6 мес. На ее основе делают клеи, водно-дисперсионные краски, моющиеся обои. ПВАД применяют для устройства мастичных наливных полов и для модификации цементных растворов. Дисперсией, разбавленной до 5...10-ной концентрации, грунтуют бетонные поверхности перед приклеиванием облицовки на полимерцементных и полимерных мастиках и перед нанесением полимерцементных растворов. Поливинилацетатная дисперсия разбавляется водой в любом отношении и хорошо совмещается с цементом и гипсом без явных признаков коагуляции.

Недостаток материалов на основе дисперсий поливинилацетата – чувствительность к воде: материалы набухают и на них могут появиться высолы. Это объясняется наличием в дисперсии поливинилового спирта и способностью самого полимера набухать в воде. Так как дисперсия имеет слабокислую реакцию (рН 4,0...6,0), при ее нанесении на металлические поверхности возможна коррозия металла.

Редиспергируемые полимерные порошки. Особую группу составляют сухие латексы (редиспергируемые полимеры) на основе сополимеров винилацетата, которые находят самое широкое применение в производстве сухих строительных смесей, в том числе высококачественных отделочных материалов.

Поливиниловый спирт



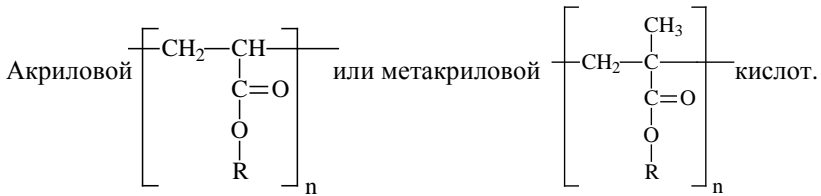
водо-растворимый полимер, получаемый омылением поливинилацетата. Свойства поливинилового спирта (ПВС) зависят от его молекулярной массы и содержания остаточных ацетатных групп. Все марки ПВС хорошо растворяются в горячей воде (90...95°C); ПВС, содержащий более 5% ацетатных групп, растворяется в воде при температуре 60...70°C.

Используют ПВС в строительстве в качестве эмульгирующего и стабилизирующего поверхностно-активного вещества при

приготовлении полимерцементных растворов и бетонов, а также как самостоятельную полимерную добавку к растворам и мастикам (например, в шпатлевочных составах). ПВС устойчив к действию жиров, нефтепродуктов, разбавленных кислот и щелочей.

Полиакрилаты

Полиакрилаты – это полимеры сложных эфиров



Полиакрилаты и полиметакрилаты устойчивы к воздействию солнечного света, атмосферного кислорода, воды, разбавленных щелочей и кислот. При 80...100°C полиакрилаты и полиметакрилаты гидролизуются растворами щелочей до полиакриловой и полиметакриловой кислот.

Полиакрилаты применяют для производства органического стекла, пленок, ЛКМ, клеев и пропиточных составов для бумаги, кожи, дерева, ткани и т.п. Для получения порошков, а также стойких водных дисперсий (латексов) полимеризацию проводят водно-эмульсионным способом.

Латексы сополимеров акрилатов, чаще всего бутилакрилата, наиболее высококачественные связующие для самых разнообразных отделочных материалов, начиная от красок и шпатлевок и заканчивая декоративными акриловыми штукатурками и рельефными покрытиями. Акрилатные связующие имеют высокую адгезию, стойки к гидролизу и старению, срок службы материалов на их основе может достигать 25 лет. Они характеризуются высокой стоимостью, и являются самой дорогой группой латексов. Стирол-акрилатные латексы сохраняют практически все преимущества акрилатов при более низкой стоимости. В отечественной практике производства отделочных материалов на латексной основе, особенно для наружных работ, стирол-акрилаты – наиболее распространенное связующее, несмотря на то, что на нашем рынке они представлены главным образом импортными продуктами.

Редиспергируемые сухие латексы на основе акрилатов находят самое широкое применение в производстве сухих строительных

смесей, в том числе высококачественных отделочных материалов.

1.3. Термореактивные полимерные связующие

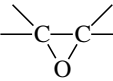
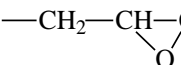
Термореактивные полимерные связующие, как правило, олигомерные смолы, имеющие вид вязких жидкостей или высококонцентрированных водных растворов.

В процессе отверждения олигомерные смолы переходят в высокополимерное состояние, образуя макромолекулы в виде пространственных сеток. В отвержденном виде они отличаются большей прочностью и теплостойкостью, чем термопластичные полимеры.

Термореактивные полимерные связующие используются в основном для получения полимербетонов и полимеррастворов, но некоторые из них применяются и в полимерцементных материалах. Наибольшее применение среди термореактивных олигомеров нашли эпоксидные, полиэфирные, карбамидные, фенолальдегидные, ацетоноформальдегидные и полиуретановые смолы.

Эпоксидные смолы

Эпоксидные смолы – олигомерные продукты различного состава, молекулы которых содержат две или более реакционноспособные

эпоксидные  и глицидиловые  группы.

Это вязкие жидкости или твердообразные вещества, растворимые в органических растворителях (реже в воде) и плавящиеся при нагревании, прозрачные, от светло-желтого до коричневого цвета. При введении отвердителей эпоксидные смолы переходят в твердое неплавкое и нерастворимое состояние. Отвердителями служат амины, ангидриды органических кислот, фенолформальдегидные смолы и другие продукты. В зависимости от вида отвердителя смолы отверждаются при комнатных или повышенных температурах.

Способность эпоксидных смол к отверждению с образованием макромолекул объясняется наличием в молекулах олигомеров эпоксидных и гидроксильных групп. Большим достоинством эпоксидных смол является то, что они отверждаются без выделения побочных продуктов и имеют очень малую усадку при отверждении.

Отвержденный эпоксидный полимер обладает высокими прочностными показателями, водостойкостью, хорошей адгезией к металлу, дереву, искусственным и природным каменным материалам,

химической стойкостью. Теплостойкость отвержденных полиэпоксидов 150...250°C. Благодаря высоким эксплуатационным свойствам эпоксидные смолы находят применение во многих отраслях промышленности в качестве универсальных клеев, связующих в стеклопластиках, мастиках, полимербетонах, в электротехнической промышленности, для получения лаков и красок и др. Больше всего применяются эпоксидно-диановые смолы, выпуск которых составляет около 80% общего выпуска эпоксидных смол.

Эпоксидно-диановые смолы неотвержденные (ГОСТ 10587-84) представляют собой прозрачные олигомерные продукты желтого или коричневого цвета, получаемые взаимодействием эпихлоргидрина и дифенилолпропана. В зависимости от соотношения компонентов получают смолы, имеющие разную молекулярную массу и физико-механические свойства. Выпускаются эпоксидно-диановые смолы следующих марок: ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16, ЭД-14, ЭД-10 и ЭД-8, где буква Э обозначает эпоксидная, Д – дифенилолпропановая, цифра – массовая доля эпоксидных групп, %.

При нагревании до 35...50°C смолы ЭД-20, ЭД-16 и ЭД-14 переходят в низковязкие подвижные жидкости. Все диановые смолы нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях (ацетоне, бензоле, толуоле и др.). Для отверждения эпоксидных смол, используемых в полимербетонах, мастиках и полимерцементных материалах, применяют аминные отвердители холодного отверждения: диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилтетраамин (ТЭТА), аминофенольные отвердители (АФ-2) и др. Чаще всего применяют полиэтиленполиамин (ПЭПА) – технический продукт: смесь ТЭТА и ДЭТА.

Полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-02-594-75) – темно-окрашенная жидкость плотностью 950...1050 кг/м³ с резким запахом аммиака. ПЭПА гигроскопичен и, образуя с водой раствор, частично гидролизует. Поэтому ПЭПА необходимо хранить в герметических емкостях.

Для отверждения диановых смол берут 10...12% ПЭПА от массы смолы. При недостатке отвердителя смола остается недоотвержденной и не набирает требуемых механических свойств; при избытке отвердителя отверждение протекает очень быстро, а образующийся полимер становится хрупким.

Нагревание заметно ускоряет процесс отверждения. А так как само отверждение идет с выделением теплоты, то при приготовлении больших порций смолы с отвердителем возможно саморазогревание

смеси, сопровождающееся вспениванием и очень быстрым ее затвердеванием.

Для снижения хрупкости отвержденных полиэпоксидов их часто пластифицируют. Для этого можно вводить в смолу 15-20% (по массе) дибутилфталата или других пластификаторов. Пластификаторы, кроме того, эффективно разжижают вязкие смолы, облегчая приготовление смесей. Недостаток такой пластификации – снижение прочности и адгезионных свойств отвержденной смолы и появление хрупкости у полиэпоксидов в процессе эксплуатации в результате улетучивания пластификатора.

Постоянной во времени пластификации эпоксидных материалов можно добиться, используя отвердители-пластификаторы: олигоамиды (ПО-200, ПО-300), полисульфидные (тиоколовые) или карбоксилатные каучуки. Они вводятся в количестве от 30 до 80% массы смолы в зависимости от желаемой степени пластификации полимера.

Для снижения вязкости эпоксидных смол используют древесный и каменноугольные дегти. По показателям прочности и деформативности целесообразно разбавлять эпоксидную смолу дегтем до соотношения 30:70. Специально для строительных целей выпускается эпоксидно-сланцевая смола ЭИС-1.

Для удешевления эпоксидного связующего при его использовании в дорожном строительстве или в качестве антикоррозионного материала эпоксидную смолу совмещают с битумом в соотношении 1:1. Например, применяют композицию (в % по массе): эпоксидная смола – 30...40; битум – 30...40; стирол – 15...20, полиэтиленполиамин – 10...8. С этой же целью эпоксидные смолы модифицируют фурфуролацетоновыми смолами или фуриловым спиртом в соотношении от 1 : 1 до 1 : 4. Однако получаемый после отверждения продукт отличается хрупкостью и нуждается в пластификации.

Для получения полимерцементных материалов используют также водорастворимые эпоксидные смолы: алифатические смолы марок ДЭГ-1 и ТЭГ-1 и эпоксидно-гидентаиновую смолу ЭГ-10.

Эпоксидные смолы при длительной работе с ними могут вызвать раздражение слизистых оболочек, а также оказать общетоксическое действие из-за присутствия в смолах свободного эпихлоргидрина и толуола. При непосредственном контакте неотвержденной смолы с кожей возможно возникновение дерматита или аллергические явления. Поэтому при работе с эпоксидными смолами рабочие должны быть обеспечены защитной одеждой и перчатками. Кожные покровы следует покрывать силиконовыми мазями или защитными пастами.

Смолу, попавшую на кожу, снимать нужно не растворителем, а сухим тампоном из ткани или марли, а затем вымыть водой с мылом.

Эпоксидные смолы не взрывоопасны; они горят лишь при внесении в источник огня.

Полиэфирные смолы

Полиэфирные смолы – смесь олигомерных ненасыщенных эфиров с мономерами (в соотношении по массе 70:30). В качестве олигомерных ненасыщенных эфиров используют полиэфирмалеинаты (смолы ПН-1, ПН-2, ПН-3 и др.) и полиэфиракрилаты (смолы МГФ-9; ТМГФ-11, слокрил и др.). Мономерами, с помощью которых осуществляется сшивка молекул полиэфира по ненасыщенным связям, являются стирол, метилметакрилат, акрилонитрил и др. Мономеры, кроме того, снижают вязкость смолы.

Для отверждения полиэфирной смолы к ней добавляют инициаторы и ускорители отверждения. Инициатором обычно служит какое-либо перекисное соединение. Для ускорения распада перекиси используют активные вещества – ускорители. Наиболее часто для отверждения полиэфирмалеинатов применяют гидроперекись изопропилбензола – гипериз и в качестве ускорителя – нафтенат кобальта в виде 10%-ного раствора в стироле. Оптимальное содержание реагентов составляет соответственно 3...4 и 6...8 % от массы смолы.

Запрещается смешивать инициатор и ускоритель непосредственно друг с другом – это приведет к взрыву с выделением вредных веществ.

Ускоритель и инициатор смешивают по отдельности со смолой. После смешивания со смолой инициатора и ускорителя жизнеспособность смолы ограничена – 20-40 мин. Сначала вязкость смолы нарастает незначительно. Затем наступает период желатинизации смолы с сильным выделением теплоты (возможен разогрев смолы до 80...120°C), когда твердеющая масса переходит в псевдотвердое гелеобразное состояние. Окончательное отверждение длится несколько часов и может быть ускорено нагреванием до 60...80°C. Твердение полиэфирных смол сопровождается значительной усадкой – до 10% по объему, что может привести к появлению трещин и разрушению изделий.

С целью снижения хрупкости полиэфирные смолы модифицируют тиоколовым и карбоксилатными каучуками, вступающими во взаимодействие с полиэфирами.

Карбамидные смолы

Карбамидные смолы (ГОСТ 14231-78) – олигомерные продукты конденсации мочевины (карбамида) с формальдегидом. Это наиболее дешевый и доступный вид синтетических смол, однако, они обладают меньшей прочностью, чем эпоксидные и полиэфирные смолы, и низкой водостойкостью. Недостаток карбамидных смол – наличие в них около 30...40% свободной воды, связывание которой является необходимым условием получения прочного материала. Обычно это достигается введением дополнительных вяжущих — гипса, фосфогипса, изоцианатных продуктов, химически связывающих воду, или цеолитов, впитывающих ее. Применяются карбамидные смолы марок УКС, М-60, МФ-17, М-19-62 и др.

Для отверждения карбамидной смолы необходимо создать кислую реакцию среды (рН 3...4). Поэтому в качестве отвердителя используют минеральные (серную, соляную, фосфорную) или органические (щавелевую, лимонную) кислоты, кислые соли, солянокислый анилин. В практике строительства последний используется наиболее часто. Эффективным катализатором твердения служит сернокислое железо. Необходимость кислой реакции среды затрудняет использование карбамидных смол в сочетании с цементами.

Отверждение карбамидных смол с одновременной пластификацией достигается при использовании полиамидной водорастворимой смолы №86. Модификация карбамидных смол осуществляется ПВА дисперсией, латексами каучуков, поливиниловым спиртом.

Основная трудность применения карбамидных смол в полимерных бетонах – наличие значительных количеств свободной воды в твердеющей смеси, а использование их в полимерцементных материалах затруднено необходимостью поддержания кислой реакции среды.

Фенолальдегидные смолы

Фенолальдегидные смолы – олигомерные продукты конденсации фенола или его производных (крезола, резорцина) с альдегидами (обычно формальдегидом). Фенолформальдегидные смолы выпускаются резольные, отверждающиеся при изменении реакции среды на кислую или при нагревании, и новолачные, нуждающиеся во введении отверждающего вещества. Для получения полимербетонов чаще применяют резольные смолы.

Для отверждения используют серную кислоту, контакт Петрова, бензосульфокислоту БСК и другие сульфокислоты в количестве

10...25% от массы смолы; фосфорная, соляная и органические кислоты дают менее прочные отвержденные композиции.

Лучшими свойствами, чем фенолформальдегидные, обладают резорформальдегидные смолы (например, смолыДФК, ФР, ФРФ). Они хорошо отверждаются формалином при температуре выше 10°C. Жизнеспособность смолы с отвердителем 2...3 ч.

В отвержденном виде фенолальдегидные смолы хрупкие, их модифицируют битумами, каучуком, полиамидами и другими полимерными веществами. Фенольные смолы хорошо совмещаются с эпоксидными.

Ацетоноформальдегидные смолы

Ацетоноформальдегидные смолы – олигомерные продукты конденсации ацетона и формальдегида. В зависимости от соотношения ацетона и формальдегида получают олигомеры марок АЦФ-2 и АЦФ-3 – слабоокрашенные вязкие жидкости, содержащие 10...25% свободной воды. Смолы растворяются в воде и устойчивы к длительному хранению.

Отверждение смол АЦФ происходит в результате взаимодействия карбоксильных, гидроксильных и карбонильных групп в присутствии щелочей и аминов. В качестве отвердителя используют смесь полиэтиленполиамина и гидроксида натрия в количестве 15 и 5% от массы смолы соответственно. Благоприятное влияние щелочной среды на твердение АЦФ смол указывает на возможность их использования в полимерцементных материалах.

Полиуретановые смолы

Полиуретановые смолы – химически активные олигомеры, легко отверждающиеся водой, гликолями. Обладают высокой прочностью, эластичностью, износо- и химической стойкостью. Полиуретановые смолы используют при изготовлении наливных полов, а также для получения эффективных теплоизоляционных материалов, лаков, красок и т.п. Полиуретановый наливной пол – эластичный, с высокой стойкостью к вибро- и ударным нагрузкам, выдерживает отрицательные температуры. Свойства зависят от степени наполненности минеральными компонентами. Широкое применение полиуретановых смол в технологии полимербетонных сдерживается их стоимостью, но на сегодняшний день полиуретановые смолы являются оптимальными связующими для приготовления полимерных полов.

1.4. Каучуки и каучукоподобные полимеры

Каучуками и каучукоподобными называют эластичные материалы. При приложении растягивающей силы они могут удлиняться в 2...10 раз, а при прекращении действия этой силы восстанавливают свои первоначальные размеры. Это свойство объясняется особенностью строения каучуков: во-первых, их молекулы не вытянуты в линию, а как бы свернуты в спираль; во-вторых, взаимодействие между молекулами слабее, чем внутримолекулярные связи, и, в-третьих, молекулы соединены («сшиты») между собой резе.

Большинство каучуков из-за больших размеров молекул довольно плохо растворяется, но сильно набухает в органических растворителях. Улучшить растворимость каучуков можно с помощью термомеханической деструкции их молекул, интенсивно перемешивая или перетирая материал на вальках при повышенной температуре.

При сшивке молекул каучука, называемой вулканизацией, число связей между молекулами увеличивается (рис. 1.1).

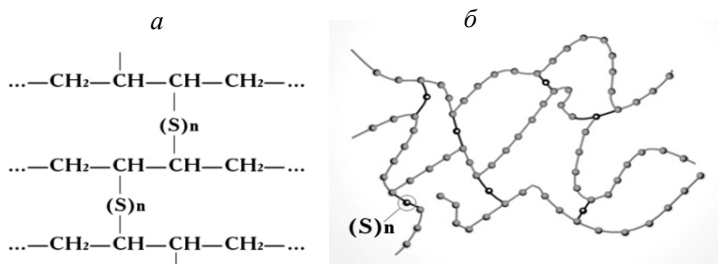


Рис. 1.1. Соединение макромолекул каучука поперечными связями (а) в пространственную вулканизационную сетку (б)

У образовавшегося продукта – резины – по сравнению с каучуком несколько снижается эластичность и совершенно пропадает способность растворяться. При очень большом количестве сшивок образуется твердый прочный материал – эбонит.

Слово «каучук» произошло от индейского слова «кау» – дерево и «учу» – течь, плакать. Первым каучуком, с которым познакомились люди, был натуральный каучук, получаемый из сока южноамериканского дерева – гевеи. Ценные свойства каучука и быстро расширяющиеся области его применения поставили задачу синтеза искусственного каучука. В начале нашего века благодаря усилиям химиков (большой вклад в это внесли русские советские химики – С.В. Лебедев и его школа) начался выпуск различных видов синтетических каучуков (СК). Современная химическая

промышленность выпускает большое количество синтетических каучуков с самыми разнообразными свойствами, в ряде случаев превосходящими по свойствам натуральный.

Каучуки выпускают в виде твердых эластичных продуктов, вязкой жидкости (жидкие каучуки) или в виде водных дисперсий – каучуковых латексов. Латексы содержат 30...60% каучука в виде мельчайших частиц средним диаметром 0,1...0,5 мкм, взвешенных в воде. Слиянию частиц препятствует находящаяся на их поверхности тончайшая оболочка из поверхностно-активных веществ — стабилизаторов. Латексы имеют преимущество перед другими формами синтетических каучуков (СК): они относительно легко совмещаются с другими материалами (цементом, наполнителями), легко распределяются на поверхности тонкой пленкой, абсолютно не горючи и в них отсутствуют дорогостоящие и токсичные органические растворители.

В строительстве каучук и каучукоподобные полимеры используют главным образом для изготовления эластичных клеев, мастик и красок, модификации битумных и полимерных материалов, изготовления материалов для полов и герметиков, а также для модификации бетонов (в последнем случае применяют латексы каучуков).

Чаще в строительстве применяют бутадиен-стирольный, полихлоропреновый, тиоколовый и бутилкаучук; кроме того, используют каучукоподобные полимеры – полиизобутилен и хлорсульфированный полиэтилен.

Бутадиен-стирольные каучуки

Бутадиен-стирольные каучуки получают совместной полимеризацией бутадиена со стиролом (каучук СКС) или с α -метилстиролом (каучук СКМС). Это основной вид синтетических каучуков; на их долю приходится более половины производимых синтетических каучуков. Выпускают большое число марок бутадиен-стирольных каучуков с различным соотношением стирола и бутадиена: от СКС-10 до СКС-65 (цифра показывает процентное содержание по массе стирола в каучуке). Больше всего выпускают каучука марки СКС-30. Он хорошо растворяется в бензине, бензоле и хлорированных углеводородах.

Клеящая способность каучуков СКС невысокая. Для ее повышения в каучуки добавляют канифоль, кумароноинденую смолу или природный каучук. Бутадиен-стирольный каучук достаточно морозостоек и атмосферостоек.

Латексы бутадиен-стирольных каучуков. В строительстве широко применяют водные дисперсии бутадиен-стирольных каучуков с малыми размерами частиц (латексы), отличающиеся относительно низкой стоимостью и доступностью как на отечественном рынке латексы СКС-65 (ГОСТ 10364-75), БС-65А, так и импортных рынках (DL950, DL461, Rhodopas SB278).

Содержание каучука в латексе СКС-65 около 47 %. При смешивании с цементом и другими минеральными порошками данный латекс может коагулировать. Поэтому для строительных целей промышленность выпускает стабилизированный латекс СКС-65 ГП марки «Б». Обычный латекс СКС-65 ГП можно стабилизировать, добавив около 10% стабилизатора – поверхностно-активного вещества ОП-7 (ОП-10) или смеси ОП-7 (ОП-10) с казеинатом аммония (1:1).

На основе латекса СКС-65 получают клеящие мастики (например, клей «Бустилат»), латексно-цементные краски, составы для наливных полов. Латексом модифицируют строительные растворы и бетоны.

К недостаткам бутадиен-стирольных латексов относится быстрое старение пленки, вследствие окисления остаточных двойных связей, что ограничивает срок службы покрытий. Поэтому эти латексы не рекомендуется использовать при производстве фасадных материалов. В некоторых случаях в бутадиен-стирольные латексы добавляют антиоксиданты, которые увеличивают срок службы покрытий.

Полихлоропреновый каучук (наирит)

Полихлоропреновый каучук (наирит) – синтетический каучук, получаемый сополимеризацией хлоропрена с добавкой 5...30% других мономеров. Выпускают твердые высокомолекулярные каучуки молекулярной массой 100 000...500 000, жидкие олигомерные каучуки, используемые для пластификации и антикоррозионных покрытий, и латексы. Плотность твердого каучука 1230 кг/м³. Он хорошо растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах, частично в кетонах и эфирах. Хлоропреновый каучук обладает хорошими клеящими свойствами, поэтому его используют в клеящих мастиках (например, кумароно-наиритовых – КН). Вулканизированные каучуки обладают высокой масло-, бензо- и теплостойкостью.

Бутилкаучук

Бутилкаучук – продукт сополимеризации изобутилена с небольшим количеством 1...5% изопрена. Бутилкаучук – один из самых ценных видов каучуков. Он обладает высокой

морозостойкостью, эластичностью, стойкостью к действию кислорода и озона и исключительно высокой газонепроницаемостью. Бутилкаучук растворяется в бензине, ароматических углеводородах и сложных эфирах, обладает хорошей клейкостью.

