

УДК 666.914.5:663.543:002.68

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ
МАГНЕЗИАЛЬНО-БИШОФИТНОЙ КОМПОЗИЦИИ**

Д-р техн. наук В.Н. Дерев'янку, кандидаты техн. наук А.А. Максименко, А.Н. Гришко

**МОДИФІКОВАНІ СУХІ БУДІВЕЛЬНІ СУМІШІ НА ОСНОВІ МАГНЕЗІАЛЬНО-
БІШОФІТНОЇ КОМПОЗИЦІЇ**

Д-р техн. наук В.М. Дерев'янку, кандидаты техн. наук А.А. Максименко, Г.М. Гришко

MODIFIED DRY MIXES BASED ON MAGNESIA-BISHOFIT COMPOSITION

Doct. of techn. sciences V.N. Derevianko, Cand. of techn. sciences A.A. Maksimenko, H.M. Hryshko

Контактний шар між бетонною основою і стяжкою являє собою зону підвищеного ризику через можливість утворення усадкових тріщин, що в свою чергу зменшує адгезійну міцність. У результаті взаємодії компонентів сухої магнезійної суміші оптимального складу та визначення фізико-механічних властивостей зразків лабораторного виготовлення і зразків стяжки підлоги об'єкта впровадження встановлено, що одержані результати за всіма показниками відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-126:2011 для елементів підлоги, яка виготовляється на основі сухих сумішей.

***Ключові слова:** суха суміш, магнезійно-бішофітна композиція, контактний шар, усадкові напруження.*

Контактный слой между бетонным основанием и стяжкой представляет собой зону повышенного риска из-за возможности образования усадочных трещин, что в свою очередь уменьшает адгезионную прочность. В результате взаимодействия компонентов сухой магнезиальной смеси оптимального состава и определения физико-механических свойств образцов лабораторного изготовления и образцов стяжки пола объекта внедрения установлено, что полученные результаты по всем показателям соответствуют требованиям ДСТУ Б В.2.7-126:2011 для элементов пола, изготавливаемого на основе сухих смесей.

Ключевые слова: сухие смеси, магнезиально-бишофитная композиция, контактный слой, усадочное напряжение.

Magnesium cement hydration and polymer-cement stone shrinkage processes are closely connected with each other. After the specimens have dried out upon the completion of cement hydration, shrinkage automatically drops. A contact bed between the concrete base and the screed is a high-risk area due to possible shrinkage cracking, which in turn reduces strength. Thus, studies on the plastic sheeting ability to compensate for shrinkage cracking when forming the structure of floor elements are of current interest. At mixing the mortar mix, Mowilith polymer particles are dispersed independently without coagulation with magnesium cement particles. This results in a lubricating effect improving consistency of the mix and causing air entrainment up to 1 %, which reduces shrinkage stress. These processes are supported by pictures of mortars taken by an electron microscope SEM, where you can observe that the polymer films (matrices) are on the surface of the pores. Therefore, the porous surface of the cured mortar becomes elongated, stress concentration reduces, bonding to the base increases, flexibility and elasticity are achieved. During mechanical impacts increased flexibility compensates for the microcracking until maximum allowable stress values are exceeded. Interconnected polymer areas prevent coalescence of separate cracks into one crack. Hydrated cement forms a rigid structure (framework) in which the polymer film functions as suspended joints, and through elasticity and tensile strength it enables improved adhesion strength, even in respect of smooth surfaces.

Key words: Dry Mixes, Magnesia-Bishofit Composition, Contact Bed, Shrinkage Stress.

Введение. Магнезиальный камень, формирующийся в результате твердения водопоглощающей смеси, обладает высокими прочностными показателями: $R_{изг}(28) = 7 - 8$ МПа; $R_{смс}(28) = 45 - 48$ МПа, однако при сравнительно невысоком водопоглощении ($W_{мас} = 6,3$ %) характеризуется нестабильным значением водостойкости ($K_p = 0,7 - 0,8$). Имеются проблемы с микротрещинообразованием в структуре образцов. Поэтому для снижения усадочного трещинообразования при формировании структуры элементов пола было решено ввести в сухую смесь современные пластификаторы и редиспергирующиеся полимерные порошки (РПП) [2].

Постановка проблемы в общем виде и ее связь с важными научными и практическими заданиями. Гидратация магнезиального цемента и процессы усадки полимерцементного камня тесно связаны друг с другом. При высыхании образцов, когда гидратация цемента завершена, повышается усадка. Контактный слой между бетонным основанием и стяжкой представляет собой зону повышенного риска из-за возможности

образования усадочных трещин, что в свою очередь уменьшает адгезионную прочность [3, 5-6, 8-11].

Таким образом, исследования способности полимерных пленок компенсировать усадочное трещинообразование при формировании структуры элементов пола являются актуальными.