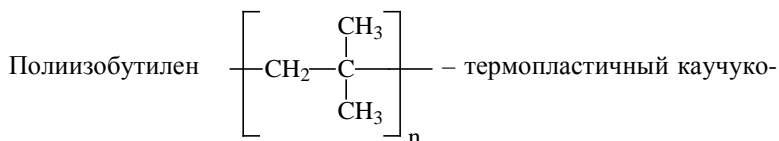
Вулканизированный бутилкаучук отличается высокой термостойкостью (температура деструкции 160...165°C). Он химически инертен, не растворяется, а лишь набухает в углеводородных растворителях; животные и растительные масла не оказывают на него влияния.

Бутилкаучук применяют в автомобильной промышленности, для получения прорезиненных тканей, гуммирования химической аппаратуры, в пищевой промышленности и др. В строительстве бутилкаучук используют для получения клеящих мастик и герметизирующих материалов, а также для модификации битумных и полимерных материалов.

Тиоколовые (полисульфидные) каучуки

Тиоколовые (полисульфидные) каучуки – синтетические каучуки, в молекулах которых в основной цепи содержатся атомы серы (40...80% по массе). Особенность тиоколовых каучуков – высокая стойкость к атмосферному старению и действию растворителей. Выпускают твердые и жидкие каучуки и латексы каучуков. В строительстве их применяют для изоляционных покрытий, стойких к солнечному свету и растворителям, герметизации стыков крупнопанельных зданий и в качестве пластифицирующего компонента в химически стойких мастиках и компаундах.

Полиизобутилен



подобный полимер, в зависимости от молекулярной массы представляет собой либо вязкие клейкие жидкости (молекулярная масса меньше 50000), либо эластичный каучукоподобный материал (молекулярная масса 100 000...200 000).

Полиизобутилен хорошо растворяется в алифатических, ароматических и хлорированных углеводородах и хорошо смешивается с различными наполнителями. Это один из самых легких

полимеров; его плотность 910...930 кг/м³. Полиизобутилен щелоче- и кислотостоек. По химической стойкости и диэлектрическим свойствам он уступает только полиэтилену и фторопласту. Эластичность полиизобутилен сохраняет до температуры –50°С. Поэтому его применяют для модификации полимерных и битумных материалов с целью улучшения их свойств при низких температурах.

Низкомолекулярный полиизобутилен и растворы высокомолекулярного полиизобутилена обладают очень высокими адгезионными свойствами к большинству строительных материалов (дереву, бетону, штукатурке и т. п.). Из низкомолекулярного полиизобутилена изготавливают невысыхающие клеи и мастики для приклеивания полимерных отделочных материалов из поливинилхлорида, полиэтилена и других полимеров с плохой адгезией. На основе полиизобутилена получают также нетвердеющие мастики для герметизации стыков в сборном строительстве.

Из высокомолекулярного полиизобутилена формуют листы для защиты химической аппаратуры от коррозии, для гидро- и электроизоляционных целей. Кроме того, его используют в качестве пластификатора в пластмассах.

Хлорсульфированный полиэтилен

Хлорсульфированный полиэтилен – каучукоподобный продукт, получаемый при взаимодействии полиэтилена с хлором и сернистым ангидридом SO₂. Обработанный таким образом полиэтилен проявляет способность к вулканизации.

Хлорсульфированный полиэтилен хорошо растворяется в ароматических растворителях (толуоле, ксилоле) и хлорированных углеводородах, хуже в ацетоне и совсем не растворяется в алифатических углеводородах. Отличительная черта хлорсульфированного полиэтилена – высокая атмосферостойкость и химическая стойкость; он хорошо противостоит действию кислот, щелочей и сильных отвердителей, разрушающе действует на него лишь уксусная кислота, ароматические и хлорированные углеводороды.

Вулканизированный хлорсульфированный полиэтилен характеризуется высокой термостойкостью. Изделия из него способны длительно работать при температуре –60°...+180°С. Хлорсульфированный полиэтилен хорошо совмещается с каучуками, повышая их износостойкость, теплостойкость и маслостойкость. Применяют хлорсульфированный полиэтилен и резины на его основе для получения износостойких и коррозионностойких покрытий полов.

На его основе получают атмосферо- и коррозионностойкие лаки и краски для защиты металла, бетона и других материалов от атмосферных и химически агрессивных воздействий. Хлорсульфированный полиэтилен применяют также для получения клеев и герметиков и модификации других полимеров.

1.5. Искусственные органические полимеры

К природным полимерным продуктам, применяемым в строительстве и других отраслях хозяйства, относятся природные смолы, органические масла, целлюлоза и некоторые белковые вещества. Для получения вяжущих веществ, применяемых в отделочных работах, используют искусственные полимеры – это модифицированные химическим путем природные полимеры с целью улучшения их свойств.

Модифицированные природные смолы

Природные смолы – продукты растительного происхождения, содержащиеся в жидкостях, которые выделяются на поверхности коры деревьев самопроизвольно или в результате ее ранения. Смолы состоят из смеси органических высоко- и низкомолекулярных веществ. Различают молодые (свежие) смолы, собираемые непосредственно с деревьев (например, живица – сосновая или еловая смола), и ископаемые смолы – продукты жизнедеятельности давно погибших деревьев (янтарь, копалы). Молодые смолы содержат много низкомолекулярных летучих веществ, ископаемые смолы – твердые, хрупкие материалы.

В строительстве чаще применяют продукты, получаемые при переработке смолы хвойных деревьев: канифоль и скипидар.

Сосновая канифоль – хрупкая стекловидная масса желтого цвета, состоящая в основном из смоляных кислот (до 90%). При температуре 55...70°C она размягчается, а при температуре 120°C превращается в жидкость. Канифоль хорошо растворяется во многих органических растворителях: ацетоне, эфире, скипидаре, уайт-спирите и спирте. Растворы канифоли обладают клеящими свойствами. Применяют канифоль в качестве составной части клеящих мастик для улучшения их адгезионных свойств.

Скипидар – бесцветная или желтоватая жидкость с едким запахом, получаемая перегонкой смолы хвойных деревьев с водой и применяемая в медицине и в лакокрасочном производстве.

Олифы. Масляные лаки

Олифы – пленкообразующие вещества на основе уплотненных растительных масел или жирных алкидных смол. Олифы – прозрачные жидкости от желтого до вишневого цвета, хорошо смачивающие дерево, металл и другие строительные материалы. При нанесении тонким слоем они затвердевают (обычно используют не совсем правильный термин «высыхают») в результате окислительной полимеризации: происходит сшивка молекул олифы кислородом воздуха с образованием эластичных пленок, нерастворимых в воде и органических растворителях. Для ускорения твердения олиф часто применяют сиккативы – соли свинца, марганца, кобальта.

Выпускают олифы натуральные, полунатуральные (оксоль) и глифталевые (алкидные). Они отличаются содержанием растительного высыхающего масла – льняного, конопляного, соевого и др. В состав высыхающих масел входят ненасыщенные жирные кислоты, в молекулах которых имеются двойные связи – места, по которым происходит сшивка молекул кислородом воздуха, т. е. окислительная полимеризация. Натуральные олифы целиком состоят из высыхающих масел; полунатуральные – на 50...55%, а глифталевые готовятся на основе алкидного полимера, модифицированного высыхающими маслами. Для строительных целей большей частью используются глифталевые олифы, обеспечивающие необходимое качество материала при минимальном расходе пищевых масел. Олифы применяются в качестве пленкообразующего компонента в масляных красках и как вяжущее – пластификатор в мастиках и замазках при облицовочных работах.

Масляные лаки – растворы натуральных и синтетических смол в высыхающих маслах. Смеси лаков с пигментами называются эмалями. В облицовочных работах лаки и эмали используют как вяжущий и пластифицирующий компоненты в приклеивающих мастиках.

Производные целлюлозы

Целлюлоза самый распространенный природный полимер, образующий стенки растительных клеток. В чистом виде в качестве органического вяжущего целлюлозу не применяют. Она практически не растворяется ни в воде, ни в органических растворителях. На практике в основном используют простые и сложные эфиры целлюлозы.

Нитроцеллюлоза – продукт, получающийся при обработке целлюлозы азотной кислотой; при содержании азота 10-12% такой

продукт называется коллоксилин. Нитроцеллюлоза растворяется в ацетоне, этилацетате; хорошо пластифицируется дибутилфталатом и камфарой. Применяют нитроцеллюлозу для получения шпатлевок и мастик. Нитроцеллюлоза легкогорючий материал.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) – порошкообразный или волокнистый продукт белого цвета, хорошо растворяющийся в воде. Образующийся вязкий раствор обладает хорошими клеящими свойствами. Карбоксиметилцеллюлозный клей биостоек, не токсичен, стоек к действию жиров, масел и органических растворителей. Этот клей используют для наклеивания обоев, изготовления шпатлевок, мастик и штукатурных смесей; в нефтедобывающей и горнообогатительной промышленности для повышения вязкости воды; в текстильной промышленности (как аппретирующее вещество) и полиграфии.

Оксиэтилцеллюлоза – порошкообразный или волокнистый продукт белого цвета, растворимый в воде. Водные растворы характеризуются высокой вязкостью; оксиэтилцеллюлоза в них проявляет свойства поверхностно-активного вещества. Применяется оксиэтилцеллюлоза и ее растворы как загуститель водно-эмульсионных красок, в качестве стабилизатора и эмульгатора в растворных и бетонных смесях, пластификатора в производстве керамических изделий.

Модифицированные белковые вещества

Белковые вещества (казеин, глютин) применяют для строительных целей все в меньших объемах из-за их пищевой ценности и недостаточной водостойкости и биостойкости.

Казеин - порошкообразный продукт, получаемый обработкой кислотой обрат (обезжиренного молока). Казеин плохо растворяется в воде, но хорошо в щелочных растворах. Его применяют для приготовления мастик и шпатлевок, а также после растворения в аммиачной воде (уже в виде казеината аммония) в качестве стабилизатора каучуковых латексов в полимерцементных материалах.

Глютин (столярный клей) получают при вываривании костей, соединительных тканей и кожи животных. Применяется он в основном как добавка в полимерцементных мастиках и растворах.

1.6. Растворители и пластификаторы для полимерных связующих

Для облегчения работы с полимерными связующими или для улучшения их свойств используют растворители и пластификаторы.

Растворители – летучие жидкости, хорошо совмещающиеся с полимерами, создающие с ними молекулярно-дисперсную, стабильно однородную смесь. Способность растворителей растворять тот или иной полимер зависит от их молекулярного строения. Здесь действует закономерность, которая может быть выражена словами «подобное растворяется в подобном». Так, полистирол, содержащий большое число бензольных колец, хорошо растворяется в ароматических растворителях – бензоле, толуоле и практически нерастворим в алифатических углеводородных растворителях – бензине, уайт-спирите. Полиизобутилен, напротив, хорошо растворяется в алифатических углеводородах.

При выборе растворителей необходимо руководствоваться помимо их растворяющей способности и другими свойствами. Главнейшее из них – скорость испарения, которую характеризуют относительной летучестью, показывающей, во сколько раз медленнее по сравнению с ацетоном (он взят за эталон) испаряется испытуемый растворитель при одинаковых условиях (табл. 1.1).

Таблица 1.1

**Относительная летучесть растворителей
(по сравнению с ацетоном)**

Растворитель	Показатель	Растворитель	Показатель
Ацетон	1	Толуол	2,9
Этилацетат	1,4	Этиловый спирт	4,0
Бензол	1,4	Ксилол	6,5
Бензин «Калоша»	1,7	Уайт-спирит	20...30
Дихлорэтан	2,0	Скипидар	30...34

Если скорость испарения очень велика, то возможно его улетучивание в процессе приготовления или при укладке смеси. Испаряющийся растворитель вызывает усадку твердеющего связующего.

Если скорость испарения растворителя мала, то это может вызвать замедление твердения материала и ухудшение его свойств. Так, при использовании термореактивных олигомерных смол может произойти такое явление: часть растворителя, оставаясь в материале после отверждения смолы и испаряясь в дальнейшем, образует в материале поры, снижающие его физико-механические свойства.

Во всех случаях необходимо обоснованно выбирать вид и количество растворителя, помня, что применение растворителя, в

особенности в избыточном количестве, приводит к ухудшению свойств затвердевшего полимерного связующего.

К другим не менее важным свойствам растворителей относятся: химическая инертность к составляющим смеси и материалам, на которые наносится смесь, и минимальная токсичность. По степени уменьшения токсичности растворители располагаются в такой последовательности: дихлорэтан, ксилол, толуол, бензол, ацетон, этилацетат, уайт-спирит, бензин «Калоша», скипидар.

Органические растворители горючи, а их пары вместе с воздухом при определенной концентрации образуют взрывоопасные смеси. Поэтому в помещениях, где хранятся растворители и работают с ними, надо строго соблюдать правила противопожарной безопасности: нельзя разводить открытый огонь, курить, все подсоединения электрических приборов должны исключать возможность искрообразования. При открывании металлических емкостей, содержащих органические растворители, следует пользоваться инструментом, не вызывающим искрообразования, и закрывать емкости только предназначенными для этой цели пробками.

В зависимости от химического состава органические растворители делятся на углеводородные (алифатические, алициклические, ароматические, нефтяные и терпеновые), кислородосодержащие (кетоны, спирты, эфиры и т.п.) и галогеносодержащие (хлорированные и др.) углеводороды.

Алифатические (пентан, изопентан, гексан и др.) и алициклические (циклогексан, циклопентан и др.) углеводороды – легколетучие бесцветные жидкости со слабым запахом. Они обладают слабой растворяющей способностью и относительно дороги. В чистом виде для строительных целей применяются крайне редко.

Ароматические углеводороды (бензол, ксилол, толуол и др.) – бесцветные жидкости с характерным запахом. Они обладают значительно большей, чем алифатические углеводороды, растворяющей способностью, однако их применение ограничивает высокая токсичность. Ароматические растворители хорошо растворяют битум, деготь, каучуки, полистирол, мочевиноформальдегидные, эпоксидные и другие олигомеры и легко смешиваются с другими углеводородными растворителями. В строительной практике чаще других применяют сольвент нефтяной и каменноугольный, представляющие собой ксилол с примесью других ароматических углеводородов.

Нефтяные растворители – одни из самых дешевых и доступных растворителей, получаемые при фракционировании нефти. Состоят

они в основном из смеси алифатических углеводов с некоторой примесью ароматических.

В качестве частичной замены в эти растворители могут добавляться керосин и лигроин.

Терпеновые растворители содержат ненасыщенные углеводороды. В строительстве из этого класса растворителей применяют скипидар (терпеновое масло). Он хорошо растворяет органические масла, насыщенные полиэфирные (глифталевые) полимеры, кумароновые смолы, канифоль.

Кетоны – кислородосодержащие растворители, из которых в строительстве наиболее широко применяется ацетон – легкокипящая жидкость с температурой кипения 56°C. Он хорошо растворяет многие полимеры и олигомерные смолы (эпоксидные, фенолформальдегидные и др.) и эфиры целлюлозы. Благодаря способности растворять жиры ацетон используют для обезжиривания поверхностей перед нанесением клеящих мастик. Ацетон хорошо смешивается как с органическими растворителями, так и с водой. Недостаток его – гигроскопичность, так как в смеси с водой он хуже растворяет некоторые полимеры и отрицательно действует на физико-механические свойства полимерных материалов.

Спирты – кислородосодержащие растворители, из которых в строительстве применяют только низшие одноатомные спирты (метанол и этанол). Метиловый спирт из-за высокой токсичности применяется ограниченно.

Сложные эфиры – кислородосодержащие растворители, получаемые взаимодействием спиртов с органическими кислотами. Чаще всего применяют эфиры уксусной кислоты (ацетаты): метилацетат, этилацетат и бутилацетат – прозрачные жидкости с более или менее сильным фруктовым запахом. Это относительно дорогие растворители, применяют их обычно в смеси с другими более дешевыми растворителями.

Пластификаторы – вещества, вводимые в полимерные материалы с целью повышения эластичности и пластичности хрупких полимерных связующих. Действие пластификаторов в упрощенном виде можно объяснить тем, что относительно небольшие молекулы пластификатора, проникая между молекулами полимера, ослабляют межмолекулярные связи и тем самым повышают подвижность полимерных молекул. Для этого пластификаторы должны обладать следующими свойствами: хорошо совмещаться с полимером, образуя с ним стабильную смесь; быть малолетучими; проявлять

пластифицирующее действие не только при нормальной, но и при пониженной температуре.

Основной вид пластификаторов, применяемых в строительстве, – эфиры фталевой кислоты (фталаты) и эфиры фосфорной кислоты (фосфаты) – например, трикрезилфосфат. Из фталатов нашли применение дибutilфталат (ДБФ) и диоктилфталат (ДОФ).

Кроме низкомолекулярных применяют высокомолекулярные пластификаторы, отличающиеся высокими эластическими свойствами. Например, битумные материалы пластифицируют добавками каучука и резин, полимерные связующие – веществами, вступающими во взаимодействие с олигомерными смолами во время твердения. К таким пластификаторам относятся полимерные эпоксицированные масла и олигомерные полиэфиры (молекулярной массой около 2000). Преимущество таких пластификаторов в том, что они не летучи и не экстрагируются из материала растворителями.

ГЛАВА II. ПОЛИМЕРЦЕМЕНТНЫЕ БЕТОНЫ

2.1. Общие сведения о полимерцементных материалах

Полимерцементные материалы – большая группа материалов, получаемых на основе двух вяжущих веществ: минерального вяжущего и полимерного связующего. В качестве минерального вяжущего могут быть использованы гипсовые, магнезиальные и гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, но наиболее часто – различные виды цемента. Полимерное связующее вводится непосредственно в тесто минерального вяжущего (бетонную смесь), и их твердение происходит совместно.

Обычно в полимерцементных материалах минерального вяжущего в несколько раз больше, чем полимерного связующего. Основной характеристикой состава полимерцементных материалов служит отношение (по массе) полимерного компонента к минеральному – полимерцементное отношение (П/Ц).

Полимерцементные материалы можно рассматривать как композиционные строительные материалы, основу которых составляет матрица затвердевшего минерального вяжущего с распределенным в ней в той или иной форме затвердевшим полимером. В зависимости от типа наполнителя и заполнителя и степени наполнения различают полимерцементные мастики с тонкодисперсным наполнителем и полимерцементные растворы и бетоны с мелким и крупным наполнителем.

В качестве полимерного компонента в полимерцементных материалах используют термопластичные полимеры (поливинилацетат, акриловые полимеры и др.) и каучуки, олигомерные терморезактивные смолы (эпоксидные, карбамидные) и мономерные продукты (например, фурфуролацетоновый мономер).

Олигомерные и мономерные продукты в процессе твердения материала переходят в полимерные продукты под действием отвердителей, инициаторов или в результате воздействия температуры, pH среды и т. п.

В зависимости от физического состояния вводимого полимерного компонента полимерцементные материалы могут быть четырех типов:

I – на основе водных растворов мономеров, олигомеров или полимеров;

II – на основе водных дисперсий полимеров или олигомеров;

III – на основе вязкожидких водонерастворимых олигомеров;

IV – на основе водонерастворимых порошкообразных полимеров или олигомеров.

Взаимное влияние минерального вяжущего и полимерного связующего приводит к образованию нового композиционного полимерцементного материала. У полимерцементных материалов обычно высокая адгезия к другим материалам (во много раз превышающая адгезию соответствующего минерального вяжущего), высокая износостойкость и стойкость к ударам. Полимерцементные материалы могут быть получены с высокой морозостойкостью, водонепроницаемостью, стабильно высокими диэлектрическими свойствами и многими другими специальными свойствами. Модуль упругости полимерцементных материалов снижается при увеличении содержания полимера.

Существенное влияние небольших количеств полимерного связующего на свойства материала объясняется структурными особенностями полимерцементных материалов, т. е. характером расположения полимера в матрице минерального вяжущего.

Полимерное связующее образует упругие прослойки между кристаллическими новообразованиями минерального вяжущего, адсорбируется на поверхности частиц заполнителя и благодаря высоким адгезионным свойствам повышает прочность и деформативность материала при растяжении и изгибе. Часть полимера закрывает поры, снижая водопоглощение материала, повышая его морозостойкость и водонепроницаемость. Высокая адгезия полимерцементных смесей к другим материалам (например, полимерцементный раствор прекрасно сцепляется с поверхностью

старого раствора) также объясняется присутствием в материале полимерного связующего, которое концентрируется на поверхности раздела «старый материал – полимерцементная смесь».

Как правило, прочностные свойства полимерцементных материалов мало отличаются от свойств материалов на чистых минеральных вяжущих. Обычно прочность при сжатии у полимерцементных материалов немного ниже, а прочность при растяжении и изгибе выше (в некоторых случаях в 1,5...2 раза), чем у аналогичных материалов на минеральном вяжущем. При применении высокопрочных терморезактивных полимеров могут быть получены материалы с повышенными прочностными характеристиками.

Расход полимеров в полимерцементных материалах составляет 2...20% от массы минерального вяжущего (П/Ц = 0,02...0,2), но стоимость самого полимера значительно выше (в 10...100 раз), чем стоимость минеральных вяжущих. Поэтому стоимость полимерцементных растворов и бетонов значительно выше, чем обычных цементных. Так, например, латекс-цементный раствор на латексе СКС-65 с П/Ц = 0,12 дороже обычного раствора в 1,5...2 раза. Стоимость полимерцементных материалов на терморезактивных водонерастворимых олигомерах еще выше: так, эпоксидно-цементные растворы с П/Ц = 0,10...0,15 дороже обычных цементно-песчаных растворов в 10 раз и более.

Повышенная стоимость и специфические свойства полимерцементных материалов определяют рациональные области их применения: тонкослойные покрытия, приклеивающие составы при отделочных и ремонтных работах, гидроизоляционные и герметизирующие, электроизоляционные и омоноличивающие составы.

На технологию приготовления и свойства полимерцементных материалов и соответственно на области их рационального применения большое внимание оказывает физическое состояние полимерного связующего: водный раствор, водная дисперсия, вязкая водонерастворимая жидкость, водонерастворимый порошкообразный продукт. Поэтому далее будут рассмотрены общие особенности полимерцементных материалов на различных по физическому состоянию полимерных компонентах.

2.2. Полимерцементные материалы на водорастворимых полимерах

Наиболее простой вариант совмещения теста минерального

вяжущего с полимерным – использование водорастворимых полимеров. Их растворяют в воде затворения и на этом растворе готовят смесь с минеральным вяжущим. Полимер, введенный в смесь в растворенном виде, оказывает существенное влияние на процесс гидратации цемента минерального вяжущего, например, замедляя ее и изменяя в некоторой степени состав и структуру новообразований. Это влияние тем сильнее, чем выше концентрация полимера в растворе. Поэтому при использовании водорастворимых полимеров оптимальные П/Ц = 0,01...0,025, во всяком случае, не более 0,1.

Для получения максимального эффекта от полимерной добавки желательно применять термореактивные полимеры, переходящие в нерастворимое состояние внутри формирующейся цементной структуры. При этом помимо повышения прочностных свойств материала (обычно на 20...40%) изменяется характер его порового пространства. Часть пор становится замкнутыми благодаря образованию полимерных мембран; поверхность открытых пор покрывается полимерной пленкой, приобретая гидрофобные свойства. Такой материал характеризуется повышенной морозо- и коррозионной стойкостью и непроницаемостью по отношению как к воде, так и к органическим жидкостям.

Реже применяют водорастворимые термопластичные полимеры, например поливиниловый спирт или производные целлюлозы. В таком случае полимер вводится не для придания материалу повышенной водонепроницаемости и морозостойкости, а с иными целями, например для повышения адгезии смеси к другим материалам. ПВС добавляют в гипсовые шпатлевки для улучшения их сцепления с основанием и замедления схватывания гипсового вяжущего.

Впервые полимерцементные материалы на водорастворимых полимерных смолах были предложены в 30-х годах для улучшения свойств изделий на магниевых вяжущих с добавкой фенолформальдегидных смол. Позже начали проводить исследования по использованию водорастворимых эпоксидных смол ДЭГ-1, ТЭГ-17, а потом и с эпоксидно-гидентаиновой смолой ЭГ-10 в сочетании с водорастворимыми отвердителями. Оптимальные дозировки таких смол – около 2% от массы цемента. При введении этих смол отмечается относительно сильный пластифицирующий эффект, позволяющий снизить В/Ц бетонной или растворной смеси. Поэтому негативное влияние растворенной смолы на гидратацию цемента не только компенсируется, но и перекрывается улучшением физико-механических свойств за счет снижения содержания воды в смеси.

Полимер же, модифицируя поровое пространство цементного камня, повышает его непроницаемость и морозо- и коррозионную стойкость.

Кроме эпоксидных смол можно использовать относительно дешевые и доступные карбамидные смолы, но трудность вызывает необходимость поддержания кислой среды для процесса твердения..

Отличительная черта полимерцементных бетонов на водорастворимых карбамидных и эпоксидных смолах – способность к быстрому твердению во влажных условиях. Однако для достижения максимальной прочности необходимо полное высыхание бетона. Поэтому в качестве оптимального режима твердения рекомендуется первые 7...14 сут. выдерживать материал во влажных условиях, а затем – в воздушной среде с относительной влажностью 50...70%.

В качестве полимерного связующего могут быть использованы и мономерные продукты в сочетании с катализаторами полимеризации (или поликонденсации), например фуриловый спирт с солянокислым анилином в соотношении 7:1. Для такого полимерного вяжущего оптимальное П/Ц = 0,07...0,1. Бетоны с добавкой фурилового спирта с солянокислым анилином характеризуются высокой масло- и бензостойкостью.

Из-за замедленного структурообразования полимерцементных бетонов и растворов с водорастворимыми полимерными связующими и медленного высыхания такого бетона его марку рекомендуется определять через 45-60 суток, а не через 28 сут. твердения. Для ускорения процесса твердения цемента рекомендуется вводить ускорители твердения, например хлорид кальция CaCl_2 в количестве 1...1,5% от массы цемента, но данный ускоритель впоследствии может давать высолы на поверхности материала. С другими ускорителями можно познакомиться в ГОСТ 24211-2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия».

В процессе приготовления полимерцементных материалов с водорастворимыми полимерами следует точно соблюдать дозировку полимерного связующего, так как увеличение его количества сверх рекомендованного приведет к сильному ухудшению физико-механических свойств готового материала из-за замедления органическим вяжущим процесса гидратации и структурообразования минерального вяжущего.

2.3. Полимерцементные материалы на водных дисперсиях полимеров

Первые попытки получения полимерцементных бетонов и растворов, сделанные ещё в 20-30-х годах прошлого столетия

русскими и английскими строителями, были с использованием латексов натурального и синтетических каучуков. Опыт применения таких латекс-цементных материалов, в то время они применялись для устройства аэродромных покрытий и резервуаров для хранения жидкостей, показал, что латекс-цементные бетоны и растворы обладают несомненными преимуществами перед обычными бетонами благодаря высокой износостойкости, трещиностойкости и водонепроницаемости. Кроме того, совмещение водной дисперсии (латекса каучука) с бетонной смесью осуществлялось довольно просто и без изменений в общепринятой методике бетонирования. Однако реальное развитие применения полимерцементных материалов началось лишь когда химическая промышленность освоила массовый выпуск различных видов водных дисперсий полимеров: поливинилацетата и его сополимеров, полиакрилатов, поливинилхлорида, различных типов синтетических каучуков.

Полимерцементные материалы на водных дисперсиях полимеров – наиболее распространенный тип полимерцементных материалов. Введение полимера в тесто минерального вяжущего в виде водной дисперсии позволяет получать материалы с П/Ц до 0,15...0,20. Более высокое содержание оказывает угнетающего действия на твердение минерального вяжущего. Основной причиной такого воздействия служат стабилизаторы полимерных дисперсий – водорастворимые органические поверхностно-активные вещества, содержание которых в дисперсии составляет 5...10% от массы полимера. При этом сами частицы полимера размером 0,1...10 мкм нерастворимые в воде не оказывают подобного влияния. Таким образом, в полимерцементных материалах на основе водных дисперсий полимеров при П/Ц = 0,1...0,2 содержание водорастворимых органических веществ будет не более 1...2% от массы минерального вяжущего, что соответствует верхнему пределу содержания ПАВ и других органических добавок в растворах и бетонах.

Наличие большое количество стабилизирующих ПАВ в полимерных дисперсиях объясняется тем, что полимерные дисперсии являются термодинамически неустойчивыми системами. Различные внешние воздействия могут привести к коагуляции дисперсии. При этом частицы дисперсии соединяются друг с другом, образуя крупные агрегаты.

Одна из наиболее распространенных причин коагуляции – действие электролитов. При этом их действие тем сильнее, чем больше заряд коагулирующих ионов. Кроме того, другой причиной коагуляции могут быть механические воздействия. Например,

интенсивное перемешивание при получении смеси. При перемешивании или вибрации возрастает частота и интенсивность соударений частиц дисперсии, что повышает вероятность их слияния. При механических воздействиях коагуляционные процессы протекают локально и сопровождаются появлением отдельных частиц коагулюма, а не одновременной коагуляцией всей дисперсии.

Часто коагуляция происходит в результате десорбции стабилизатора с полимерных частиц, что облегчает их слияние при соударениях. Десорбция стабилизатора может произойти при добавлении к дисперсии каких-либо порошкообразных материалов с высоко развитой поверхностью (в нашем случае добавления цемента и песка), на которую и переходит часть стабилизирующего ПАВ. Еще одной причиной десорбции может быть разведение дисперсии водой (при малых П/Ц и большом водосодержании полимерцементных смесей). В этом случае небольшое количество полимерной дисперсии смешивается с относительно большим количеством воды затворения. В результате чего часть молекул стабилизатора десорбируется с поверхности частиц полимера и переходит в растворенном виде в дисперсионную среду, в результате смещения адсорбционного равновесия.

Таким образом, при приготовлении полимерцементных растворов и бетонов одновременно действуют несколько коагулирующих факторов: 1) появление в водной среде ионов Ca^{+2} при растворении и гидролизе клинкерных минералов; 2) механические воздействия при перемешивании смесей; 3) десорбция стабилизатора в результате введения новых дисперсных фаз (цемента и песка); 4) разведение дисперсии водой затворения. В случае же коагуляции полимерной дисперсии в бетонной смеси до ее укладки всё положительное действие полимера на материал не сможет проявиться, так как в смеси образуются коагулюмы – крупные сгустки полимерных частиц. Подвижность смеси при этом резко падает и смесь становится неудобоукладываемой.

Проверяют отсутствие коагуляции (совместимость) полимерной дисперсии с тестом минерального вяжущего следующим образом: готовят полимерцементное тесто с В/Ц = 0,35 при соотношении П/Ц = 0,1 (по сухому остатку). Например, 20 г латекса СКС-65 (он содержит приблизительно 50% сухого полимера) и 25 г воды смешивают со 100 г цемента. Если при перемешивании образуется пластичное цементное тесто, которое в течение 2 ч не резко не загустевает, то латекс стабилизирован по отношению к данному цементу. Различные виды цемента оказывают различное коагулирующее действие на

различные полимерные дисперсии. Если же проверка дала отрицательный результат, необходимы дополнительные лабораторные испытания латекса, в результате которых определяют оптимальное количество и вид стабилизирующей добавки.

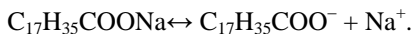
Стабилизаторы полимерных дисперсий

Устойчивость полимерных дисперсий обуславливается наличием в дисперсионной среде поверхностно-активных веществ – стабилизаторов.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – вещества, способные накапливаться на поверхностях раздела фаз (для водных дисперсий полимера это поверхность полимерных частиц). ПАВ создают на поверхности частиц адсорбционно-сольватный защитный слой, в случае водной дисперсионной среды – адсорбционно-гидратный – препятствующий сближению частиц и их коагуляции. Препятствием к сближению частиц могут быть:

- расклинивающее давление воды, связанной в адсорбционном слое молекулами или ионами стабилизатора;
- электростатическое отталкивание одноименно заряженных ионов, адсорбированных на поверхности частиц и образовавших двойной электрический слой;
- стерический эффект отталкивания, обусловленный размерами и конфигурацией адсорбированных молекул стабилизатора на границе раздела фаз.

ПАВ могут быть двух типов: ионогенные и неионогенные. *Ионогенные* ПАВ распадаются в воде на ионы, при этом один ион, содержащий органическую часть молекулы ПАВ, является защитным ионом, адсорбирующимся на частице полимера своей органической частью. Заряженная часть этого иона способствует образованию вокруг частицы полимера двойного электрического слоя. Примером ионогенного ПАВ может служить обычное мыло – стеарат натрия, диссоциирующее в водной среде с образованием поверхностно-активного аниона:



Неионогенные ПАВ имеют так называемые дифильные молекулы: одна часть молекулы – полярная – имеет сродство к воде, другая – неполярная – к полимеру.

Для стабилизации полимерных дисперсий в строительной практике обычно применяют неионогенные ПАВ – вещество ОП-7 и ОП-10 или смесь этих веществ с казеинатом аммония в соотношении 1:1.

Этот комплексный стабилизатор получают из смеси (мас. ч.): казеин – 1; вещество ОП-7 (ОП-10) – 1; 25%-ный водный раствор аммиака – 1; вода – 4. Казеин, раствор аммиака и воду помещают в смеситель и нагревают до 70...80°C при постоянном перемешивании до получения однородного продукта. Затем добавляют ОП-7 (ОП-10) и массу повторно перемешивают.

Полученный стабилизатор совмещают с латексом из расчета 1:10 (по сухому веществу). Стабилизированный таким образом латекс выпускается под маркой СКС-65 ГП марки «Б».

Существует два подхода при расчете необходимого количества стабилизатора для предотвращения коагуляции дисперсии, вводимой в цементное тесто. Если исходить из того, что основной причиной коагуляции дисперсии является цемент (выделение Ca^{+2} в водную среду, адсорбция стабилизатора частицами цемента), определяют количество стабилизатора в зависимости от расхода цемента. Эта величина обычно составляет 1...2% от массы цемента.

На практике же часто пользуются дисперсиями, в которые заранее введен стабилизатор (обычно около 10% от массы полимера). Для полимерцементных композиций с П/Ц = 0,1...0,2 в этом случае мы имеем необходимую степень стабилизации по отношению к цементу (1...2%). Однако для композиций с низким П/Ц = 0,04...0,08 количество стабилизатора в дисперсии по отношению к цементу может оказаться недостаточным и понадобится дополнительная стабилизация.

Таким образом, при приготовлении полимерцементных смесей во избежание получения материалов с плохими свойствами необходимо при всех изменениях состава смеси или ее компонентов проверять, нет ли коагуляции полимерной дисперсии. Ранее [1] считалось, что исключение составляет ПВА дисперсия (ПВАД), которая, не нуждается в дополнительной стабилизации в полимерцементных материалах. Объяснялось это тем, что стабилизатором в ПВАД служит поливиниловый спирт (ПВС), который добавлен еще на стадии эмульсионной полимеризации винилацетата в ПВА; при этом в щелочной среде цементного теста количество поливинилового спирта в ПВАД увеличивается в результате поверхностного гидролиза самого ПВА. Однако, как показали исследования [2] полимерцементные дисперсии с ПВАД также нуждаются в стабилизации для получения полимерцементных материалов с хорошими физико-механическими свойствами. Часто в состав полимерцементных композиций необходимо вводить ускорители твердения, например хлорид кальция,

жидкое стекло, так как стабилизаторы полимерных дисперсий замедляют процессы гидратации и твердение минеральных вяжущих.

Свойства ПЦ-материалов на основе водных дисперсий полимеров. Полимерная дисперсия, введенная в цементную смесь (цементное тесто, растворную или бетонную смесь), оказывает некоторое пластифицирующее действие. Причин этого явления несколько:

1) в цементных смесях одной из главных характеристик служит водоцементное отношение (В/Ц). При добавлении в цементную смесь полимерной дисперсии необходимо учитывать воду, содержащуюся в дисперсии, при определении общего количества воды затворения. Иначе, добавляя полимерную дисперсию в цементную смесь, мы как бы увеличиваем содержание в ней жидкости и тем самым разжижаем смесь.

2) ПАВ, стабилизирующие полимерные дисперсии, одновременно являются и пластификаторами цементных смесей, а их количество, приходящееся на цемент в полимерцементных смесях, близко к оптимальным расходам пластификаторов в обычных бетонах и растворах.

3) присутствие в цементных смесях полимерных дисперсий вызывает сильное воздухововлечение в смесь, что также оказывает сильное пластифицирующее действие.

Указанные факторы позволяют снизить В/Ц смеси без снижения ее пластичности. Так, например, при введении латекса СКС-65 ГП «Б» в цементно-песчаный раствор состава 1 : 3 с увеличением П/Ц равная пластичность смесей (расплав конуса на встряхивающем столике 120 мм) достигается при все уменьшающихся значениях В/Ц (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Зависимость водоцементного отношения равноподвижных смесей от полимерцементного отношения

П/Ц	0	0,06	0,09	0,12
В/Ц	0,5	0,42	0,35	0,29

Для разных видов цемента, полимерных дисперсий и стабилизирующих систем эти значения будут различные, но общая закономерность сохраняется. При снижении В/Ц прочность бетонов и растворов возрастает. Такая же зависимость наблюдается и для полимерцементных бетонов и растворов, но ее четкому проявлению мешают некоторые особенности таких бетонов и растворов.

Так как присутствие в полимерцементной смеси стабилизирующих ПАВ (ОП-7, ОП-10, поливинилового спирта) вызывает сильное воздухововлечение при перемешивании (содержание вовлеченного воздуха в смеси может достигать до 10...12%), то наблюдается уменьшение средней плотности смеси, при этом поризация цементного камня неизбежно снижает его прочность. Однако из-за того, что образующиеся поры в основном замкнутые, показатели водопоглощения, водонепроницаемости и морозостойкости материала не снижаются, а благодаря положительному действию полимерного вяжущего даже повышаются.

Добиться повышения прочности и улучшения водонепроницаемости и морозостойкости полимерцементных материалов можно, применив специальные вещества – пеногасители, снижающие эффект воздухововлечения до минимума. *Пеногасители* – это обычно эмульсии кремнийорганических полимерных веществ типа полиметилсилоксанов, вводимые в очень малых количествах. Например, для эффективного подавления воздухововлечения при применении латекса СКС-65, стабилизированного 10% вещества ОП-7, достаточно 0,5% пеногасителя от массы латекса (по сухому остатку).

Присутствие полимерной дисперсии в полимерцементном бетоне оказывает сложное воздействие на процесс твердения минерального вяжущего. В смесях, наносимых на пористое основание, благодаря повышенной водоудерживающей способности смесь не обезвоживается, что способствует улучшению условий гидратации цемента. При твердении в воздушно-сухих условиях полимерная дисперсия замедляет испарение влаги из твердеющего материала и улучшает условия гидратации минерального вяжущего. Но одновременно присутствие в твердеющей системе водорастворимых органических веществ замедляет твердение цемента. Поэтому при твердении во влажных условиях полимерцементные материалы медленнее набирают прочность, чем чисто цементные. Кроме того, влажные условия препятствуют процессу пленкообразования из полимерной дисперсии, т.е. замедляется формирование структуры полимерного связующего.

Все эти обстоятельства необходимо учитывать при определении оптимального режима твердения для бетона и растворов с полимерными дисперсиями. Обычно принимают следующий режим твердения: первые 7...10 дней во влажных условиях, а далее – в воздушно-сухих. Такой режим обеспечивает формирование достаточно прочной минеральной структуры, а затем – полимерной.

Многие полимерные дисперсии обладают высокими адгезионными свойствами (например, ПВА дисперсия, дивинилстирольные и другие латексы). Полимерцементные смеси на их основе также характеризуются высокими адгезионными показателями. Даже при относительно небольших П/Ц = 0,06...0,10 полимерцементные растворы характеризуются в 5...10 раз более высокой адгезией к другим материалам (бетону, стеклу, металлам), чем обычные цементные растворы. Это объясняется тем, что в результате адсорбции адгезивом полимерной дисперсии в пограничном слое возрастает содержание полимера. Интересно отметить, что при правильно подобранном составе и режиме твердения адгезия полимерцементного материала может оказаться выше, чем адгезия чистой полимерной дисперсии. Причина такого явления в том, что в полимерцементных составах достигается меньшая толщина полимерных пленок, а условия их формирования более благоприятны, чем при применении чистых дисперсий.

Полимерцементные мастичные составы, растворы и бетоны на водных дисперсиях полимеров находят широкое применение в качестве отделочных составов при штукатурных и плиточных работах, устройстве покрытий полов, для особо прочной кладки стен, при гидроизоляции и ремонте бетонных и железобетонных конструкций.

2.4. Полимерцементные материалы на водонерастворимых олигомерах и полимерах

Водонерастворимые олигомерные продукты по агрегатному состоянию могут быть вязкожидкими, смолообразными веществами или твердыми продуктами.

В первом случае для получения полимерцементных материалов полимеры эмульгируют тем или иным способом в тесто минерального вяжущего. Твердые олигомеры и термопластичные полимеры для введения в тесто минерального вяжущего должны быть превращены в тонкодисперсные порошки.

Полимерцементные материалы на вязкожидких олигомерах

Полимерцементные материалы на вязкожидких олигомерах – к этому типу относятся материалы на основе эпоксидных, полиэфирных, полиуретановых и других смол. Их совмещение с тестом минерального вяжущего производится с помощью эмульгаторов. Для этого, например, применяют оксиэтилцеллюлозу в количестве около 0,5% от массы минерального вяжущего.

Оксиэтилцеллюлоза растворяется в воде затворения. После приготовления теста минерального вяжущего в него при интенсивном перемешивании вводят вязкожидкий олигомер. При этом олигомер распределяется в виде мельчайших капель в тесте минерального вяжущего. От слияния и отделения полимера от теста вяжущего олигомерная смола защищена эмульгатором и высокой вязкостью самого теста. Можно диспергировать жидкие эпоксидные смолы в вязком цементном тесте без введения эмульгатора. В этом случае полимерцементная смесь при П/Ц больше 0,1...0,15 характеризуется значительной липкостью. Получить полимерцементные смеси такого же состава, но лишенные липкости, можно при использовании порошкообразной оксиэтилцеллюлозы и совмещении эпоксидного олигомера с сухим цементом, смешанным с нужным количеством оксиэтилцеллюлозы.

Низкое и независящее от П/Ц содержание эмульгатора позволяет увеличивать количество вводимого в смесь полимера. Для этого класса полимерцементных материалов характерны высокие П/Ц = 0,1...0,3. В таких полимерцементных материалах одновременно существуют две взаимно проникающие структуры: цементная и полимерная, обеспечивающие материалам высокие физико-механические свойства.

Доказательством существования двух взаимно проникающих структур может служить экспериментальное сравнение прочностных свойств эпоксидно-цементного материала и двух модельных составов: в первом отсутствует отвердитель эпоксидной смолы и она остается в готовом материале в вязкожидком состоянии (т. е. не участвует в создании прочной структуры), во втором – цемент заменен молотым песком той же тонкости помола и только отверждающаяся смола обеспечивает прочность материала.

Полимерцементные материалы на порошкообразных водонерастворимых полимерных продуктах

При приготовлении полимерцементных смесей с использованием порошкообразных продуктов последние вводятся как обычный тонкодисперсный наполнитель. Для его совмещения с тестом вяжущего не нужны эмульгаторы и стабилизаторы. А так как сам полимерный продукт нерастворим в воде, то введение в бетонную смесь полимера не изменяет в заметной степени ее удобоукладываемость и не влияет на гидратацию и структурообразование минерального вяжущего.

Обычно порошкообразные полимерные продукты – гидрофобные вещества, и их частицы поэтому плохо смачиваются водой. Имея

меньшую плотность, чем тесто минерального вяжущего, несмачиваемые водой частицы полимера проявляют тенденцию к отделению от смеси. Для облегчения гомогенизации смеси целесообразно обрабатывать полимерную добавку ПАВ для придания частицам гидрофильности.

Порошкообразным полимерным продуктом могут быть тонкоизмельченные твердые термореактивные олигомерные смолы, порошкообразные термопластичные полимеры и модифицированные природные термопластичные смолы.

Из олигомерных термореактивных смол применяют твердые эпоксидные смолы, используемые вместе с порошкообразными водонерастворимыми отвердителями, твердые резольные фенолформальдегидные смолы и др. Из термопластичных полимеров используют порошкообразные (получаемые эмульсионной полимеризацией) – полистирол, поливинилхлорид и др. Находят применение порошкообразный пек (твердый остаток от перегонки дегтя) и парафины.

В полимерцементных материалах с порошкообразными полимерами при твердении образуется сплошная матрица минерального вяжущего, в которой дискретно распределены частицы полимерного продукта.

После затвердевания минерального вяжущего материал необходимо нагреть для расплавления полимерного продукта. При этом жидкий полимер перераспределяется в поровом пространстве минеральной матрицы, изменяя характер пор: образуя замкнутые поры и гидрофобизируя поверхность пор. Термореактивные смолы при этом необратимо затвердевают.

Модифицированный таким образом материал нельзя назвать в полном смысле полимерцементным, так как в нем полимерный компонент не является вторым вяжущим и не образует сплошного структурного элемента в материале, хотя вводится непосредственно в исходную смесь. Роль полимерного компонента сводится в основном к изменению свойств материала по отношению к действию воды (снижаются водопоглощение, гигроскопичность и водопроницаемость и повышается морозостойкость), кроме того, повышаются электроизоляционные свойства материала.

Такой вид полимерцементных материалов можно назвать бетонополимерами с внутренней пропиткой. Однако хотя технология этих материалов значительно проще, чем технология бетонополимеров, но такого эффекта упрочнения бетона, который наблюдается при пропитке бетона жидкими полимерными

продуктами, в рассматриваемых материалах нет. Одна из причин этого в том, что полимерный компонент вводится в бетонную смесь и занимает в бетоне определенный объем. При плавлении полимерного продукта он лишь перераспределяется в поровом пространстве, но суммарный объем пор при этом не изменяется.

Нужно отметить еще один вид бетона с порошкообразным полимерным компонентом – суспензионным полистиролом, содержащим в своем составе легкокипящую жидкость – изопентан. Частицы такого полистирола при нагревании до температуры 80...100°C размягчаются и увеличиваются в объеме в 10...30 раз за счет вскипания изопентана (этот вид полистирола используется для получения полистирольного пенопласта). Бетон из смеси цемента, молотого шлака или песка, суспензионного полистирола и воды получают, нагревая бетонную смесь, помещенную в замкнутую форму, заполненную на 15...20%, до температуры 80...90°C. Нагрев необходимо начинать до начала схватывания цемента. При этом частицы полистирола вспучиваются, увеличиваясь в диаметре с 0,2...2 до 3...15 мм, и уплотняют цементное тесто. После завершения твердения цемента получается легкобетонное изделие с наполнителем из пенополистирольных гранул.

2.5. Влияние состава полимерцементной композиции на свойства бетонной смеси и бетона

Полимерцементные бетоны характеризуются наличием двух активных составляющих, обладающих вяжущими свойствами: минерального вяжущего и органического связующего.

Цемент (или другое минеральное вяжущее) с водой образует цементный камень, склеивающий частицы заполнителя в монолит. Полимер по мере удаления воды из бетона образует на поверхности пор, капилляров, зерен цемента и заполнителя тонкую пленку, которая обладает хорошей адгезией и способствует повышению сцепления между заполнителем и цементным камнем, улучшает монолитность бетона и работу минерального скелета под нагрузкой. В результате полимерцементный бетон приобретает особые свойства: повышенную по сравнению с обычным бетоном прочность при растяжении и изгибе, более высокую морозостойкость, хорошие адгезионные свойства, высокую износостойкость, непроницаемость. В то же время особенности полимерной составляющей определяют и другие особенности полимерцементного бетона: в ряде случаев несколько повышенную деформативность, снижение показателей прочности при

водном хранении. Однако вид полимерного компонента, заметно влияя на свойства полимерцементного бетона, может обеспечивать получение материалов, отличающихся от средних показателей.

Наиболее распространенными добавками полимеров в цементные бетоны являются поливинилацетат (ПВА), латексы и водорастворимые смолы.

Обычно применяется ПВА в виде водной дисперсии, содержащей около 50% сухого вещества и некоторое количество поливинилового спирта как стабилизатора. После высыхания образуется твердая пленка, обладающая некоторым водопоглощением и набуханием. Влажное хранение ПВА сопровождается снижением прочности, а после высыхания прочность быстро нарастает. Подобным же образом проявляет себя ПВА в бетоне.

Латексы дивинилстирольные СКС-30, СКС-50, СКС-65 и СКС-65 ГП характеризуются отношением дивинила к стиролу соответственно 70:30; 50:50; 35:65; с увеличением содержания стирола повышается прочность и твердость полимера и снижается его эластичность. Применяют также латексы дивинилнитрильный СКН-40 и карбоксилатный СКД-1.

Основным фактором, определяющим влияние добавки на свойства полимерцементного бетона, является полимерцементное отношение. Обычно оптимальная добавка ПВА составляет 10...20% от массы цемента. При применении латекса, чтобы не было коагуляции полимера, вводят стабилизатор (казеинат аммония, соду и др.).

Введение полимерных добавок увеличивает пластичность растворов смесей по сравнению с чисто цементными. Прочность увеличивается, если бетон выдерживается в воздушно-сухих условиях (влажность воздуха 40...50%), при выдерживании во влажных условиях (влажность 90...100%) прочность снижается. Сравнение свойств обычного и полимерцементного раствора (соотношение цемент : песок как 1 : 3) приведено в табл. 2.2. В сухих условиях особенно возрастает прочность при изгибе (в 1,5...2 раза), прочность при сжатии увеличивается в меньшей степени.

Водорастворимые смолы вводятся в бетон в небольших количествах (приблизительно 1...2% от массы цемента), поэтому такие полимерцементные материалы принято относить к обычным цементным бетонам с добавками полимеров. Хорошие результаты получены при введении в бетон добавки водорастворимых эпоксидных смол ДЭГ-1, ТЭГ-1 и полиамидной смолы №89. Эти смолы, имея гидроксильную группу $-OH$, характеризуются высокой адгезией к различным материалам, включая новообразования цементного камня,

кварц, гранит и другие виды заполнителей. Смола №89 полимеризуется в щелочной среде без введения инициатора. Смолы ДЭГ-1 и ТЭГ-1 вводят в воду затворения вместе с отвердителем. Отверждение их в щелочной среде бетона происходит интенсивнее, и цепи полимера обладают большой эластичностью.

Таблица 2.2

Прочность при сжатии цементно-полимерных композиций

П/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа		Предел прочности при изгибе, МПа	
	сухие образцы	влажные образцы	сухие образцы	влажные образцы
0	10,8	13,6	4,8	6,7
0,1	14,8	12,5	13,1	6,0
0,2	16,5	11,2	14,8	5,6
0,3	9,4	7,4	12,1	4,6

Из водорастворимых смол наиболее перспективной в получении полимерцементных бетонов является ацетоноформальдегидная смола (АЦФ). Выгодно отличаясь от большинства полимерных добавок механизмом действия, АЦФ, как ПАВ неионогенного типа, оказывает полифункциональное влияние на процессы гидратации и твердения минерального вяжущего. Добавки АЦФ обеспечивают высокие пластифицирующие и прочностные эффекты, улучшают поровую структуру бетона, повышают водонепроницаемость и морозостойкость бетона с одновременной экономией цемента.

Составы бетонной смеси с 0,15% АЦФ и сокращенным на 10...12% расходом цемента приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Составы бетонной смеси с добавкой АЦФ

Класс бетона	Содержание компонентов, кг/м ³				Количество добавки, кг/м ³	Экономия расхода цемента, кг/м ³
	вода	цемент	песок	щебень		
В15	154	270	759	1184	0,406	35
В25	152	340	715	1193	0,510	45
В30	180	490	635	1135	0,735	59

2.6. Применение полимерцементных бетонов

Введение полимеров в бетоны (растворные смеси) существенно изменяет свойства материала: повышается их пластичность смеси, возрастает связанность и водоудерживающая способность. Эти явления в особой мере проявляются при введении некоторых видов полимерных дисперсий. Добавка полимера в полимерцементные смеси (П/Ц = 0,07...0,15) позволяет при сохранении необходимой подвижности и водоудерживающей способности смеси снизить В/Ц и уменьшить расход цемента.

У затвердевших полимерцементных растворов наблюдается повышенная по сравнению с обычными растворами адгезия к другим строительным материалам и, несмотря на несколько большую усадку при твердении, они оказываются более трещиностойкими. Для полимерцементных растворов характерна в 1,5...2 раза более высокая прочность при изгибе и растяжении, чем у чисто цементных растворов.

Применение полимерцементных бетонов (растворов) наиболее рационально в производстве:

- монолитных и сборных железобетонных конструкций и изделий, эксплуатируемых в условиях сульфатной агрессивности (фундаменты, цокольные и стеновые блоки, сваи, трубы, ирригационные лотки и т. п.);
- изделий для животноводческих комплексов, в том числе решетки для перекрытия сточных лотков пола животноводческих помещений;
- крупноразмерных элементов повышенной трещиностойкости (плиты, оболочки и т. п.);
- различных видов сплошных и опорных покрытий полов с повышенными показателями износо- и трещиностойкости, а также беспыльности;
- дорожные и аэродромные покрытия с высокой износостойкостью и адгезией к старому бетону, что имеет огромное значение для ремонта покрытий.

Полимерцементные материалы для полов

Полимерцементные бетоны применяют для устройства полов в помещениях с интенсивным движением людей (вестибюли зрелищных зданий, магазины), транспорта на резиновых шинах (электрокары, погрузчики и т. п.) и повышенными требованиями к чистоте и

беспыльности (цеха точного машиностроения, приборостроения и т.п.). В качестве полимерного вяжущего в них также применяют водные дисперсии полимеров (обычно ПВА дисперсию или латекс СКС-65). Свойства таких полимерцементных бетонов: истираемость не более $0,8 \text{ г/см}^2$, водопоглощение не более 2%, коэффициент размягчения $0,6 \dots 0,7$ (для бетона на ПВА дисперсии) и $0,8 \dots 0,9$ (для бетона на латексе СКС-65) при прочности на сжатие $25 \dots 30 \text{ МПа}$.

Полимерцементные материалы на ПВАД обладают высокой износостойкостью и стойкостью к ударным воздействиям. Так, у такого полимерцементного бетона, твердевшего на воздухе при 50% относительной влажности, стойкость к истиранию резко возрастает при увеличении П/Ц (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Испытания полимерцементного бетона на основе ПВАД на стойкость к истиранию

П/Ц	0	0,05	0,10	0,20
Относительная стойкость к истиранию	1	3	12	20

Аналогичная зависимость наблюдается и для полимерцементных материалов на основе латексов каучуков. Поэтому одной из первых областей применения полимерцементных материалов были покрытия полов общественных и промышленных зданий, дорожные и аэродромные покрытия. Для покрытий полов применяют два типа полимерцементных материалов: мастичные составы и полимерцементные бетоны.

Мастичные составы дают возможность на прочном основании получать тонкослойное (толщиной $2 \dots 4 \text{ мм}$) бесшовное цветное покрытие пола, отличающееся долговечностью и декоративностью. Такие покрытия делают в помещениях, где нет больших ударных нагрузок на пол, но требуются гигиеничность и износостойкость покрытия.

В качестве минерального вяжущего в мастичных составах используют портландцемент и реже – глиноземистый цемент. Для получения цветных покрытий применяют белый или цветные портландцементы. Полимерным связующим служат дисперсии термопластов — пластифицированная ПВА дисперсия, дисперсии сополимеров ПВА или латексы СК. С увеличением содержания полимера повышаются износостойкость и эластичность покрытия и в некоторых пределах его адгезия к основанию, но твердость покрытия падает.

Обычно П/Ц в мастичных покрытиях принимают в пределах 0,15...0,20. Наполнителями в мастичных составах служат мелкозернистые пески (крупностью менее 0,63 мм), молотый песок и каменная мука.

Свойства мастичных покрытий в большой степени зависят от качества подготовки основания. Участки, пропитанные маслом, необходимо вырубить и заделать цементным или полимерцементным раствором с прочностью не ниже прочности основания. Для этих целей целесообразно использовать полимерцементный раствор с низким П/Ц = 0,06...0,1. Всю поверхность основания перед укладкой покрытия тщательно очищают от пыли и мелкого мусора обдуванием сжатым воздухом или другим способом. При реконструкции старых сильно загрязненных полов рекомендуется уложить перед устройством полимерцементного покрытия стяжку толщиной 40...50 мм из цементно-песчаного раствора марки не ниже 200.

Непосредственно полимерцементное покрытие выполняется по следующей технологии: грунтование основания, укладка полимерцементной стяжки, нанесение шпаклевочного слоя и нанесение лицевого слоя.

Для грунтования используют разведенную водой ПВА дисперсию или латекс СКС-65 (соотношение дисперсия : вода от 1 : 8 до 5 : 8) или низковязкую полимерцементную композицию (соотношение цемент : дисперсия 1:1), разведенную водой до вязкости 40...45с по вискозиметру ВЗ-4. Грунт наносят пистолетом-распылителем с диаметром выходного отверстия 2,5...3 мм. Грунтовка, затекая в поры основания и хорошо сцепляясь с ним, обеспечивает необходимое сцепление всего покрытия с основанием. Именно поэтому грунтовка должна быть жидкой и малоконцентрированной.

После высыхания грунтовки, примерно через 2...4 ч, наносят шпаклевочный состав. Шпаклевочные составы содержат относительно большое количество цемента и наполнителя. Вязкость шпаклевочного состава – 100...150с по ВЗ-4 – обеспечивается добавлением необходимого количества воды. Шпатлевку наносят также распылением с помощью пневматических установок. Время твердения шпаклевочного состава 15...20 ч.

Затвердевший шпаклевочный слой шлифуют машиной с абразивными камнями № 36...46. На отшлифованную и очищенную от пыли поверхность наносят второй шпаклевочный или непосредственно лицевой слой. Необходимое количество шпаклевочных и лицевых слоев определяется толщиной покрытия. При общей толщине покрытия 3...4 мм лицевой слой наносят два раза. Готовые покрытия

после затвердевания могут быть отшлифованы тонкими абразивами и после очистки и обеспыливания натерты мастиками или покрыты лаками (пентафталевым № 170, полиуретановым № 290 и др.).

Покрытия на латексе СКС-65 рекомендуется применять в условиях воздействия воды и водных растворов, а на основе ПВА – в условиях воздействия масел и нефтепродуктов.

В качестве заполнителей в таких бетонах применяют: песок из дробленых горных пород или обыкновенный кварцевый песок и каменную крошку или щебень из твердых полирующихся пород (мрамор, гранит и т. п.) крупностью 5... 10 мм.

Рекомендуется следующий состав полимерцементных бетонов для покрытий полов (мас. ч.): портландцемент марки 400 или 500 – 100; ПВА дисперсия (или латекс СКС-65 ГП стабилизированный) – 15...20; песок – 140...200; каменная крошка или щебень – 260...350; пигменты целочестойкие – 5...10; вода – до обеспечения подвижности бетонной смеси 3...4 см (или погружения эталонного конуса 40...50 мм).

При применении латекса необходимо проверить, не коагулирует ли он в бетонной смеси, и при необходимости произвести его стабилизацию.

Бетонную смесь готовят в бетоно- или растворосмесителях вместимостью 100...300 л. Сначала заливают полимерцементную дисперсию и воду и засыпают необходимое количество сухих пигментов. Эту смесь перемешивают 3...4 мин и добавляют цемент. После 2...3 мин перемешивания вводят заполнитель и перемешивают; общее время перемешивания должно быть 8...10 мин. Приготовленную смесь используют в течение 2...3 ч. Разбавлять загустевшую смесь водой запрещается.

Основание готовят так же, как и для мастичных составов, включая грунтование разбавленной 6...8 раз полимерной дисперсией. Бетонную смесь укладывают полосами шириной 2...2,5 м, уплотняя и выравнивая ее поверхность виброрейками.

Твердение покрытий с латексом СКС-65 осуществляют в воздушно-сухих условиях с периодическим увлажнением поверхности бетона, а покрытия с ПВА должны находиться первые трое суток во влажном состоянии, а далее в воздушно-сухих условиях. Через 7...10 сут поверхность бетона шлифуют; открывающиеся при этом раковины заделывают полимерцементным раствором (П/Ц = 0,15...0,2). Кроме крошки из декоративных горных пород в качестве заполнителя используют легкие пористые заполнители (например, керамзит). Такой пол, хотя имеет пониженную износостойкость и менее декоративен, характеризуется меньшим теплоусвоением.

Полимерцементные материалы для дорожных покрытий. Ремонт покрытий

Высокие износостойкость и адгезия к старому бетону позволяют использовать полимерцементные бетоны и растворы для ремонта бетонных покрытий дорог, аэродромов, каналов и других подобных сооружений. Для этих целей обычно применяют полимерцементные составы на основе водных дисперсий: латексов СК, сополимерных дисперсий винилацетата с винилхлоридом, винилхлорида с винилиден-хлоридом и др. Ремонт поврежденных бетонных покрытий производят мелкозернистыми (песчаными) бетонами состава 1:(2...3) с П/Ц = 0,1...0,15. С целью повышения износостойкости и долговечности покрытия в полимерцементные смеси добавляют кремнийорганические пеногасители.

Ремонт дорожных и аэродромных покрытий производят следующим образом. Ремонтируемую поверхность очищают металлическими щетками и обеспыливают. Перед укладкой полимерцементного раствора поверхность смачивают водой. Если поверхность оставить сухой или обработать грунтовочным составом, то долговечность ремонтируемых участков сокращается: через 1...2 года наблюдается отслоение покрытий. Это объясняется образованием в таких случаях полимерной прослойки на границе старый бетон – полимерцементный бетон; эта прослойка при изменении влажностного и температурного режима покрытия в результате атмосферных воздействий, периодически набухая и давая усадку, вызывает отслоение отремонтированного слоя.

На смоченную поверхность укладывают полимерцементную смесь слоем толщиной 1...3 см. В солнечную и ветреную погоду быстрое высыхание полимерцементной смеси приводит к образованию поверхностной корки и растрескиванию бетона. Чтобы снизить потерю влаги и предотвратить растрескивание, отремонтированные поверхности покрывают полимерными латексами или влагоемкими материалами. Через 7...10 суток отремонтированные участки можно открывать для эксплуатации.

Для быстрого ремонта повреждений можно использовать эпоксидно-цементные растворы с П/Ц = 0,1...0,2 на глиноземистом цементе. Такие растворы затвердевают через сутки.

Глубокие повреждения дорожных покрытий ремонтируют с использованием полимерцементного раствора в качестве промежуточного слоя, осуществляющего адгезионные функции, и обычного бетона, заполняющего весь остальной объем повреждения.

Отделочные полимерцементные составы

Современные отделочные покрытия наружных поверхностей должно удовлетворять следующим требованиям:

- иметь высокие декоративные и эксплуатационные свойства;
- долговечность отделочного слоя должна быть не менее срока службы материала основания;
- отделка должна быть технологичной;
- невысокие единовременные затраты на отделку должны сочетаться с минимальными расходами на ремонтно-восстановительные работы.

Этим требованиям во многом отвечают мастичные полимерцементные покрытия толщиной 2...4 мм. Имея значительно меньшую толщину и соответственно меньший расход материалов, чем штукатурные покрытия, мастичные составы закрывают мелкие дефекты бетонных поверхностей, чем принципиально отличаются от лакокрасочных покрытий.

Декоративный эффект мастичных покрытий достигается за счет применения светлых вяжущих веществ (белого цемента, извести, гипсовых вяжущих и их смесей) и светлых заполнителей в сочетании со щелочестойкими пигментами, а также благодаря мелкозернистой фактуре, получаемой при пневматическом нанесении состава на основание.

Один из главных вопросов при разработке новых отделочных материалов – обеспечение долговечности покрытия. На долговечность системы «отделочный слой – основание» оказывают влияние следующие факторы: величина адгезии отделочного слоя к основанию; соотношение деформативных свойств слоев; паро- и водопроницаемость отделочного слоя; морозостойкость отделочного слоя.

В полимерцементных мастичных составах полимерный компонент улучшает свойства покрытия по отношению к действию двух первых факторов, определяя высокую адгезию мастичных составов и их повышенную деформативность.

Водные дисперсии полимеров образуют паропроницаемые пленки, но уменьшают при этом водопоглощение материала, что положительно сказывается на его морозостойкости. Кроме того, при твердении мастичного состава полимерцементный компонент замедляет испарение воды из слоя покрытия, улучшая условия гидратации цемента.

В настоящее время разработано и применяется много отделочных мастичных составов на основе ПВАД и сополимерных дисперсий,

латексов СК. Для отделки керамзитобетонных панелей рекомендуются полимерцементные составы на белом цементе и пластифицированной ПВАД. Покрытия состоят из трех слоев (табл. 2.5): грунтовочного, отделочного (собственно мастичное покрытие) и защитно-декоративного (этот слой не является обязательным):

Таблица 2.5

Основные слои покрытия и их составы

Состав слоя	Мас.ч.	Расход (на 100 м ² покрытия, кг)
<i>Грунтовочный слой</i>		
Цемент белый марки 400	100	8
ПВАД (по сухому веществу)	16,5	2,65 (жидк.)
Вода в количестве, обеспечивающем вязкость по ВЗ-4 30...40 с		
<i>Отделочный слой</i>		
Цемент белый марки 400	100	40
ПВАД (по сухому веществу)	25	20 (жидк.)
Известковое тесто (2:1)	100	40
Песок кварцевый белый (d < 1,2 мм)	450	180
Титановые белила сухие	5,7	2,5
Слюда пылевидная	3	0,6
Вода в количестве, обеспечивающем получение смеси подвижностью (по глубине погружения эталонного конуса) 9...9,5 см		
<i>Защитно-декоративный слой</i>		
ПВАД (по сухому веществу)	100	1,6...1,8
ГКЖ-10 (30% концентрация)	90	1,4...1,5
Слюда чешуйчатая (0,6...1,2 мм)	20	0,4...0,5
Вода	800...900	15...16

Жизнеспособность подобных грунтовочных и отделочных составов не более 4 ч. Отделка панелей мастичными составами должна проводиться при температуре не ниже +10° С. Распалубленную панель перед отделкой очищают от пыли, цементной пленки и масляных пятен. Крупные раковины и сколы заделывают цементно-песчаным раствором на основе ПВАД с П/Ц = 0,1. На подготовленную таким образом поверхность распылителем, кистью или валиком наносится грунтовочный слой.

Через 30...40 мин после нанесения грунтовочного слоя мастикометом с диаметром сопла 5 мм с расстояния 30...40 см наносится отделочный состав в два слоя. Толщина первого слоя не более 1,5 мм. Через 15...20 мин наносится второй слой толщиной 1,5...2 мм. Защитно-декоративный слой можно наносить спустя 4 ч. Вывозят

готовые изделия на склад в летнее время через 6...8 ч, а в зимнее – через 12 ч после нанесения последнего слоя. Рассмотренные полимерцементные покрытия имеют следующие физико-механические показатели (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Физико-химические показатели полимерцементных покрытий

Показатель	Значение
Прочность при сжатии в сухом состоянии, МПа	16...17
Прочность при сжатии в насыщенном водой состоянии, МПа	3.5...4
Водопоглощение, %	7...10
Прочность сцепления с основанием, МПа: через 3 сут твердения после 35 циклов замораживания	1...1.5 0,6...0,9

Полимерцементные мастичные составы применяют для защитной отделки газобетонных стен. Для этого используют латекс-цементные составы с П/Ц = 0,9...0,12 с пенообразующей добавкой. Использование в качестве полимерной добавки каучукового латекса объясняется повышенными требованиями к водостойкости покрытия.

Шпатлевочные полимерцементные составы

Шпатлевки с применением полимерных добавок облегчают отделочные работы и улучшают качество подготовки основания под окончательную отделку. Введение полимерного компонента повышает пластичность и связность шпатлевочных смесей без потери ими мате́риалов, для большинства полимерцементных шпатлевок характерны повышенные адгезионные свойства.

Для внутренней отделки сухих помещений применяют гипсовые шпатлевки, модифицированные водорастворимыми полимерами (например, поливиниловым спиртом ПВС, карбоксиметилцеллюлозой КМЦ и др.) или водными дисперсиями полимеров (ПВАД или дивинилстирольными латексами), а также смесями синтетических полимеров с природными полимерными клеями (например, глютино-вым клеем), которые выполняют функцию замедлителя схватывания гипсового вяжущего. Кроме гипса и полимерного компонента в состав шпатлевок входит тонкомолотый наполнитель (например, мел, асбестовая пыль, тальк).

Наличие в гипсовой шпатлевке полимерного компонента увеличивает сроки схватывания гипсового вяжущего, что облегчает

работу с ним, и снижает водосодержание шпатлевочной смеси благодаря пластифицирующему действию, что делает шпатлевочный слой более плотным. Гипсовое вяжущее, связывая воду, ускоряет твердение шпатлевки.

Для шпатлевания поверхностей, работающих во влажных условиях (стены ванн, душевых, а также наружные), применяют шпатлевки на гидравлических вяжущих: портландцементе и чаще на гипсоцементнопуццолановом вяжущем. Полимерным компонентом в таких шпатлевках могут быть латексы синтетических каучуков, ПВА, акриловые и другие дисперсии.

Полимерцементные шпатлевки (ПЦШ) применяют для подготовки железобетонных панелей под окраску в заводских условиях.

Полимерцементная шпатлевка на основе водной дисперсии полимера ВДП (дивинилстирольный латекс с комплексным стабилизатором) имеет следующий состав (мас. ч.): гипсоцементно-пуццолановое вяжущее – 100; ВДП – 10; клей костный (замедлитель схватывания) – 2...8; вода – 35...45.

Подвижность смеси по вискозиметру Сутгарда должна быть 120...150 мм. Жизнеспособность состава при содержании костного клея 2 мас. ч. – 3...4 ч и 8 мас. ч. – до 24 ч. После твердения шпатлевочный состав должен иметь прочность при сжатии до 14 МПа, адгезию (на сдвиг) – до 1 МПа, морозостойкость – не менее 35 циклов.

Облицовочные (приклеивающие) растворы

Полимерцементные растворы на основе латексов каучуков, ПВАД и сополимеров ПВА успешно применяют для крепления керамической, каменной, стеклянной и шлакоситалловой облицовки. Наряду с повышенной адгезионной прочностью полимерцементные растворы обеспечивают стабильность адгезии во времени; при креплении обычными цементными растворами прочность сцепления облицовочных плиток с основанием через 7...10 дней снижается вследствие усадки цементного раствора. При применении полимерцементных растворов также наблюдается усадка, обычно даже несколько большая, но благодаря информативности самого раствора напряжения в контактной зоне раствор облицовочный материал, возникающие из-за усадки и снижающие прочность склеивания, уменьшаются и прочность сцепления не снижается.

Для наклеивания керамических плиток для пола на бетонное основание хорошие результаты дает латекс-цементный раствор следующего состава (мас. ч.): портландцемент марки не ниже 400 – 100; стабилизированный латекс СКС-65 ГП «Б» или ВДП (по сухому

веществу) – 7; песок с $M_k = 1,8...2,2-300$; вода – до подвижности раствора на встряхивающем столике 160...180 мм (т. е. около 40 мас. ч.). При приготовлении раствора латекс смешивают с водой затворения. Разбавлять загустевший раствор водой не допускается. Толщина слоя раствора должна быть 5...15 мм. Плитки перед наклеиванием необходимо увлажнять. Через 2...4 ч после наклеивания затирают швы и очищают поверхности плиток, так как позже из-за сильного сцепления латекс-цементной смеси с керамикой очистка будет затруднительной. Такой же раствор может быть применен при заводской облицовке железобетонных элементов с последующей пропаркой.

Для крепления облицовочных керамических, стеклянных и других плиток на наружные стены и в помещениях с повышенной влажностью также рекомендуются латекс-цементные растворы, но с несколько повышенным П/Ц=0,1...0,15.

При применении латекс-цементных растворов следует проверять стабильность латекса в цементном тесте, так как в случае коагуляции латекса он только ухудшает свойства раствора.

Для крепления облицовки внутренних стен рекомендуются полимерцементные составы на основе ПВАД или дисперсий сополимеров ПВА; такие растворы годятся для облицовки стен даже при условии периодического увлажнения. Обычно используется раствор следующего состава (мас. ч.): портландцемент марки не ниже 400 – 100; ПВАД (по сухому веществу) – 10...12; песок кварцевый крупностью до 1,2 мм – 300...400; ускоритель твердения $CaCl_2$ – 1.

Воду добавляют в количестве, необходимом для получения смеси с подвижностью по погружению эталонного конуса 5...6 см. При подборе количества воды следует помнить, что добавка ПВАД пластифицирует смесь и поэтому В/Ц таких растворов ниже, чем чисто цементных. Затирают швы и очищают плитки также не позже чем через 2...4 ч после окончания облицовочных работ.

Штукатурные полимерцементные растворы

Модификация штукатурных растворов полимерами производится для повышения прочности сцепления штукатурного слоя с основанием и улучшения физико-механических свойств штукатурного слоя.

При модификации цементно-песчаных штукатурных растворов дисперсиями полимеров можно существенно снизить расход цемента и работать «тощими» растворами (состава 1:5...1:6). Это возможно потому, что полимерная дисперсия пластифицирует растворную смесь как непосредственно своим присутствием, так и благодаря эффекту

воздуховлечения (8...12% от объема смеси); при этом растворная смесь не теряет связности и имеет высокую водоудерживающую способность.

Особенно перспективно использование штукатурных растворов на основе гипсоцементно-песчаного вяжущего (ГЦПВ) и водных дисперсий полимеров. Такие растворы применяют для наружного и внутреннего оштукатуривания, но наибольший эффект достигается при использовании их в декоративных растворах и мастичных составах для отделки фасадов; используют их также для устройства выравнивающего слоя под рулонные покрытия пола.

В растворы на ГЦПВ вводят 10...15% латекса СКС-65 или ПВАД (по сухому остатку) от массы вяжущего. Полимерные добавки повышают прочность растворов в 1,5...2 раза и морозостойкость при применении ПВАД в 6...7 раз, а СКС-65 – в 8...9 раз. Полимерные добавки, оказывая пластифицирующее действие, позволяют снизить В/Ц раствора до 0,5...0,65 и увеличить содержание заполнителей в растворе при сохранении его механических свойств. Для отделки фасадов рекомендуется следующий состав раствора на ГЦПВ (мас. ч.): ГЦПВ – 100; ПВАД (или СКА-65) – 10...15; песок кварцевый – 300...500; пигменты – 0...2; стеарат кальция (гидрофобизатор) – 0...2; вода – до требуемой консистенции.

В заводских условиях готовят сухие смеси из ГЦПВ, пигментов, гидрофобизирующей добавки и песка и отдельно водной дисперсии полимера. На строительном объекте сухую смесь затворяют полимерной дисперсией с добавлением необходимого количества воды.

Для замедления схватывания в растворную смесь вводят 2%-ный клеевой замедлитель или полифосфат натрия. В таком случае смесь будет годна к употреблению в течение 3...4 ч.

Кладочные полимерцементные растворы

В кладочных полимерцементных растворах полимерный компонент повышает сцепление раствора с другими стеновыми элементами (стеновыми камнями, блоками) и увеличивает прочность раствора при растяжении. Необходимость в растворах с повышенной адгезией и прочностью возникает при возведении зданий в сейсмических районах, когда на кладку могут действовать изгибающие и сдвигающие силы, вызывающие нормальные растягивающие и касательные (сдвигающие) напряжения между раствором и кирпичом (блоком), а также при заводском изготовлении кирпичных панелей – при этом отпадает необходимость в армировании кладки.

Изоляционные полимерцементные составы

За счет уплотняющего действия полимерных добавок и частичного превращения порового пространства цементного камня из системы сообщающихся пор в отдельные замкнутые поры многие полимерцементные материалы с успехом применяются для изоляции и герметизации стыков строительных конструкций. Изоляционные покрытия защищают основной материал конструкции (емкости, фундамента, каркаса здания) от агрессивного воздействия жидких сред; уменьшают фильтрацию жидкости через стенки емкостей и предохраняют жидкости от отрицательного воздействия материала емкости.

Полимерцементную изоляцию применяют для устройства внутренней и наружной изоляции железобетонных конструкций, подвергающихся гидростатическому напору водных или слабоагрессивных сред. Полимерцементной штукатуркой можно изолировать стены подземных сооружений (тоннелей, коллекторов, каналов), стены и перекрытия водонаполненных сооружений (резервуары, бассейны-отстойники). Полимерцементную изоляцию не применяют, если она контактирует непосредственно с питьевой водой.

При устройстве изоляционных покрытий общего назначения толщиной 20...50 мм применяют мелкозернистые полимерцементные бетоны марок 150...200 с П/Ц = 0,05...0,08. Для устройства покрытий толщиной 10...20 мм при наличии агрессивных солевых водных сред П/Ц бетона принимают 0,1...0,12. В качестве полимерцементной добавки применяют латекс СКС-65 или другие каучуковые латексы. Наилучшие показатели по водонепроницаемости и коррозионной стойкости дают материалы на дисперсии сополимера метилметакрилата и хлоропрена марки МХ-30 с обязательной стабилизацией веществом ОП-7 или ОП-10 (6...8 % от массы сухого остатка дисперсии). Если полимерцементную смесь наносят вручную, то ее подвижность (осадка конуса) должна быть 6...7 см, если методом торкретирования – 9...10 см.

При устройстве гидроизоляции при гидростатическом напоре более 0,1 МПа полимерцементный гидроизоляционный слой следует армировать стальной сеткой.

Для гидроизоляции внутренних поверхностей резервуаров для хранения воды, соков и т. п. применяют многослойную изоляционную конструкцию. При этом тонкий слой, соприкасающийся с жидкостью, выполняется из эпоксидных компаундов, а промежуточные слои между эпоксидной изоляцией и железобетонной конструкцией – из полимерцементного раствора. Эти слои не только обеспечивают

гидроизоляцию резервуара, но и предохраняют эпоксидное покрытие от деформации за счет создания подстилающих слоев. При этом в промежуточных полимерцементных слоях П/Ц материала возрастает от первого слоя к последнему. Толщина этих слоев 0,3...0,5 мм.

Перед нанесением полимерцементных слоев поверхность бетона очищают от пыли и грунтуют разбавленной полимерной дисперсией.

Герметизирующие полимерцементные растворы

Благодаря высокой адгезии и деформативности полимерцементные растворы применяют для заделки стыков сборных железобетонных конструкций. Для этого применяют цементно-песчаные растворы с добавкой латексов СК или ПВА дисперсии при П/Ц = 0,1...0,15.

Для герметизации стыков подземных сооружений из сборных элементов, например швов между тубингами в тоннелях метро, рекомендуются эпоксидно-цементные растворы, обеспечивающие водонепроницаемость шва под давлением 0,1 МПа через 1 ч и 0,5 МПа через 24 ч после укладки материала в шов.

В таких растворах для обеспечения быстрого твердения в качестве минерального вяжущего применяют глиноземистый цемент, а в качестве полимерного связующего – низковязкую эпоксидную смолу ЭД-20, отверждаемую системой из низкомолекулярного полиамида ПО-300, играющего также роль внутреннего пластификатора полиэпоксида, и аминный отвердитель ПЭПА или УП-606/2. Для совмещения эпоксидной смолы с цементным тестом используется порошкообразная (но не волокнистая) оксиэтилцеллюлоза. Рекомендуется следующее соотношение компонентов полимерцементного раствора (мас. ч.): цемент глиноземистый – 100; песок кварцевый – 200; оксиэтилцеллюлоза – 1,6; эпоксидная смола ЭД-20 – 32; отвердитель УП-606/2 – 1,6; отвердитель-пластификатор ПО-300 – 8,3; вода – 30...35.

Для обеспечения более плотного примыкания герметизирующего состава в него можно вводить полигидросилоксановую жидкость ГКЖ-94 в количестве 0,16 мас. ч. При взаимодействии с аминными отвердителями она выделяет газообразный водород, увеличивая объем смеси, уже уложенной в шов.

Для удобства работы и более точной дозировки материалов указанные составы готовят заранее (но не более чем за 3 сут) в виде двух упаковок. В первой упаковке в тщательно перемешанном виде находятся глиноземистый цемент, оксиэтилцеллюлоза, добавка ГКЖ-94, эпоксидная олигомерная смола ЭД-20, во второй упаковке – песок

и отвердители эпоксидной смолы. Приготовленные смеси перемешивают на месте производства работы в стандартном смесителе в течение 3...4 мин с добавлением необходимого количества воды. Жизнеспособность смеси 45...60 мин. Укладывают смеси в шов и уплотняют принятыми в метростроении методами для цементных растворов.

Применение порошкообразного эмульгатора оксиэтилцеллюлозы дает возможность получать нелипкие композиции: оборудование и руки легко отмываются от полимерцементной смеси водой, несмотря на то, что в смеси содержится водонерастворимая вязкая и липкая эпоксидная смола.

Отвержденный эпоксидно-цементный герметизирующий раствор имеет следующие физико-механические показатели (табл. 2.7).

Таблица 2.7

**Физико-механические показатели герметизирующего
эпоксидно-цементного раствора**

Показатель	Значение
Предел прочности, МПа: при сжатии	35...40
при растяжении	11...25
Адгезионная прочность, МПа: к бетону (на сдвиг)	2,0...2,5
к чугуну (на отрыв)	5,0...7,5
Модуль упругости, МПа	$(2,5...12) \cdot 10^3$
Относительное удлинение при разрыве	$(7...12) \cdot 10^4$
Объемное расширение при твердении, %	1...3
Морозостойкость, циклов, не менее	500

Кислотостойкие полимерсиликатные материалы

Полимерсиликатными называют на кислотоупорном цементе, модифицированном полимерными добавками. Кислотоупорный цемент получают, затворяя смесь из тонкодисперсного кислотоупорного наполнителя (молотого кварца, диабаз, андезита и т. п.) и кремнефтористого натрия $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ жидким стеклом. Жидкое стекло – раствор силиката натрия или калия в воде.

Твердение кислотоупорного цемента происходит за счет взаимодействия силиката натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ с кремнефтористым натрием с образованием фторида натрия NaF и геля гидроксида кремния $\text{Si}(\text{OH})_3$. Гель, уплотняясь, соединяет частицы наполнителя,

придавая материалу камневидные свойства. Этот процесс ускоряется под действием минеральных кислот; образующийся продукт противостоит почти всем минеральным кислотам, но не достаточно стоек к обычной воде.

Если в смесь кислотоупорного цемента добавить песок и крупный заполнитель из кислотостойких пород (кварца, андезита, диабазы, базальта), то получается кислотоупорный бетон. Основное назначение кислотоупорных бетонов и растворов – защита строительных конструкций от действия кислотных растворов (например, на химических, металлургических и других предприятиях). Поэтому от таких бетонов и растворов помимо кислотостойкости требуется высокая плотность и непроницаемость.

Основной компонент кислотоупорных бетонов – жидкое стекло – содержит довольно большое количество воды, почти не участвующей в процессе твердения материала. Поэтому даже при хорошем уплотнении бетонной смеси после ее затвердевания вода, испаряясь, оставляет в цементном камне систему сообщающихся пор. Из-за этих пор бетон становится проницаемым и кислые растворы могут проникать через кислотоупорный бетон к основным конструкциям здания.

Превратить систему сообщающихся пор в отдельные замкнутые поры можно введением в кислотоупорный бетон полимерных добавок. Этот процесс называется кальматацией пор. При этом повышается и водостойкость кислотоупорных бетонов и растворов.

Полимерные добавки должны хорошо совмещаться с жидким стеклом; под действием кислых сред переходить в твердое состояние, устойчивое к длительному воздействию таких сред. Этим требованиям удовлетворяют фуриловый спирт, фурфурол, их смеси, а также водорастворимые фенолформальдегидные смолы.

Полимерсиликатные бетоны и растворы используют для устройства покрытий полов, наклеивания штучных кислотоупорных материалов, устройства кислотостойких конструкций (электролизных ванн, емкостей и т. п.).

Для покрытий полов при попеременном воздействии кислот и воды рекомендуется полимерсиликатный раствор следующего состава (мас. ч.): натриевое жидкое стекло – 100; кремнефтористый натрий – 15; тонкомолотый наполнитель – 110; кислотостойкий песок – 330; полимерная добавка – 4,5. В качестве полимерной добавки используется 30%-ный раствор фенолформальдегидной резольной смолы в фуриловом спирте. Для увеличения деформативности в полимерсиликатные композиции вводят латекс СКС-65, а для

обеспечения высокой адгезии к керамике и шлакоситаллам — эпоксидную диановую смолу ЭД-20 (3 мас. ч.) и в качестве отвердителя – формамид.

Адгезия при отрыве полимерсиликатных композиций 3...5,5 МПа. При этом коэффициент стойкости адгезионного соединения после 30%-ой серной кислоты 1...1,15 (у обычного кислотоупорного раствора эти показатели соответственно 0,4...0,5 МПа и 0,9...1,1).

Крупноразмерные полимерсиликатные изделия получают из бетонных смесей. Примерный состав полимерсиликатного бетона (мас. ч.): жидкое стекло – 100; кремнефтористый натрий – 15; полимерная добавка (фуриловый спирт или смесь фурилового спирта с фурфуролом 1:1) – 4; гидрофобизирующая кремнийорганическая добавка – 3...4; тонкомолотый наполнитель – 150; песок кварцевый чистый – 230...250; щебень из кислотостойких пород крупностью 5...20 мм – 380...400. Такие полимерсиликатные бетоны имеют прочность 20 МПа и более.

2.7. Перспективы применения полимерцементных бетонов, растворов и мастик

Для полимерцементных материалов как относительно молодого вида строительных материалов еще не определен окончательно круг рациональных областей применения. Высокая стоимость полимерных компонентов и в ряде случаев дефицитность ограничивают пока возможные области применения полимерцементных материалов. Однако с каждым годом полимерцементные материалы находят все новые области применения, где они проявляют себя лучше традиционных материалов.

Основной принцип поиска новых областей применения полимерцементных материалов – подход к ним как к композиционным материалам, каждый компонент которых выполняет свои специфические функции, придавая материалу в целом высокие эксплуатационные свойства. При разработке новых областей применения следует учитывать особенности свойств полимеров: высокую адгезию, водостойкость и гидрофобность, способность сильно изменять реологические свойства бетонных смесей и характер пористости затвердевших минеральных вяжущих, высокую деформативность и т. п.

Большие перспективы открываются при использовании полимерцементных материалов в качестве электроизоляционных материалов. Хорошо высушенный бетон имеет довольно высокое электропро-

тивление (более 10^9 Ом·м) и относится к электроизоляционным материалам. Однако из-за гидрофильности цементного камня и развитой системы сообщающихся пор цементные материалы при нахождении в атмосфере с влажностью 50...60% поглощают влагу и сильно снижают свое электросопротивление (до 7 Ом · м). Введение в бетонную смесь полимеров гидрофобизирует цементный камень и изменяет характер пор, благодаря чему бетон даже при влажности воздуха 80... 90% сохраняет высокие электроизоляционные свойства.

Для получения электроизоляционных бетонов используют терморезактивные олигомерные смолы (эпоксидные, полиэфирные и др.) или дисперсии водостойких полимеров с небольшим содержанием стабилизаторов (акриловые эмульсии, латексы некоторых каучуков и др.). Такие электроизоляционные бетоны можно рассматривать, как своеобразный композиционный материал, в котором рабочие функции разделены между слагающими его элементами: минеральное вяжущее создает прочный каркас материала, а полимер придает материалу стабильно высокие диэлектрические свойства.

Одно из перспективных направлений применения полимерцементных растворов и бетонов – повышение качества монолитного бетона при бетонировании плоскостных сооружений (дорог, аэродромов, стенок каналов и т.п.) с одновременным улучшением эксплуатационных свойств конструкции в целом. В этом случае полимерцементный раствор или бетон укладывают тонким слоем (2...4 см) поверх основного бетонного массива непосредственно после укладки последнего. Благодаря этому достигается полная монолитность слоистой конструкции, но наличие полимерцементного бетона сверху замедляет испарение воды из тела бетона и улучшает условия его твердения. Это особенно важно в условиях сухого и жаркого климата. Однако при этом необходимо поддерживать влажность верхнего полимерцементного слоя в течение 3...5 первых дней.

Такие двухслойные конструкции с верхним слоем из полимерцементного бетона имеют преимущества в процессе эксплуатации. В дорожных и аэродромных покрытиях они повышают износостойкость и долговечность покрытия, а в гидротехническом строительстве – водонепроницаемость бетона, что опять-таки увеличивает долговечность бетонной конструкции в целом.

Полимерцементные растворы на олигомерах, обладающих высокой адгезией к стали (например, на эпоксидных или полиуретановых смолах), могут быть использованы для омоноличивания железобетонных конструкций путем анкеровки

выпусков арматуры такими растворами взамен сварки или склеивания полимерными компаундами.

Повышенные деформативность и прочность при растяжении полимерцементных бетонов делают целесообразным их применение в растянутых зонах железобетонных конструкций. При изготовлении таких двухслойных железобетонных элементов сохраняется принятая заводская технология железобетона.

Экспериментальные работы показали целесообразность применения полимерцементных бетонов на водорастворимых терморезактивных олигомерах для изготовления предварительно напряженных железобетонных конструкций. Даже при невысоких П/Ц (0,02...0,03) благодаря лучшему сцеплению с арматурой и большей растяжимости (нужно отметить, что при таком количестве полимерного компонента ползучесть бетона не возрастает) применение полимерцементного бетона в напряженно-армированных конструкциях уменьшает и даже исключает-появление трещин в растянутой зоне бетона. Это в сочетании с повышенной коррозионной стойкостью и водонепроницаемостью полимерцементного бетона важно при применении таких напряженно-армированных конструкций в зданиях химических предприятий, в гидротехническом, транспортном и энергетическом строительстве для сооружений, работающих в условиях попеременного увлажнения и высушивания или под гидростатическим напором.

Особенно эффективно применение полимерцементных бетонов, растворов и мастик при ремонте бетонных и других каменных конструкций, так как при этом достигается высокое качество ремонтных работ и долговечность отремонтированных участков.

В настоящее время полимерцементные материалы являются перспективными материалами для строительной 3D печати с помощью аддитивных технологий. Послойное нанесение материала при трехмерной печати бетоном требует от растворных смесей повышенные показатели и специфические свойства: пластичность, пластическая прочность, высокая адгезия, прочность, трещиностойкость, и т.д.

ГЛАВА III. ПОЛИМЕРБЕТОНЫ (ПЛАСТБЕТОНЫ)

3.1. Общие сведения о полимерных бетонах и растворах

Полимербетоны (этим термином мы будем называть полимерные бетоны и растворы) представляют собой композиционные материалы,

получаемые в результате отвердения смесей, образованных полимерным связующим и заполнителями (мелкими и крупными). Под полимерным связующим в полимербетонах понимают композиции из жидковязких синтетических смол, модифицирующих, отверждающих и иницирующих добавок и тонкодисперсного наполнителя. Материалы без крупного и мелкого заполнителей, состоящие только из полимерного связующего, описанного выше состава, называют полимерными мастиками.

В полимербетонах в основном используют термореактивные смолы. В мастиках применяют как реактопласты, так и термопласты в виде водных дисперсий (ПВА дисперсии, латексы СК и т. п.) и реже в виде растворов полимеров в органических растворителях (каучуковые мастики). В зависимости от вида полимерного связующего полимербетоны могут быть: фурановые, фурфурольные, полиэфирные, эпоксидные, фенолальдегидные, ацетоноформальдегидные и др.

Полимербетоны, содержащие арматуру, называются **армополимербетонами**. В зависимости от материала арматуры различают сталеполимербетон, стеклополимербетон и т. п. Арматура может быть в виде стержней и проволоки или отдельных волокон – дисперсная арматура. В качестве дисперсной арматуры используют отрезки тонкой проволоки, нити и волокна из стекла, горных пород и полимеров.

В армополимербетонах рационально раздельное армирование: бетона и связующего. Для армирования связующего используют короткие (1...2 мм) отрезки различных волокон. Такая микроарматура является как бы разновидностью микронаполнителей.

Полимерные растворы и бетоны как композиционные материалы рационально рассматривать на двух структурных уровнях: микроструктурном и макроструктурном.

Микроструктурный уровень – структура связующего в полимербетонах (или структура полимерной мастики), макроструктурный уровень – структура, образуемая связующим и заполнителями.

Связующее полимербетонов – это как бы микробетон, свойства которого зависят не только от свойств синтетической смолы, но и от дисперсности (характеризуемой удельной поверхностью), формы частиц, активности поверхности и других свойств наполнителя.

При изменении содержания наполнителя в связующем наблюдается существенное изменение прочности связующего (рис. 3.1 а). На первый взгляд может показаться, что наибольшей прочностью должна обладать чистая (без наполнителя) полимерная

смола. В действительности максимальная прочность связующего наблюдается при довольно большом содержании наполнителя: 30...50% от объема связующего. При этом поверхность всех его частиц оказывается смоченной смолой, а между частицами наполнителя образуется сплошная полимерная структура (матрица) из затвердевшей смолы в виде пространственно развитой пленки (зона II). В этом случае на прочность образующейся композиции «полимер – наполнитель» большое влияние оказывают смачиваемость наполнителя смолой и адгезия затвердевшего полимера к поверхности наполнителя, т.е. поверхностные свойства наполнителя.

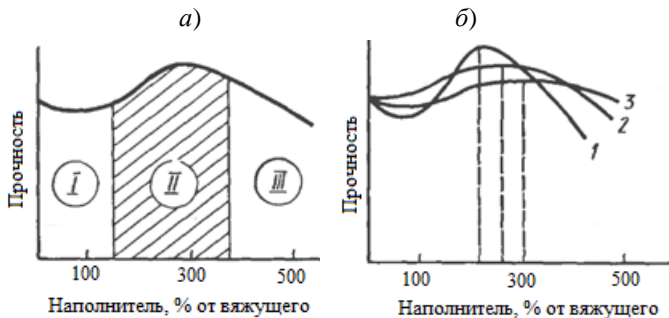


Рис. 3.1. Прочность полимерного связующего в зависимости от содержания дисперсного наполнителя (а) и его удельной поверхности (б):

$$S_{уд1} > S_{уд2} > S_{уд3}$$

При дальнейшем увеличении содержания наполнителя непрерывность полимерной матрицы нарушается и прочность связующего убывает (зона III).

Повышенная прочность связующего при оптимальном наполнении по сравнению с чистой смолой или связующим с малым содержанием наполнителя (зона I) объясняется двумя причинами. Во-первых, большинство смол при твердении проявляют усадку, вызывающую появление внутренних напряжений и микротрещинообразование в твердеющем полимере, что снижает его прочность. Во-вторых, в тонких слоях на границах «полимер – наполнитель» наблюдается упорядочение структуры образующегося полимера, сопровождающееся повышением его прочностных свойств.

Для каждого конкретного вида связующего и наполнителя существует своя оптимальная степень наполнения. Она зависит не только от природы смолы и наполнителя, но и в большой степени от

дисперсности наполнителя, характеризующейся его удельной поверхностью $S_{уд}$ (рис. 3.1 б). Для одного и того же наполнителя с повышением его удельной поверхности оптимальное количество наполнителя уменьшается, а прочность связующего оптимального состава возрастает. Так, связующее на полиэфирной смоле, наполненной тонкомолотым кварцем с удельной поверхностью 2500 и 3100 $см^2/г$, имело соответственно оптимальные степени наполнения (соотношение наполнитель : смола) 2,3 и 1,6, а прочность связующего 105 и 120 МПа.

Эти зависимости объясняются одновременным влиянием двух факторов. С одной стороны, для наполнителей с большей удельной поверхностью необходимо большее количество смолы для полного смачивания поверхности, но с другой – увеличение удельной поверхности способствует возрастанию доли более прочных контактных слоев полимера в общем объеме связующего.

Введение в состав связующего дисперсной арматуры повышает расход смолы на 10...15%, но при этом существенно повышаются физико-механические показатели связующего за счет армирующего эффекта наполнителя.

Применение наполнителей с очень высокой дисперсностью приводит к возрастанию пористости связующего за счет воздухововлекающего действия наполнителя. Так, при увеличении удельной поверхности наполнителя с 0,1 до 10 $м^2/г$ пористость связующего возрастает в четыре раза; при этом изменяется и характер пористости – увеличивается средний размер пор. При определенной дисперсности наполнителя ослабление связующего из-за повышения пористости может свести на нет повышение его прочности за счет увеличения удельной поверхности наполнителя.

Повышенная пористость ухудшает стойкость полимербетонов к истиранию, что особенно важно при применении их для устройства покрытий пола. Для повышения прочности и износостойкости смеси перед укладкой вакуумируют, что позволяет поднять прочность полимербетона на 20...25 %.

Применительно к мастикам наполнитель играет еще одну важную роль: он придает смеси тиксотропные свойства. Это значит, что в покое (например, после нанесения на поверхность) мастичная смесь имеет высокую вязкость и предельное напряжение сдвига и напоминает по свойствам твердое тело, а в процессе нанесения ее структура разрушается механическим воздействием инструмента и мастика разжижается.

3.2. Получение полимерных связующих для полимербетонов

При выборе материала в качестве наполнителя для полимерных связующих большое значение имеет его химический и минеральный состав. Наполнитель должен хорошо противостоять действию тех агрессивных растворов, в контакте с которыми придется находиться полимербетону. Так как отвердителями многих полимерных продуктов являются кислоты (например, фурановые смолы отверждаются бензосульфокислотой, серной кислотой и т. п.), то в таких связующих нельзя применять известняки, мел, доломиты и другие не стойкие к кислотам горные породы. Природа наполнителя заметно влияет на прочность связующего. Так, например, полимербетон на фурфуrolацетоновом мономере с наполнителем из пирита или розовой обманки имеет прочность при сжатии 75...85 МПа (при разрушении бетона наблюдается раскалывание зерен наполнителя, а не отслоение их от полимера), а при наполнении базальтом, гранитом прочность составляет лишь 30...50 МПа.

В том случае, когда не требуется кислотостойкость, хорошие результаты дает наполнение эпоксидных и полиэфирных смол молотым доломитом, мелом, тальком. Эффективными наполнителями карбамидных смол являются полуводный гипс и фосфогипс, связывающие воду из смолы.

Для получения связующих с высокими физико-механическими показателями целесообразно проводить физико-химическую модификацию поверхности наполнителей. Одна из *задач модификации наполнителей* – удаление тончайшей пленки воды, адсорбированной поверхностью частиц наполнителя. К образованию водной пленки на поверхности склонны все гидрофильные вещества. Водная пленка на поверхности частиц наполнителя затрудняет твердение смолы в пограничных слоях, т.е. ослабляет структуру твердеющего вяжущего в самых ответственных местах.

Традиционный способ модификации наполнителей, используемый в технологии полимерных материалов, – обработка их ПАВ, которые, адсорбируясь на поверхности частиц, изменяют гидрофильно-гидрофобные свойства последних. Для таких целей применяют катионоактивные и неионогенные ПАВ и кремнийорганические соединения. Поверхность наполнителя можно модифицировать также предварительной обработкой смолами или другими компонентами связующих, а также фторированием поверхности наполнителей. Модификация поверхности производится при совместном помолу наполнителя и модификатора, ультразвуковой обработке их смеси и

другими методами, позволяющими активизировать поверхность наполнителя.

Для получения облегченных полимерных связующих выпускают специально изготовленные наполнители в виде полых микросфер со средней плотностью частиц $0,2...0,45 \text{ г/см}^3$; прочность связующего с микросферами падает незначительно, но существенно понижается его теплопроводность.

Для получения полимерных связующих для полимербетонов применяют также *бинарные наполнители*, состоящие из широко распространенного малоактивного наполнителя – кварца и другого активного компонента (например, пирита) в соотношении от 5:1 до 10:1. При этом повышаются прочность и водостойкость связующего и снижается его водопоглощение.

Для получения щелочестойких связующих в качестве наполнителей используют оксид алюминия, дисперсные порошки металлов: алюминия, меди, цинка.

3.3. Заполнители для полимербетонов

Заполнителями полимербетонов могут быть те же горные породы, что и для получения дисперсных наполнителей. Для кислотостойких полимербетонов и бетонов на кислотных отвердителях нельзя применять карбонатные пески и щебень. Влияние минерального состава заполнителей вследствие значительно меньшей удельной поверхности не оказывает такого существенного влияния на свойства полимербетонов, как это наблюдается для тонкодисперсных наполнителей.

Большой интерес представляет применение в качестве заполнителя полых стеклянных или пластмассовых сфер диаметром до $12...15 \text{ мм}$ и средней плотностью $500...700 \text{ кг/м}^3$. Такие заполнители имеют более стабильные физико-механические характеристики и необходимую granulometriю.

Оптимальное соотношение между заполнителем и связующим выбирают экспериментально. При этом необходимо использовать заполнитель такого granulометрического состава, который обеспечивает минимальную пустотность смеси заполнителей. Для каждого конкретного вида заполнителей существует свое оптимальное соотношение между количеством связующего и заполнителей.

3.4. Технология полимербетонов

Первый этап технологии полимербетонов – подготовка сырьевых

компонентов. Влажность наполнителей и заполнителей полимербетонов должна быть не более 0,5...1 %. Это объясняется тем, что прочность и другие свойства полимербетонов резко падают при использовании влажного заполнителя: тончайший слой воды на частицах заполнителя ухудшает твердение полимерного вяжущего и снижает его адгезию к ним. Поэтому заполнители и наполнители сушат в барабанных сушилках при температуре 80...110°C и обязательно охлаждают перед дозированием до нормальной температуры.

В качестве наполнителя часто используют тонкомолотый андезит (0,5 м²/г), а также различные, в том числе и кварцевые наполнители, но с обязательной модификацией их поверхности.

Синтетические смолы и отвердители перед употреблением доводят до необходимой вязкости нагревом или введением растворителей. Например, бензосульфокислоту нагревают до плавления (35...40°C) или растворяют в спирте или ацетоне.

Приготовление полимербетонных и мастичных смесей при малой потребности производится вручную или на лабораторных смесителях. При большой потребности в смеси используют быстроходные смесители; можно также использовать стандартные растворо- и бетоносмесители.

Существует несколько способов приготовления полимербетонных смесей, различающихся порядком смешения компонентов. Наиболее эффективно раздельное получение смеси: сначала готовится связующее, а затем оно вводится в подготовленную смесь заполнителей. Связующее готовят в быстроходных смесителях (30...60с) или растворосмесителях. Готовую смесь сразу же загружают в бетоносмеситель, где уже находятся предварительно перемешанные и обработанные модифицирующие добавки (ПАВ или небольшим количеством связующего) заполнителя. Продолжительность перемешивания заполнителей со связующим 1,5...2 мин.

Введение части смолы (мономера) в бетоносмеситель с заполнителями имеет целью создание на поверхности заполнителей тонких пленок смолы. В этом случае при последующем введении связующего заполнитель уже не будет адсорбировать смолу из связующего и прочность контактных слоев связующего не снизится, как это имеет место при введении связующего в необработанный заполнитель.

Двухстадийное получение смеси имеет ряд преимуществ: сокращается общая длительность цикла перемешивания и уменьшается расход смолы (мономера); связующее получается более

однородным по составу, и его можно подогреть или охладить в процессе приготовления с целью регулирования вязкости и жизнеспособности, а также провести вакуумирование для удаления вовлеченного воздуха и повышения прочности.

При выборе объема замеса необходимо помнить о малой жизнеспособности полимербетонных смесей и назначать его, исходя из возможности уложить смесь на место немедленно после перемешивания. В противном случае из-за большого количества теплоты, выделяющейся при взаимодействии смолы и отвердителя, может произойти быстрый саморазогрев смеси, ведущий к еще большему ускорению отверждения смолы и преждевременному схватыванию смеси.

Вследствие значительно более высокой вязкости и липкости полимербетонных смесей они требуют более интенсивных методов уплотнения (повышения частоты или амплитуды виброуплотнения), чем цементно-бетонные смеси.

Чтобы беспрепятственно снимать опалубку или вынимать полимербетонные изделия из форм, используют *смазочные составы*. Так, при формировании изделий из полимербетона на ФАМ применяют смазку, состоящую из (% по массе): эмульсола ЭТ(А) – 55...60; графитового порошка, сажи – 35...40 и воды – 5...10. Для эпоксидных полимербетонов эффективно смазывание щелочными водными растворами с наполнителями.

Полимербетоны и мастики могут твердеть при обычной температуре, но набор прочности в таких условиях иногда продолжается долго – до 100...300 сут. Поэтому для быстрого получения материала с большой прочностью желательно прогреть полимербетон при температуре 80...100°C. Режим прогрева зависит от вида полимерного связующего. Отрицательно влияет на твердение полимербетона повышение влажности окружающей среды.

Твердение полимербетонов сопровождается усадкой вследствие уменьшения объема полимерного связующего при перегруппировке его молекулярной структуры (укрупнении молекул и образовании пространственных сетчатых связей). У чистых полимерных связующих усадка достигает больших значений: 1...2% – для эпоксидных смол, 7...9% – для полиэфирных. Снижают усадку введением наполнителей и заполнителей, т. е. уменьшением доли полимера в объеме полимербетона. Так, у полимербетонов на полиэфирных смолах усадка составляет 0,3...0,5%, у полимербетонов на мономере ФА – 0,1 ...0,2, а у эпоксидных полимербетонов – 0,05...0,1 % (т.е. величины более низкие, чем у обычных бетонов).

Для снижения расхода полимера и повышения механических свойств полимербетона используют так называемую *каркасную технологию*, сущность которой заключается в раздельном формировании макро- и микроструктурных элементов полимербетона с последующим их объединением в единой структуре.

В соответствии с этой технологией гранулы крупного заполнителя предварительно обрабатывают связующим (клеящим веществом) и укладывают в форму или опалубку. В результате твердения клеящего вещества образуется каркас будущего полимербетона в виде затвердевшего крупнопористого бетона. Расход клеящих веществ составляет 0,1...1,0% от массы заполнителя. В качестве клеящего вещества могут быть использованы различные органические (например, латексы СК, ПВАД и т. п.) и неорганические (жидкое стекло, цемент и т. п.) вяжущие. Пустоты в образовавшемся каркасе заполняются полимерным связующим оптимального состава. Для заполнения можно использовать метод вакуумирования или повышенного давления.

Каркасная технология позволяет снизить на 10-15% расход полимерного связующего с обеспечением повышенных физико-механических свойств бетона. При формировании полимербетона на легких пористых и полых заполнителях каркасная технология исключает необходимость интенсивного виброуплотнения смеси.

3.5. Свойства полимербетонов

Средняя *плотность* тяжелых полимербетонов – 2200...2400 кг/м³. Плотность легких полимербетонов зависит от вида использованного заполнителя и может составлять 300... 250 кг/м³.

Прочность полимербетонов зависит в основном от вида полимерного компонента связующего: прочность эпоксидных и эпоксидно-фурановых бетонов наибольшая ($R_{сж} = 90...110$ МПа, $R_p = 9...11$ МПа), самые низкие показатели у бетонов на карбамидных связующих ($R_{сж} = 50...60$ МПа, $R_p = 3...4$ МПа). В целом прочностные показатели у полимербетонов выше, чем у классических цементных бетонов; причем для полимербетонов характерна меньшая разница между прочностью при сжатии и прочностью при растяжении, чем у цементных.

Модуль упругости отвержденного полимерного связующего, например полиэпоксида, почти в 10 раз ниже, чем модуль упругости цементного камня, а модуль упругости полимербетонов, составляющий в зависимости от вида бетона $1 \div 4 \cdot 10^4$ МПа, почти такой

же, как у тяжелого цементного бетона, – $2,5 \div 5 \cdot 10^4$ МПа. Это объясняется тем, что большая часть полимербетона – плотные минеральные наполнители и заполнители.

Свойством, ограничивающим области применения полимербетонных, является *невысокая теплостойкость* – 80...150°C. При этом при повышении температуры эксплуатации полимербетона снижаются его прочность и модуль упругости. Имея невысокую теплостойкость, полимербетоны тем не менее относятся к классу негорюемых материалов, так как содержание в них органического вещества мало по сравнению с долей неорганических компонентов.

Одно из главных достоинств полимербетонных – *высокая химическая стойкость*. Плотные полимербетоны характеризуются высокой стойкостью почти ко всем видам химически агрессивных веществ (табл.3.1); они хорошо противостоят действию кислот, окислителей и растворов солей, которые легко разрушают цементный бетон. Поэтому одна из главных областей применения полимерных бетонов и мастик – защита строительных конструкций от агрессивных воздействий, устройство и футеровка емкостей и аппаратуры для химических предприятий.

Таблица 3.1

Химическая стойкость полимербетонных

Вид полимербетона	Показатель стойкости материала к действию (по 10-ти бальной шкале)					
	кислот	Окислителей	щелочей	солей	органических растворителей	Масел и нефти
Фенольный	9...10	3...4	5...7	10	7	8
Фурановый	10	2	9	10	8	8
Полиэфирный	8...9	6...7	3...4	8...10	4...5	7...9
Эпоксидный	9	3	8	10	6...7	9
Классический цементный бетон	1	1	9	5	5...7	5...6

Полимерные бетоны, растворы и мастичные составы характеризуются также *высокой износостойкостью*, превышающей износостойкость цементного бетона в 15...30 раз. Это свойство в сочетании с беспыльностью, гигиеничностью и высокой водо- и химической стойкостью предопределяет эффективность применения полимербетонных, растворов и мастик для устройства монолитных полов и изготовления штучных материалов для покрытий пола.

3.6. Применение полимербетонов

Мастичные и полимербетонные бесшовные полы

Бесшовные покрытия полов из полимерных мастик и растворов очень технологичны и обладают высокими эксплуатационными свойствами. Однако большая площадь покрытий и наличие усадки у твердеющей мастики (или полимерраствора) приводят к появлению больших напряжений как в самом покрытии, так и в контактном слое «покрытие – основание», в результате чего возможно растрескивание покрытия, загиб материала по периметру с отрывом от подстилающего материала.

Уменьшить усадочные напряжения можно снижением усадки полимерной мастики, приданием мастике упругоэластичных свойств (т.е. снижением ее модуля упругости) и устройством между мастичным покрытием и основанием эластичного промежуточного подслоя.

Все терморезистивные полимеры после отверждения имеют высокий модуль упругости. Введение минеральных наполнителей и заполнителей (кварца, маршаллита и др.) снижает усадку полимерных мастик и растворов, но одновременно повышает модуль упругости, что может привести даже к увеличению внутренних напряжений. Понизить одновременно усадку и модуль упругости можно, применив эластичные полимерные наполнители (например, резиновую крошку, порошкообразный поливинилхлорид и т.п.), имеющие модуль упругости ниже, чем модуль упругости отвержденного полимера. Другой путь – снижение модуля упругости полимерного связующего путем его пластификации.

Бесшовные покрытия полов из полимерных растворов и мастик применяют в основном в промышленных зданиях там, где необходимо иметь полы с повышенной коррозионной стойкостью или где имеются повышенные требования к гигиеничности и беспыльности покрытий пола.

К мастичным покрытиям химически стойких полов предъявляются два обязательных требования: водо- и химстойкость к тем химическим средам, которые могут действовать на полы в процессе их эксплуатации, и длительная непроницаемость, так как проникающие сквозь полы агрессивные жидкости, особенно растворы кислот, даже не разрушая самого покрытия пола, могут вызвать быстрые и опасные разрушения нижележащей конструкции. Кроме того, к таким полам предъявляются и общие требования: достаточно высокая

износостойкость, гигиеничность, декоративность и небольшая масса покрытия.

Мастики на основе эпоксидных компаундов в наибольшей степени отвечают перечисленным требованиям; основным ограничением применения эпоксидных материалов является относительно высокая стоимость. Поэтому эпоксидные смолы для получения полимерных мастик для пола обычно модифицируют с целью придания большей эластичности и снижения стоимости. Так, применяют эпоксидно-каучуковые мастики состава (мас. ч.): смола ЭД-20 – 100; каучук СКН (или тиоколовый каучук) – 30; отвердитель ПЭПА – 10 (15 для варианта с тиоколовым каучуком); наполнитель – молотый кварц – 130...170.

Применение полиэфирных смол в мастичных покрытиях полов ограничивается их высокой усадкой. Среди полиэфирных смол для этих целей находят применение бесстирольные смолы, имеющие меньшую усадку и повышенные упругоэластичные свойства. В полиэфирных мастиках рекомендуется использовать бинарный наполнитель (минерально-полимерный) с целью снижения модуля упругости мастики и повышения ее трещиностойкости. Ориентировочный состав такой мастики (мас. ч.): полиэфирная смола (бесстирольная) – 100; гипериз – 6; нафтенат кобальта – 8; молотый кварц – 100; ПВХ порошкообразный – 50.

Мастичные составы наносят на основание в 1...3 слоя общей толщиной 2,5...5 мм. Толщина и количество слоев определяются принятой технологией и требованиями к покрытию пола.

Наносят мастику напылением или розливом с последующим разравниванием. Составы должны без дополнительных приемов образовывать ровную поверхность. Такое свойство материалов называется самовыравниванием, а полы – самовыравнивающимися. Это свойство зависит от правильного выбора вязкости смолы, вида и количества наполнителя. Для этих целей непригодны тиксотропные наполнители, вызывающие сильное загущение и структурирование смеси, такие, как аэросил, сажа, цемент. Предпочтительно использовать тонкомолотые горные породы: базальт, андезит, кварц. Для получения цветных мастик необходимо применять светлые наполнители: маршаллит, барит, оксид цинка.

Оптимальное количество наполнителя и вязкость смолы подбирают так, чтобы состав хорошо расплывался, но при этом не расслаивалась мастика, и не оседал наполнитель.

Полимербетонные покрытия химически стойких полов применяют в тех случаях, когда от покрытия помимо химической стойкости

требуется высокое сопротивление изнашивающим воздействиям: интенсивному движению пешеходов, цехового транспорта, различных статических и динамических усилий. Толщина такого покрытия составляет 30...50 мм. Их выполняют из высоконаполненных полимербетонов (полимеррастворов). В этих материалах значительно ниже, чем в мастичных составах удельный расход смолы: в полимербетонах – на 40%, а в полимеррастворах – на 30%. Это снижает стоимость материала и уменьшает его усадку, что особенно важно для утолщенных покрытий.

В качестве связующего в полимербетонах и полимеррастворах для химически стойких полов применяют модифицированные эпоксидные смолы, эпоксидные компаунды, полиэфирные смолы и реже фурановые смолы (они дают покрытия лишь черного цвета). Количество наполнителя и заполнителя подбирается максимальным, но при обязательном обеспечении плотности и непроницаемости слоя уложенного бетона.

Полимербетон готовят на месте работ в смесителях (предпочтительны смесители принудительного действия), укладывают в 1...2 слоя и уплотняют вибраторами или ручными или механическими катками. Второй слой укладывают сразу же после укладки и уплотнения первого. Между слоями для повышения прочности покрытия может быть уложена армирующая сетка. Целесообразно выполнять первый слой из полимербетонной смеси с большим количеством заполнителей, а второй – из полимерраствора или мастичной смеси.

Полимербетоны в гидротехническом строительстве

Полимербетоны благодаря высокой износостойкости и водостойкости применяют в облицовках гидротехнических сооружений. Некоторые элементы гидротехнических сооружений – водоприемники, водосливы, водопропускные лотки – испытывают большое изнашивающее воздействие потоков воды с взвешенными в ней частицами песка. Такие воздействия особенно характерны для паводковых периодов в горных районах. При прохождении высокоскоростных потоков воды разрушение материала облицовки возможно от действия кавитации, выражающейся в резком захлопывании воздушных пузырьков в воде у поверхности облицовки, сопровождающемся местными ударными воздействиями большой силы. Бетонная облицовка в таких условиях разрушается иногда за один год эксплуатации, облицовка металлическими листами толщиной 20 мм разрушается за 4...5 лет, полимербетонная же облицовка на

основе фурфурол-ацетонового мономера ФА (соотношение фурфурол : ацетон 1 : 1) выдерживает более 10 лет.

В практике гидротехнического строительства используются главным образом фурановые полимербетоны, характеризующиеся минимальной стоимостью при достаточно высоких эксплуатационных свойствах. Обычно для устройства монолитной облицовки применяют полимербетон на мономере ФА следующего состава (мас. ч.): мономер ФА – 100; бензосульфокислота БСК (отвердитель) – 22...27; растворитель для БСК (ацетон или спирт) – 2...2,5; андезитовая мука – 140...160; песок кварцевый (фракция 0,5...2 мм) – 125...150; щебень (три фракции от 5 до 40 мм) – 850...1000.

Работы по приготовлению и укладке полимербетона должны производиться при сухой погоде с использованием сухих наполнителей и заполнителей. Для обеспечения сцепления полимербетона с основанием последнее должно быть сухим и очищенным от пыли и грязи. При больших площадях бетонирования и высоких изнашивающих нагрузках рекомендуется армирование стальными сетками. На особо нагруженных участках используют дисперсионно-армированный полимербетон.

Толщина слоя укладываемого бетона 100...200 мм; она назначается в зависимости от степени изнашивающих воздействий на данную конструкцию.

При укладке смеси температура окружающего воздуха должна быть не ниже 10...15°С. Через 30...40 мин после укладки температура смеси поднимается на 25...40°С и происходит быстрое твердение бетона (обычно за 2...4 ч). Далее полимербетон продолжает набирать прочность. Средняя прочность при сжатии полимербетона указанного состава через 90 сут твердения 45...55 МПа, максимальная – до 100 МПа. При выдерживании в воде в течение одного года прочность полимербетона на мономере ФА снижается незначительно (менее чем на 10%).

Полимербетонные трубы. Для изготовления труб используется полимербетон на фурфурол-ацетоновом мономере ФАМ (соотношение фурфурол : ацетон 1,5 : 1) состава (мас. ч.): мономер ФАМ – 100; БСК – 37,5; андезитовая мука – 100; песок кварцевый – 300... 350; щебень (фракции 5...10 мм) – 600...700. Трубы формируются методом центрифугирования и отверждаются в течение 10 ч при 80° С. Готовые трубы выдерживают давление до 0,8 МПа и применяются на химических предприятиях.

Полимербетоны используют для производства дренажных труб. Есть опыт изготовления таких труб из полимербетона на карбамидной

смоле УКС, на мономере ФА и этиленовом связующем. В качестве заполнителя в таких полимербетонах используют керамзит. Применение полимербетонных дренажных труб позволяет упростить устройство дренажа, отказавшись от рыхлых обсыпок, без снижения долговечности дренажной системы.

Ремонт и омоноличивание бетонных и железобетонных конструкций

При омоноличивании (заполнении бетоном стыков соединяемых конструкций после объединения их арматурных каркасов) и ремонте сборных железобетонных конструкций часто требуется достичь равнопрочности омоноличиваемых и ремонтируемых участков с основным бетоном в возможно более короткие сроки. Для этих целей наряду с полимерцементными растворами применяют полимерные бетоны, растворы и мастики.

Для этого наиболее рационально использовать материалы на основе эпоксидных смол, которые обладают высокой адгезией к большинству строительных материалов. При испытании бетонных элементов, омоноличенных эпоксидными составами, всегда отмечается разрушение по бетону за пределами стыка. В отвержденном виде эпоксидные полимеры довольно хрупки, поэтому для снижения хрупкости эпоксидные смолы совмещают с акрилонитрильными (марок СКН) или полисульфидными (тиоколовыми) каучуками.

Из-за высокой стоимости и дефицитности эпоксидных смол часто используют их смеси с другими термореактивными полимерными продуктами. Например, применяют эпоксидно-каменноугольные или фурано-эпоксидные композиции.

Для омоноличивания и ремонта железобетонных элементов, заделки крупных трещин и выколов рекомендуются полимербетоны на связующем следующего состава (мас. ч.): эпоксидная смола – 100; каменноугольный лак – 100; жидкий тиокол – 20; ПЭПА – 10; цемент – 100...150 (здесь и далее в рецептурах с эпоксидными смолами цемент используется в качестве тонкодисперсного наполнителя, а не как вяжущее вещество).

На основе эпоксидных смол разработаны полимеррастворы и полимербетоны, которые могут быть использованы в условиях высокой влажности окружающей среды и самого ремонтируемого бетона. В этих композициях используется специальный аминифенольный отвердитель АФ-2 и поверхностно-активные добавки диметилалкилбензол

аммония (ДАБМ) и алкилбензол-диметиламмоний хлорид (АБДМ).
Рекомендуемые составы представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Примерные составы полимерраствора и полимербетона

Компонент	Полимерраствор (мас. ч.)	Полимербетон (мас. ч.)
Смола ЭД-10	100	100
Отвердитель АФ-2	30	30
Пластификатор (дибутилфталат)	20	20
Наполнитель (цемент)	230	170
Песок	230	170
Щебень (гравий)	–	670
ДАБМ	2	2
АБДМ	20	20

В последние годы находят применение более дешевые полимеррастворы для ремонта в условиях высокой влажности: на основе эпоксидно-сланцевой (алкилрезорциновой) смолы ЭИС-1 или фурано-эпоксидных смол ФАЭД-15 и ФАЭД-20; в качестве отвердителя для них рекомендован ПЭПА, вводимый в количестве 10 или 25 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы соответственно для ЭИС-1 и ФАЭД; для улучшения сцепления полимерраствора с влажной поверхностью он содержит поверхностно-активную добавку АБДМ, являющуюся вторичным продуктом – кубовым остатком синтеза ряда органических соединений.

3.7. Перспективы развития производства и применения полимерных бетонов и мастик

Основным фактором, сдерживающим расширение применения полимерных бетонов и мастик, является высокая стоимость и в ряде случаев дефицитность основного сырья. Так, при расчете стоимости 1 м^3 одного из самых дешевых полимербетонов – бетона на мономере ФА – стоимость полимерного связующего (ФА и отвердителя БСК) составляет более 60%. Более дорогими оказываются полимеррастворы и полимерные мастики, так как расход связующего на 1 м^3 смеси в них больше, чем в бетонах. Так, 90% стоимости 1 м^3 полимерраствора на смоле ФАЭД-20 приходится на стоимость смолы и отвердителя.

Но при оценке эффективности применения полимербетонов и других высоконаполненных полимерных композиций нельзя исходить из больших первоначальных разовых затрат на строительство.

Применение таких материалов, хотя и повышает стоимость строительных объектов, но в последующем позволяет удлинить межремонтные периоды, повысить эксплуатационные показатели и увеличить срок службы сооружения. С учетом этого применение полимерных бетонов, растворов и мастик в конструкциях зданий и агрегатов химических предприятий, гидротехническом строительстве, строительстве трубопроводов для агрессивных жидкостей, фасадной отделке и устройстве покрытий полов, ремонте и усилении бетонных и железобетонных конструкций экономически эффективно.

Наиболее рациональный путь применения полимербетонов и полимеррастворов – использование их в качестве защитных и защитно-декоративных покрытий конструкций из бетона и металла. Это позволит более экономично использовать дорогое и дефицитное полимерное связующее. Конструкции, выполненные целиком из полимербетона и армополимербетона, целесообразны лишь для специальных целей: устройство травильных и электролизных ванн, емкостей и трубопроводов агрессивных жидкостей и т.п. Изготовление целиком из полимербетона несущих и ограждающих строительных конструкций ни с экономической, ни с технической стороны не представляется целесообразным.

В практику строительства полимерные бетоны и растворы вошли как разновидность обычных бетонов и растворов. Поэтому их технология (получение и укладка) аналогичны технологии цементного бетона. Однако уменьшение расхода полимерного связующего в полимербетонах имеет большее значение, чем цемента в обычных бетонах как с точки зрения снижения стоимости материала, так и улучшения его свойств.

В полимербетонах очень важен правильный выбор вида (т.е. минерального и химического состава) наполнителей и заполнителей, их гранулометрии и качества. Так, прочность бетона на мономере ФА при прочих равных условиях увеличивается почти в два раза при замене молотого песка как наполнителя связующего на андезитовую муку. При использовании наполнителей даже с небольшой (2...3%) влажностью прочность фурановых полимербетонов снижается в два-три раза. Все это сказывается на долговечности полимербетонной конструкции и естественно снижает технико-экономические показатели применения полимербетона.

При приготовлении полимерных бетонов и растворов наиболее рациональна стадийная технология: приготовление связующего, подготовка и модификация смеси заполнителей и совмещение заполнителей со связующим. При формировании полимербетонных

изделий большие перспективы имеет каркасная технология, позволяющая обойтись без интенсивного уплотнения трудноуплотняемой полимербетонной смеси и дающая возможность использовать связующее оптимального состава с минимальным расходом полимерного компонента.

Рассматривая перспективы технологии полимербетона в целом, нужно отметить, что заводское изготовление изделий и конструкций имеет существенные преимущества перед монолитным исполнением, так как в заводских условиях легче достигаются оптимальные технологические параметры и обеспечивается высокое качество полимербетона.

Большие перспективы имеет использование полимерных бетонов, растворов и мастик для ремонта, восстановления и усиления бетонных, железобетонных и других строительных конструкций.

ГЛАВА IV. БЕТОНОПОЛИМЕРЫ

Бетонполимеры представляют собой бетоны, поры которых заполнены полимерами. Наиболее часто бетонполимеры получают, пропитывая бетон мономером с последующей его полимеризацией непосредственно в порах бетона. Подобная модификация структуры возможна благодаря наличию в бетоне разветвленной сети пор, капилляров, различных микродефектов, образующихся при формировании бетонных и железобетонных изделий, их твердении и в процессе эксплуатации. Дефекты и поры снижают прочность бетона, а также его долговечность и стойкость к действию агрессивных сред, т.к. открывают последним доступ внутрь бетона.

При обычной технологии бетона трудно значительно уменьшить его пористость, т.к. для придания определенной подвижности бетонной смеси, требуемой по условиям бетонирования конструкций, необходимо вводить в бетонную смесь избыточное количество воды по сравнению с тем, которое требуется для гидратации цемента. Кроме того, по своей природе цементный камень является пористым материалом, поскольку частицы цемента не могут быть уложены абсолютно плотно, а объем новообразований в обычных условиях недостаточен для полного заполнения первоначальной пустотности твердой фазы.

Дальнейшее повышение прочности бетона, особенно прочности при растяжении, затруднительно в связи с тем, что этому материалу присуща неоднородная структура с большим числом дефектов, а также

сравнительно низкая адгезия между слагающими структуру бетона компонентами и невысокая прочность их при растяжении.

Свойства бетона можно изменить, если поры и капилляры заполнить другим веществом. В результате уплотнения структуры бетона полимером и воздействия ряда физико-химических факторов в несколько раз возрастает его прочность, значительно повышается морозостойкость и стойкость в агрессивных средах, улучшаются другие свойства.

Важным преимуществом бетонополимеров является то, что последующей специальной обработке могут подвергаться различные исходные бетоны или капиллярно-пористые строительные материалы, обычные бетонные или железобетонные конструкции и изделия, изготовленные традиционными или упрощенными способами производства (например, приготовленные из литых смесей без вибрации). При этом можно обрабатывать либо весь объем бетона, либо только его поверхность или отдельные зоны изделия с целью придания им необходимых свойств. В результате получают широкую гамму материалов, объединенных общим названием *бетонополимеры*.

В зависимости от вида пропиточного материала различают:

- бетонополимеры на основе искусственных стеклообразных полимеров (стирола, метилметакрилата и др.);
- бетонополимеры, пропитанные вязкими органическими материалами типа битумов, парафинов и др.;
- бетонополимеры, пропитанные серой;
- бетонополимеры, пропитанные жидким стеклом и некоторыми другими специальными составами.

По характеру полимеризации бетонополимеры подразделяют на материалы, получаемые термokatалитической или радиационной полимеризацией.

По степени заполнения пор бетона полимером различают бетонополимеры с почти полной пропиткой всего объема бетона и материалы, в которых обработаны только отдельные зоны и поверхность бетона.

Возможно получение сложных бетонополимеров, в структуре которых сочетается полимерный каркас, образованный в результате пропитки, с волокнистыми полимерами, введенными при приготовлении бетона, или с полимерными заполнителями или микрозаполнителями.

В целях повышения эффективности использования полимеров в бетоне особого внимания заслуживает поверхностная или зональная пропитка. При небольшом расходе мономера (1,5...3 кг/м² бетона)

такая обработка обеспечивает значительное (в несколько раз) повышение морозостойкости, коррозионной стойкости и улучшение других свойств конструкций и изделий, в том числе изготовленных из монолитного и легкого бетона и железобетона.

Определенные возможности по снижению стоимости бетонополимеров открываются при использовании вторичных продуктов нефтехимии или составных пропиточных композиций, включающих наряду с мономерами более дешевые и доступные продукты.

4.1. Общие сведения о бетонополимерах

При выборе бетона для получения бетонополимеров необходимо учитывать два момента: во-первых, технологичность бетона с точки зрения производства бетонополимерных изделий и, во-вторых, особенности структуры, определяющие конечные свойства нового композиционного строительного материала – бетонополимера. Пропитке можно подвергать практически все бетоны, хотя разные бетоны могут требовать различных условий обработки.

Требования, предъявляемые к бетону для последующей обработки, могут существенно отличаться от тех, что предъявляются к обычному бетону. Направленная пористость, часто отрицательно влияющая на многие свойства, в том числе долговечность бетона, может оказаться полезной при его пропитке полимерами.

В обычных бетонах наиболее слабым звеном чаще всего является цементный камень, для которого характерно наличие пор и дефектов самой разной геометрии. При пропитке в первую очередь изменяются (уплотняются) структуры цементного камня и контактной зоны с заполнителем. В результате повышается прочность материала, его непроницаемость, изменяются в положительную сторону и другие свойства.

Роль заполнителя, имеющего для формирования свойств бетона второстепенное значение, в бетонополимерах возрастает. Это обусловлено тем, что омоноличенный полимером цементный камень позволяет полнее использовать свойства заполнителя.

При производстве бетонополимеров необходимо также учитывать влияние химического и минералогического составов цементного камня и заполнителя на процесс полимеризации. Щелочная среда цементного камня создает специфические условия, которые могут отражаться как на продолжительности процесса полимеризации, так и на свойствах конечного продукта.

4.2. Используемые материалы для пропитки

Для пропитки бетона могут применяться самые различные составы (олигомерные, полимерные вещества или смеси мономеров). Необходимо только, чтобы в момент пропитки они были жидкими, с невысокой вязкостью, т.к. чем меньше вязкость пропиточного состава, тем при прочих равных условиях быстрее и на большую глубину пропитывается бетон.

При последующем выдерживании, охлаждении или нагреве (в зависимости от используемого для пропитки состава) вещество, проникшие в поры и капилляры бетона, должно затвердеть или загустеть, что улучшает его взаимосвязь со структурой бетона и предотвращает вытекание или испарение из бетона. В процессе затвердевания пропиточный материал может приобрести различные свойства. Одни материалы могут достигать прочности до 80 МПа и выше, другие имеют среднюю прочность, третьи являются очень слабыми (0,2...1,0 МПа). На основе первых получают высокопрочные бетонополимеры. Слабые пропиточные составы используют главным образом для консервации бетона, для поверхностной пропитки с целью повышения долговечности, коррозионной стойкости и непроницаемости бетона.

По своей природе материалы для пропитки подразделяют на неорганические и органические. К неорганическим материалам относятся сера, жидкое стекло, некоторые специальные составы.

Органические вещества, используемые для модификации бетонов, включают мономеры и полимеры на их основе, различные эмульсии, смолы, каучуки, битумы, гудроны, некоторые высокомолекулярные углеводороды и спирты, а также их различные сочетания друг с другом.

Для специальной обработки пористых бетонов в ряде случаев используют фуриловый и фурфуроловый спирты, высокомолекулярные углеводороды в смеси с карболовыми кислотами, а также кремнийорганические жидкости.

Наибольшее распространение для пропитки бетона получили метилметакрилат и производные составы на его основе, т.к. этот материал легко проникает в бетон и сравнительно просто полимеризуется, обеспечивая получение высокой прочности бетонополимера.

Метилметакрилат представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 1000С, плотностью 0,949 г/см³, с характерным запахом. Полимеризация имеет цепной, радикальный характер и может проходить под воздействием радиации, тепла, света, перекисей

и ряда других факторов, инициирующих рост свободных радикалов. В результате полимеризации получают полиметилметакрилат, плотность которого $1,18 \text{ г/см}^3$, предел прочности при сжатии $100...160 \text{ МПа}$, предел прочности при растяжении $60...80 \text{ МПа}$, водопоглощение за 24 ч до $0,17 \%$.

Наряду с метилметакрилатом для пропитки широко используют стирол. Стирол в 2 раза дешевле метилметакрилата и производится в больших объемах. Его недостаток (более высокая температура полимеризации) в последнее время преодолевается применением смешанных систем, в которых стирол является одним из компонентов.

Стирол представляет собой бесцветную жидкость, обладающую сладким запахом. При хранении на воздухе в мономере образуются альдегиды и кетоны, сообщающие ему резкий запах. Температура кипения стирола 145°C , плотность $0,906 \text{ г/см}^3$. В результате свободно-радикальной полимеризации получают полистирол – стеклообразный материал с плотностью $1,04...1,06 \text{ г/см}^3$, прочностью на сжатие $80...110 \text{ МПа}$, удельной ударной вязкостью $1,2...2,0 \text{ кДж/см}^2$, коэффициентом линейного термического расширения $(6\div 8)\cdot 10^{-5}$, удельной теплоемкостью $0,109 \text{ кДж/(кг }^\circ\text{C)}$ и водопоглощением за 24 ч – $0,04\%$.

Также для пропитки применяют растворы некоторых смол в стироле – составы, включающие стирол и метилметакрилат, стирол и эпоксидную смолу, и ряд других. В результате сополимеризации стирола с другими мономерами получают модифицированные материалы с повышенными ударопрочностью, теплостойкостью или другими свойствами.

Для отверждения органических вяжущих используют целый ряд отвердителей, основным требованием к которым является обеспечение высоких физико-механических свойств готовых изделий при сравнительно коротком времени полимеризации. Эпоксидные смолы отверждают полиэтиленполиамином (ПЭПА), фурановые смолы – бензосульфокислотой, мочевиноформальдегидные – карбоновыми кислотами. Высокотемпературная каталитическая полимеризация мономеров акрилового и метакрилового ряда легко осуществляется под воздействием различных органических перекисей, из которых наибольшее применение получили перекись лаурила (ПА) и перекись бензоила.

4.3. Технология получения бетонополимеров

Технология получения бетонополимеров включает процессы подготовки бетона, т.е. освобождение порового пространства бетона

от влаги с целью его заполнения мономером или специальным пропитывающим составом, процессы пропитки бетона и последующей полимеризации мономера непосредственно в теле бетона. Окончательные свойства материала будут зависеть как от свойств обрабатываемого бетона и используемого для заполнения пор вещества, так и от технологии обработки.

Бетон, как всякое капиллярно-пористое тело, содержит различное количество влаги, которое определяется его структурой и составом, условиями выдерживания и рядом других факторов. Для получения бетонополимера необходимо, чтобы мономер заполнил поры и капилляры бетона. Поэтому необходимо предварительно освободить их от влаги. Для удаления влаги из материалов используют сушку.

Сушка бетона. Естественная сушка на воздухе или на солнце является очень длительным процессом, неприменимым в заводских условиях. Кроме того, при такой сушке бетон всегда будет иметь остаточную влажность, которая будет зависеть от влажности и температуры воздуха и структуры и состава бетона. Добиться наиболее полного заполнения порового пространства бетона полимером в этом случае затруднительно. Однако подобный прием может использоваться как наиболее экономичный при некоторых видах обработки монолитного бетона (на дорогах, в гидротехнических и других сооружениях).

Для ускорения и углубления процесса обезвоживания бетона применяют искусственную сушку бетона при температуре от 105...150°C. В зависимости от температуры среды, плотности и состава бетона, размеров изделия и типа сушильного оборудования продолжительность сушки может колебаться от 1,5 до 100 ч. Для некоторых видов изделий возможно применение более высокотемпературной сушки – при 200...300°C. такая сушка способствует более глубокому обезвоживанию цементного камня и соответственно обеспечивает более полную его пропитку в последующем. Однако окончательный эффект зависит от правильного назначения режима сушки, чтобы не вызвать в материале значительного температурно-влажностного градиента и заметных деструктивных явлений. В этой связи представляет интерес двухстадийная сушка, при которой вначале образцы высушивают при температуре 105...115°C, а затем подвергают нагреву и изотермической выдержке при более высокой температуре – 200...400°C. Такой режим сушки обеспечивает получение менее дефектной структуры бетона и более глубокое насыщение его

мономером, в результате чего повышается прочность бетонополимера (рис. 4.1).

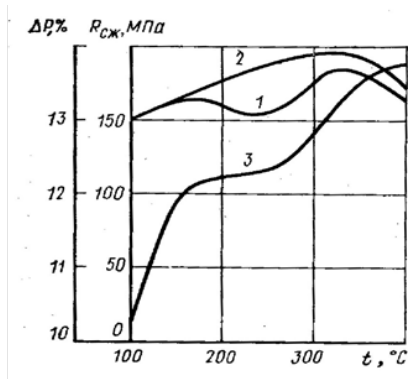


Рис. 4.1. Влияние температуры сушки на прочность бетонополимерных образцов, при пропитке метилметакрилатом:

1 – прочность образцов, подвергнутых прямой сушке; 2 – прочность образцов, подвергнутых сушке по двухстадийному режиму; 3 – привес полимера в образцах, прошедших двухстадийную сушку

Следует отметить, что с повышением температуры уже свыше 150°C возрастает опасность деструкции бетона и требуется особо внимательный подход к назначению режимов сушки.

Сушку следует начинать при достижении бетоном заданной прочности. Недопустима сушка свежесформованного бетона. При 40°C в первые сутки твердения уплотненная вибрированием бетонная смесь теряет 50...60 % воды затворения. Такая потеря влаги препятствует протеканию процессов гидратации, формированию плотной структуры и отрицательно влияет на рост прочности бетона и свойства бетонополимера.

В технологии бетонополимеров могут использоваться разные способы сушки бетона: конвективная, радиационная (в том числе инфракрасная), контактная (в основном электрическая) и микроволновая (высокочастотная).

Конвективную сушку чаще всего выполняют в струе нагретого воздуха. Влага испаряется в результате разности парциальных давлений водяных паров у поверхности бетона и в горячем воздухе. Интенсивность сушки во многом определяется конвективной теплоотдачей. При такой сушке по толщине изделия возникает перепад влажности, когда влага перемещается от внутренних слоев к периферийным, что может вызвать неравномерную усадку бетона при высушивании и поэтому лимитирует безопасную скорость сушки.

Несмотря на недостатки, конвективный способ сушки – наиболее распространенный на предприятиях промышленности строительных материалов благодаря своей простоте.

При радиационной сушке влага испаряется за счет излучения тепла от нагретых поверхностей или источников инфракрасного излучения. В процессе облучения температура поверхности изделия повышается, вследствие этого увеличивается разность парциальных давлений пара у поверхности материала и в окружающей среде, повышающая скорость сушки в несколько раз. Такой способ сушки перспективен для обезвоживания сравнительно тонкостенных конструкций, таких как трубы малого диаметра, лотки, тротуарные плиты.

Контактную сушку выполняют, пропуская через бетон переменный электрический ток. Электрическое сопротивление водонасыщенного бетона значительно, и при прохождении тока температура последнего повышается. При этом температура в середине образца оказывается выше, чем на поверхности, за счет испарения и охлаждения влаги. Возникает температурный перепад по толщине изделия, причем тепловой поток направлен от внутренних к наружным слоям изделия. Достоинство контактного метода – совпадение знаков градиентов температуры и влажности. Изменяя параметры тока, можно регулировать интенсивность перемещения влаги и испарения без изменения параметров окружающей среды.

Перспективна сушка токами высокой частоты. Переменное электрическое поле высокой частоты возбуждает колебательное движение ионов, полярных и неполярных молекул в поровой жидкости бетона. За счет инерционного запаздывания этих колебаний возникает молекулярное трение, вызывающее нагревание изделия. Чтобы повысить интенсивность сушки, необходимо увеличить частоту поля в процессе прогрева за счет теплообмена с окружающей средой и испарения влаги с поверхности. Внутри бетон нагревается до более высокой температуры, чем на поверхности. Высокочастотная сушка наиболее благоприятна при прогреве тонкостенных изделий, т.к. прогрев происходит равномерно по всей массе изделия. Основным недостатком метода – большой расход электроэнергии, необходимость применения сложной аппаратуры.

В производственных условиях наиболее распространены камерные сушилки конвективного и контактного типа с металлическими и керамическими источниками излучения. При любом способе сушка должна осуществляться до остаточного содержания свободной воды в бетоне не более 0,1...0,2 % по массе.

Вакуумирование бетона. Для полного удаления остатков влаги, пара и газа из порового пространства бетона проводят вакуумирование предварительно высушенных изделий. Это способствует ускорению процесса пропитки, достижению более глубокой степени насыщения бетона мономером, улучшает условия процесса полимеризации.

Для вакуумирования бетонные и железобетонные изделия помещают в герметический контейнер, в котором могут также производить их пропитку и полимеризацию. Размеры и форма контейнера должны обеспечивать максимальное заполнение внутреннего пространства изделиями, чтобы свести к минимуму свободное пространство. В контейнере создается остаточное давление 6,67...1333 Па, которое достигается с помощью вакуумных насосов.

Продолжительность вакуумирования зависит от структуры бетона, размеров изделия, остаточной влажности бетона и заданного разрежения. Для плотных бетонов необходимо более продолжительное вакуумирование. Остатки адсорбционной влаги, кольматируя часть капилляров, также могут удлинить процесс вакуумирования. Для каждого бетона имеется своя оптимальная продолжительность вакуумирования, при которой обеспечиваются наилучшие условия пропитки бетона мономером, в среднем эта величина составляет от 10 до 60 минут.

Вакуумирование применяется также с целью упрощения технологического оборудования: создание предварительного вакуума в контейнере обеспечивает в ряде случаев подачу туда мономера самотеком за счет разницы давлений в контейнере и емкости с мономером, без применения насосов.

Пропитка бетона мономером является одной из основных технологических операций получения бетонополимеров, ее осуществляют, погружая изделие в среду мономера. Могут применяться и другие приемы, особенно при поверхностной обработке бетона (разлив мономера по поверхности, пропитка через пористые среды, многократная покраска и др.); технология пропитки во многом определяется свойствами бетона и пропитывающей жидкости, требованиями к конечному материалу – бетонополимеру. Наряду с полной пропиткой для придания материалу высокой прочности или специальных свойств может применяться поверхностная пропитка на определенную глубину для повышения долговечности материала и стабилизации полученных свойств во времени.

Для пропитки используют самые различные вещества и материалы. Если необходимо только закрыть доступ внутрь бетона воде и агрессивным жидкостям и газам, то используют материалы типа

петролатума, разбавленных смол, серы, битума и битумнополимерных композиций. Пропитывают бетонные изделия при повышенном или нормальном атмосферном давлении. Пропитка при атмосферном давлении несколько менее эффективна, но с учетом технологических требований может быть рекомендована для крупноразмерных изделий.

В зависимости от состава и структуры бетона, свойств пропитывающей жидкости и условий пропитки скорость пропитки будет изменяться в значительных пределах. Однако 80...90 % метилметакрилата и других маловязких жидкостей будут при прочих равных условиях впитываться за 10...20 % общего времени пропитки, необходимого для достижения максимального насыщения бетона мономером.

При атмосферном давлении пропитка бетонных изделий даже маловязкими мономерами длится несколько часов. Избыточное давление (в диапазоне 0,1...0,2 МПа) позволяет сократить время полной пропитки в несколько раз, доведя его до 1...2 часов в зависимости от массивности изделия. Давление создается или нагнетанием жидкого мономера насосами в пропиточную емкость (обычно это одновременно и камера для вакуумирования, и реактор для полимеризации), или пуском в систему инертного газа (чаще всего технического азота).

Глубина пропитки зависит от свойств пропитывающего состава, в частности, от его вязкости и краевого угла смачивания им бетона. Вязкие вещества, например, битумы или петролатум, пропитывают бетон на глубину всего 1...3 см. Жидкие мономеры, например, стирол или метилметакрилат, могут за сравнительно короткое время пропитать бетон на глубину 10...20 см и более.

Определенный интерес представляет частичная или поверхностная пропитка бетонных и железобетонных изделий, выполняемая с целью улучшения фильтрационных и коррозионных характеристик материала. По этой технологии кратковременно погружают изделие в пропиточную ванну (без сушки и вакуумирования) либо наносят пропиточные составы на поверхность бетона кистью или пневматическими разбрызгивателями.

При частичной пропитке предпочтение чаще всего отдают вязким полиэфирным и эпоксидным композициям, которые сравнительно мало испаряются в процессе полимеризации и образуют на поверхности изделия плотную и гладкую пленку, имеющую хорошее адгезионное сцепление с бетоном. При полной пропитке наиболее эффективны маловязкие мономеры типа стирола или метилметакрилата.

Кинетика пропитки зависит от температуры бетона, вязкости мономера и степени ее изменения с повышением температуры. Для ряда термопластичных материалов пропитка возможна только при повышенных температурах, когда эти материалы приобретают способность проникать в поры бетона.

Особым случаем пропитки является внутренняя пропитка, когда в бетон при его изготовлении вводят порошок твердого термопластичного материала, а затем при нагревании этот материал расплавляется и за счет перераспределения объемов заполняет поры и капилляры бетона. В качестве подобных порошков используют модифицированные битумы, парафины и другие материалы.

Полимеризация мономера в бетоне является завершающей операцией получения бетонополимерных изделий и конструкций. Получившие наибольшее распространение для пропитки бетона мономеры акрилового и винилового рядов относятся к тем органическим высокомолекулярным соединениям, которые под действием тепла, света и инициаторов быстро превращаются в полимеры, имеющие в зависимости от полноты протекания процесса и свойств мономера консистенцию от очень вязких жидкостей до твердых и хрупких тел.

В качестве инициаторов полимеризации виниловых и акриловых мономеров используют в основном перекиси (перекись бензоила, гидроперекись изопропилбензола, бутилпербензоат, перекись водорода и др.). Применяют и неперекисные инициаторы (азоизобутилонитрил), значительно отличающиеся по активности, скорости и температуре распада. Кинетика полимеризации метилметакрилата в зависимости от температуры и вида инициатора. Инициатор растворяют в мономере перед пропиткой. Полимеризацию ведут нагревом с помощью электрических нагревателей, подачей в реактор горячих жидкостей или воздействием инфракрасного излучения. При контактных способах прогрева в качестве теплоносителей чаще всего используют технический глицерин или воду.

Наиболее простыми с конструкционной и эксплуатационной точек зрения являются установки для полимеризации в жидких средах, однако при использовании этого способа часто не удается получить хорошую поверхность изделия. Поэтому в некоторых случаях может применяться полимеризация в среде инертного газа, например, азота.

Кроме термокаталитического, можно использовать радиационный способ полимеризации, который позволяет проводить работы при нормальной температуре без инициаторов, что уменьшает потери

мономера и обеспечивает исключение пожарной и взрывоопасности. Радиационную полимеризацию в большинстве случаев проводят при использовании в качестве источника излучения кобальт в закрытых контейнерах в среде инертного газа, т.к. применение жидких сред уменьшает интенсивность облучения.

Степень пропитки бетонных и железобетонных изделий и конструкций и характер обработки влияет на технико-экономический эффект применения бетонополимеров. Поверхностная пропитка бетона значительно снижает стоимость обработки конструкций и вместе с тем повышает их долговечность, улучшает ряд других свойств, и поэтому такие конструкции могут оказаться весьма эффективными. Применение полной пропитки целесообразно в основном для тонкостенных высокопрочных конструкций, конструкций с эффективным профилем, а также для специальных видов изделий.

Широкие возможности в техническом и экономическом плане открывает зонная пропитка конструкций, например, наиболее нагруженных зон, как показано на рис. 4.2

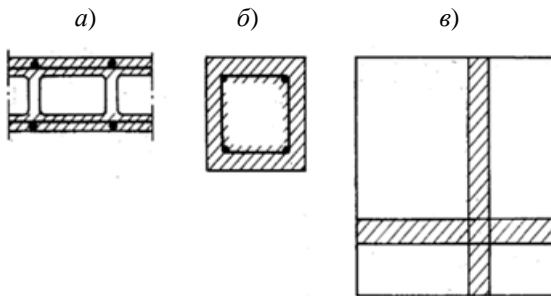


Рис. 4.2. Возможные решения поверхностной и зонной пропитки (пропитанные зоны заштрихованы): а – пропитка растянутой и сжатой зон в изгибаемых элементах; б – пропитка защитного слоя и контура колонн; в – пропитка отдельных зон плиты перекрытия с целью повышения ее несущей способности

Зонная пропитка значительно снижает расход полимера и удешевляет бетонополимерную конструкцию.

4.4. Структура бетонополимеров

При пропитке бетона мономером с последующей полимеризацией его в теле бетона в материале возникает особая структура, которая состоит из затвердевшего цементного камня, скрепляющего зерна

заполнителя в единый монолит, и разветвленной системы нитей и включений полимера.

Полимер заполняет поры и капилляры цементного камня, заполнителя и контактной зоны между ними, делая их газо- и водонепроницаемыми. Полимер полностью заполняет мелкие поры, в крупных порах вследствие усадки мономера при полимеризации могут возникать усадочные раковины и пустоты в центре поры, однако эти пустоты являются замкнутыми, а поры – непроницаемыми для жидкостей и газов. Полимер в отдельных порах связан между собой тончайшими нитями, проходящими через капилляры цементного камня.

В большинстве случаев полимер не взаимодействует с цементным камнем, однако отдельные полимеры могут вступать в физико-химическое взаимодействие с компонентами бетона. Обычно полимер как бы заклеивает дефекты структуры цементного камня, заполнителя и контактной зоны и связывает большим количеством нитей различные участки бетона, повышая их сопротивление нагрузке и трещиностойкость.

В результате пропитки бетона мономером и его полимеризации могут быть получены различные структуры бетонополимера: блокированная, строчная и сетчатая (рис. 4.3).

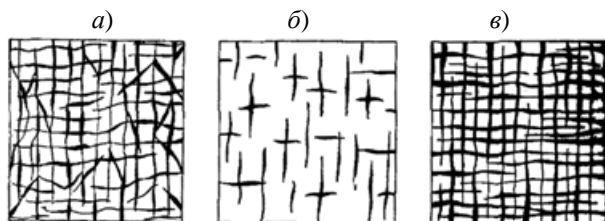


Рис. 4.3. Структура бетонополимеров: *а* – блокированная; *б* – строчная; *в* – сетчатая

Структура первого типа (*а*) получается, когда поры и капилляры бетона заполнены слабопрочным полимером (например, петралатумом или битуминозными материалами), который как бы блокирует их от внешних воздействий. В этом случае уменьшается проницаемость бетона, повышается его стойкость к коррозии, но почти не увеличивается прочность.

Строчной структурой (*б*) называют, когда поры и капилляры бетона заполнены не полностью, а отдельными участками (строчками), например, при некоторых режимах специальной обработки. Уменьшение проницаемости и улучшение свойств бетона будут

зависеть от количества мономера в бетоне. Обычно при такой структуре прочность бетона повышается незначительно – на 30...50 %.

Сетчатая структура (в) наблюдается в случае, когда поры и капилляры бетона заполнены полностью прочным полимером, который как бы пронизывает весь бетон. Образующуюся в бетоне сетку полимера можно рассматривать как дисперсную арматуру. При полимеризации мономер стремится сократиться в объеме, что вызывает обжатие в минеральной части материала. В результате создается разновидность предварительно напряженного состояния материала, что также способствует повышению его прочности и трещиностойкости.

Обработка бетона полимером способствует значительному повышению прочности сцепления между заполнителем и цементным камнем. Полимер в контактной зоне заполняет неровности и трещины на поверхности крупного и мелкого заполнителя, трещины и поры цементного камня, неплотности контакта гидратированного цемента и клинкерных минералов. В ряде случаев полимер взаимно проникает в раствор и заполнитель, например, известняковый, как бы связывая их своими нитями воедино и увеличивая прочность сцепления в несколько раз (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Прочность сцепления раствора и заполнителя

Система	Предел прочности сцепления, МПа	
	без обработки	после обработки
Раствор	1,2	18,2
Раствор – гранит	0,9	9,2
Раствор – известняк	1,1	8,4

В результате цементный камень и заполнитель контактируют очень плотно, обеспечивая хорошую совместную работу минерального скелета и органического полимера под эксплуатационными нагрузками.

Специальная обработка повышает также адгезию цементного камня к стальной арматуре или волокнам дисперсной арматуры и соответственно улучшает совместную работу арматуры и бетонополимера. Разрушение в этом случае наступает не по зоне контакта арматуры с бетонополимером, а на некотором расстоянии от нее. В результате возрастает прочность и трещиностойкость армированных бетонополимеров.

При поверхностной обработке материала структура бетонополимера и изменение его свойств имеют место только в

поверхностных слоях. Внутри массива бетон сохраняет свои структуру и свойства.

4.5. Свойства бетонополимеров

Пропитка бетона мономером и его последующая полимеризация в теле бетона способствует большому увеличению прочности и улучшению других свойств бетона. Прочность бетонополимера на сжатие по сравнению с исходным цементным бетоном повышается в 2...10 раз, прочность на растяжение и изгиб – в 3...10 раз. Значительно увеличиваются такие показатели бетона, как деформативность, износостойкость, морозостойкость, стойкость в агрессивных средах, что в конечном итоге, повышает долговечность бетона и конструкций на его основе. Положительное влияние обработки бетона полимером показано в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Свойства бетонополимеров

Наименование показателей	Значение показателей, вид бетона	
	бетонополимер	исходный цементный бетон
Предел прочности, МПа, при сжатии растяжении изгибе	100...200	30...50
	6...19	2...3
	14...28	5...6
Модуль упругости при сжатии, МПа	$3,5 \cdot 10^4 \dots 5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4 \dots 3,5 \cdot 10^4$
Предельная деформация при сжатии	0,002	0,002
Прочность сцепления с арматурой, МПа	10...18	1...2
Деформация усадки	$0 \dots 5 \cdot 10^{-5}$	$50 \cdot 10^{-5}$
Деформация ползучести	$6 \cdot 10^{-5} \dots 8 \cdot 10^{-5}$	$40 \cdot 10^{-5} \dots 60 \cdot 10^{-5}$
Электрическое сопротивление, Ом	1014	105
Водопоглощение, %	1,0	3...5
Морозостойкость, циклы	5000	200
Коррозионная стойкость к сульфатам и кислотам	высокая	недостаточная

На свойства бетонополимеров влияет ряд технологических факторов: прочность исходного бетона, содержание полимера, влажность бетона в момент пропитки.

Цементные бетоны невысокой прочности характеризуются высоким значением пористости, поэтому при пропитке таких бетонов повышается расход полимера. При последующей полимеризации это приводит к тому, что прочность менее прочных бетонов при обработке возрастает в большей степени, чем более прочных. Степень

повышения прочности бетона оценивается коэффициентом упрочнения, который представляет собой отношение прочности бетонополимера к прочности исходного бетона (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Влияние начальной прочности бетона на прочность бетонополимера

Прочность бетона до обработки, МПа	Содержание полимера в бетоне, %	Прочность бетонополимера, МПа	Коэффициент упрочнения
40	5,0	110	2,75
30	5,5	120	4,0
20	6,0	130	6,5

С увеличением содержания полимера в бетоне прочность бетонополимера возрастает

Чем меньше влажность бетона в момент пропитки, тем больше мономера заполнит его поры и капилляры и тем большей будет прочность бетонополимера.

Различные виды бетонополимеров, которые получены на основе обычных бетонов, и изменение их свойств представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Изменение свойств классических бетонов после обработки полимерами

Наименование исходного бетона	Прочность при сжатии, МПа	
	до обработки	после обработки
Рядовой бетон	10...40	80...150
Высокопрочный бетон	50...70	150...200
Гипсоцементный бетон	20...30	100...140

4.6. Применение бетонополимеров

Пропитка бетонных и железобетонных конструкций или производство бетонополимерных изделий открывает широкие возможности совершенствования конструкций и технологии в различных областях строительства. Особенности структуры и свойств бетонополимеров определяют их рациональные области применения.

В первую очередь это получение новых материалов с ранее неизвестной совокупностью свойств. Такие материалы обладают высокой долговечностью в ряде агрессивных сред и другими положительными качествами.

В гражданском строительстве – это декоративные изделия повышенной долговечности, заменяющие естественные каменные породы, малые архитектурные и скульптурные формы, балконные плиты, детали лестниц, нагревательные панели и полы, полы в сантехнических кабинках, кровельные плиты, подоконные доски, закладные детали, зонная пропитка стыков, сваи для особых условий работы и другие изделия.

В промышленном строительстве – это конструкции, работающие в тяжелых условиях эксплуатации, полы, фундаменты под агрегаты, станины тяжелых машин, изоляционные изделия, трубы для промышленных стоков, элементы отстойников для ряда жидкостей, детали градирен и опреснителей, кровли и прочие изделия.

В дорожном строительстве – это элементы мостов и дорожных покрытий в первую очередь с поверхностной пропиткой для повышения их стойкости в суровых условиях эксплуатации, бордюрный камень, тротуарные плиты, трубы элементы тоннелей, а также материалы для ремонта дорожных покрытий и мостов.

В энергетическом строительстве бетонополимеры используются в качестве деталей резисторов, заземлителей, для изготовления электрических траверс, электронагревательных элементов, деталей преобразователей солнечной энергии и др.

В гидротехническом строительстве – это износостойкие плиты водосборов, трубы, плиты покрытий каналов, детали мелиоративных сооружений, различные конструкции сооружений, возводимых на морском шельфе. Дальнейшее совершенствование технологии бетонополимеров и развитие техники откроют новые эффективные области применения бетонополимерных конструкций и изделий и последующей обработки железобетонных конструкций полимерами и другими материалами с целью значительного повышения их качества.

Технико-экономическая эффективность применения бетонополимеров обуславливается получением новых видов конструкций и новой областью применения материалов, способствующей техническому прогрессу в строительстве. Повышение качества и долговечности бетонополимеров обеспечивает технико-экономический эффект за счет увеличения срока службы изделий и конструкций, снижения расходов на их ремонт и восстановление.

Бетонополимеры для ремонта железобетонных конструкций

При эксплуатации в условиях воздействия на конструкции различных неблагоприятных факторов возможно появление повреждений бетонных и железобетонных конструкций. Повреждения могут быть трех видов:

1) общее изменение (разрыхление) структуры, в частности, изменение характера порового пространства за счет увеличения числа более крупных пор и появления мельчайших дефектов, вызывающее снижение прочности бетона и предшествующее более глубоким и опасным разрушениям;

2) отслоение защитного слоя, разрушение поверхностных слоев бетона;

3) появление в конструкциях трещин и других разрушений в более глубоких слоях.

Для восстановления свойств бетона в первом случае достаточно провести пропитку его специальными составами. Маловязкие составы на основе метилметакрилата или стирола хорошо «залечивают» мельчайшие дефекты и повышают непроницаемость и долговечность поверхности бетона. Более вязкие составы, включающие мономер и полимер, «залечивают» более крупные дефекты и поры и понижают проницаемость менее плотных бетонов. Для «залечивания» крупных трещин используют полимерные композиции.

Ремонт и восстановление конструкций производится в различных областях строительства: в гидротехнике, промышленных сооружениях, на транспорте и во многих других случаях. Классификация возможных случаев ремонта железобетонных и бетонных изделий представлена на рис. 4.4.

Для «залечивания» трещин в бетоне разработана специальная методика, которая включает устройство поверхностной оболочки или зачеканку трещин и установку специальных патрубков, через которые в трещины под давлением нагнетают полимерный состав. Чаще всего используют композиции на основе эпоксидных смол, которые можно впрыскивать как в сухие, так и в мокрые бетонные конструкции даже при наличии противодействия воды.

Смолу и отвердитель смешивают в сопле специальной смесительной головки и впрыскивают в трещину через специальный сальник, установленный на временном уплотнении на поверхности трещины. Могут применяться составы со скоростью затвердевания от 15...25 минут до суток и прочностью на сжатие 30...113 МПа в зависимости от условий ремонта и требований, предъявляемых к прочности конструкций.

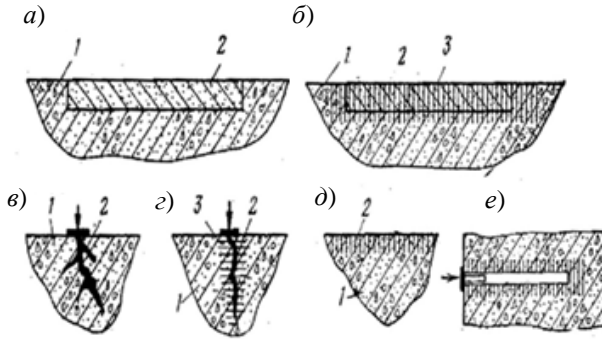


Рис.4.3. Схемы ремонта бетонных и железобетонных конструкций:
а – ремонт бетонного покрытия (*1*) вновь уложенным бетоном (*2*); *б* – то же, но с пропиткой (*3*) вновь уложенного слоя и прилегающей поверхности старого бетона для повышения сцепления и долговечности; *в* – залечивание трещин в бетоне (*1*) полимером (*2*); *г* – то же, но с пропиткой прилегающих объемов старого бетона; *д* – пропитка полимером (*2*) ослабленной бетонной поверхности (*1*); *е* – пропитка дефектных зон бетона через внутренние шурфы

С помощью этого способа были отремонтированы бетонные основания металлургических печей, мосты, колонны, резервуары и многие другие сооружения во многих странах мира.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Попов, К.Н.* Полимерные и полимерцементные бетоны, растворы и мастики: учеб. для студентов / К.Н. Попов – М., Высшая школа, 1987. – 72 с.
2. *Саталкин, А.В.*, Цементно-полимерные бетоны / А.В. Саталкин, В. А. Солнцева, О.С. Попова, – Л.: Стройиздат, 1971 – 169с.
3. *Скупин Л.*, Полимерные растворы и пластбетоны, пер. с чеш., М., 1967. – 184 с.
4. *Соломатов, В. И.* Полимерцементные бетоны и пластбетоны, М.: Стройиздат, 1967. – 182 с.
5. *Михайлов, К. В.* Полимербетоны и конструкции на их основе : производственно-практическое издание / К. В. Михайлов, В. В. Патуроев, Р. Крайс ; Под ред. В. В. Патуроева. – М. : Стройиздат, 1989. – 301 с.
6. *Черкинский, Ю. С.* Полимерцементный бетон, М. : Стройиздат, 1960. – 112 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ	5
1.1. Общие сведения о полимерных связующих	5
1.2. Термопластичные полимерные связующие	8
Полиэтилен.....	9
Полипропилен	10
Поливинилхлорид.....	10
Перхлорвинил	10
Полистирол.....	11
Поливинилацетат	11
Поливиниловый спирт	13
Полиакрилаты	14
1.3. Термореактивные полимерные связующие.....	15
Эпоксидные смолы	15
Полиэфирные смолы	18
Карбамидные смолы.....	19
Фенолальдегидные смолы.....	19
Ацетоноформальдегидные смолы	20
Полиуретановые смолы.....	20
1.4. Каучуки и каучукоподобные полимеры	21
Бутадиен-стирольные каучуки	22
Полихлоропреновый каучук (наирит)	23
Бутилкаучук	23
Тиоколовые (полисульфидные) каучуки	24
Полиизобутилен.....	24
Хлорсульфированный полиэтилен.....	25
1.5. Искусственные органические полимеры.....	26
Модифицированные природные смолы.....	26
Олифы. Масляные лаки.....	27
Производные целлюлозы	27
Модифицированные белковые вещества.....	28
1.6. Растворители и пластификаторы для полимерных связующих	28

ГЛАВА II. ПОЛИМЕРЦЕМЕНТНЫЕ БЕТОНЫ	32
2.1. Общие сведения о полимерцементных материалах.....	32
2.2. Полимерцементные материалы на водорастворимых полимерах.....	34
2.3. Полимерцементные материалы на водных дисперсиях полимеров.....	36
Стабилизаторы полимерных дисперсий.....	39
2.4. Полимерцементные материалы на водонерастворимых олигомерах и полимерах.....	43
Полимерцементные материалы на вязкожидких олигомерах.....	43
Полимерцементные материалы на порошкообразных водонерастворимых полимерных продуктах.....	44
2.5. Влияние состава полимерцементной композиции на свойства бетонной смеси и бетона.....	46
2.6. Применение полимерцементных бетонов.....	49
Полимерцементные материалы для полов.....	49
Полимерцементные материалы для дорожных покрытий. Ремонт покрытий.....	53
Отделочные полимерцементные составы.....	54
Шпатлевочные полимерцементные составы.....	56
Облицовочные (приклеивающие) растворы.....	57
Штукатурные полимерцементные растворы.....	58
Кладочные полимерцементные растворы.....	59
Изоляционные полимерцементные составы.....	60
Герметизирующие полимерцементные растворы.....	61
Кислотостойкие полимерсиликатные материалы.....	62
2.7. Перспективы применения полимерцементных бетонов, растворов и мастик.....	64
ГЛАВА III. ПОЛИМЕРБЕТОНЫ (ПЛАСТБЕТОНЫ)	66
3.1. Общие сведения о полимерных бетонах и растворах.....	66
3.2. Получение полимерных связующих для полимербетонов.....	70
3.3. Заполнители для полимербетонов.....	71
3.4. Технология полимербетонов.....	71

3.5. Свойства полимербетонов	74
3.6. Применение полимербетонов	76
Мастичные и полимербетонные бесшовные полы	76
Полимербетоны в гидротехническом строительстве	78
Ремонт и омоноличивание бетонных и железобетонных конструкций	80
3.7. Перспективы развития производства и применения полимерных бетонов и мастик	81
ГЛАВА IV. БЕТОНОПОЛИМЕРЫ	83
4.1. Общие сведения о бетонополимерах	85
4.2. Используемые материалы для пропитки	86
4.3. Технология получения бетонополимеров	87
4.4. Структура бетонополимеров	94
4.5. Свойства бетонополимеров	97
4.6. Применение бетонополимеров	98
Бетонополимеры для ремонта железобетонных конструкций ...	100
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	102

Учебное издание

Полуэктова Валентина Анатольевна

**ПОЛИМЕРЦЕМЕНТНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ БЕТОНЫ,
БЕТОНОПОЛИМЕРЫ**

Учебное пособие

Подписано в печать 12.02.18. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 6,2. Уч.-изд. л. 6,6.
Тираж 45 экз. Заказ Цена

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете
им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46