Анализ последних исследований и публикаций. В Украине специалисты "Хенкель Баутехник" [6] рекомендуют для элементов пола РПП Winnapas Ri551Z и Winnapas Ri554Z, содержащие полимеры VC-E-VL (VC-винилхлорид; E-этилен; VL-виниллаурат), сообщающие сухим смесям на цементах высокие физико-механические показатели. Оптимальное содержание Winnapas в смесях от 4 до 5 %. Аналогичными Winnapas свойствами обладают РПП, производимые фирмами Европы и США: Mowilith (ФРГ); Celanese (ФРГ); Rhoximat, Rhodia (Франция); Elotex (Швейцария); Xinavil (Италия); DLP. Dow Chemiral (США). В настоящее время применяются две технологии производства порошкообразных полимеров: 1) сополимери-

зация мономеров винилацетата и этилена (редко других); 2) технология, связанная с использованием винилового эфира версатиковой кислоты. В мире существует только один производитель версатиковой кислоты и ее виниловых эфиров – компания Resolution Derformans Deodurts (RPP). Сополимерные винилацетатные – версатиковые дисперсии (Veо Va) в последнее десятилетие изготавливаются в Западной Европе в больших объемах и являются прекрасным исходным сырьем для производства известной группы РПП- Mowilith, фирма изготовитель Celanese (Германия).

Однако даже эти РПП одной группы обладают разной внутренней структурой. Так, Mowilith Puluwer 1141 P содержит полимер Vac-E (винилацетат-этилен). В Mowilith Puluwer LDM 2080 P содержит полимер Vac-Veb Va-A (винилацетат-винилверстат-этилен). Последний был отобран в качестве связующего в магниезально-бишофитную композицию, т.к. способствует повышению адгезионной прочности и формированию гидрофобного магниезального камня. Механизм его работы заключается в том, что, обладая водорастворимым агентом, при взаимодействии с водой восстанавливает эмульсию в ее исходном виде. В результате чего образуется полимерная пленка, обволакивающая все компоненты растворной смеси.

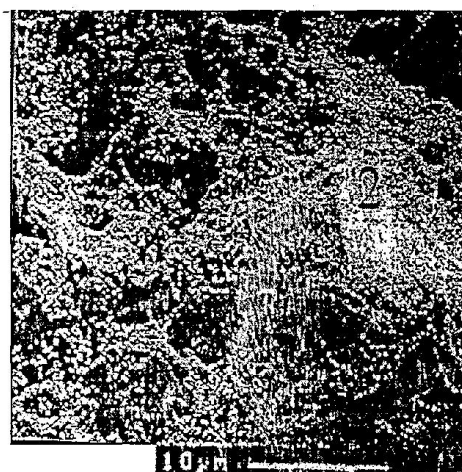
Минимальная температура пленкообразования (МТП) является критическим параметром для РПП, т.к. только выше МТП латексные частицы подвижны, образуют пленку, которая способна выдерживать достаточно высокие механические усилия. Чем меньше значение МТП, тем в более широком диапазоне температур возможно образования пленки [5, 6].

Определение цели и задач исследований. Исследовать способность полимерных пленок компенсировать усадочное трещинообразование при формировании структуры элементов пола.

Основная часть исследований. При осмотре испытуемых образцов затвердевшего магниезально-бишофитного раствора на образцах-кубах тяжелого бетона (установлении $R_{с11}$) видимых трещин не было обнаружено. При перемешивании растворной смеси предполагается, что полимерные частицы Mowilith диспергируются самостоятельно без коагуляции с частицами магниезального цемента. В результате появляется смазочный эффект, улучшающий подвижность смеси и вызывающий воздухововлечение до 1 %, что снижает усадочное напряжение. Подтверждением этих процессов являются снимки растворов, сделанные на электронном микроскопе SEM, где видно, что полимерные пленки (матрицы) находятся на поверхности пор (рис. 1).



а



б

Рис. 1. Микрофотография скола затвердевшего образца магниезально-бишофитной композиции, содержащего 5 % Mowilith:

а – разрез по поровому пространству; б – пограничный слой;
1 – полимерная пленка; 2 – гидратированный цемент

Поэтому пористая поверхность затвердевшего раствора становится удлиненной, снижается концентрация напряжений, увеличивается сцепление с основанием, приобретает гибкость и эластичность. При механических воздействиях повышенная гибкость компенсирует образование микротрещин до тех пор, пока не превышаются предельно допустимые значения напряжений.

Связанные между собой полимерные области противодействуют объединению отдельных микротрещин в одну целую.

Гидратирующийся цемент образует жесткую структуру (каркас), внутри которой полимерная пленка имеет функцию подвешенных шарниров и за счет эластичности и прочности при разрыве способствует повышению адгезионной прочности, даже к гладким поверхностям.

Минералогический состав сформированной структуры определен с помощью рентгенофазового и дифференциально-термического анализов (ДТА) (рис. 2, 3).

Из рис. 2, 3 видно, что основными минералами, ответственными за структуру камня, являются пентаоксигидрохлорид магния – $5\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,7; 4,17; 2,72 \text{ \AA}$) и триоксигидрохлорид магния – $3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($d = 8,3; 6,1 \text{ \AA}$), которые уплотняют структуру образца до $\rho = 1860\text{--}1890 \text{ кг/м}^3$. В результате взаимодействия талька, гидроксида магния и микрокремнезема образовался гидросиликат магния $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{11}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ - сепиолит - ($d = 4,44; 2,58 \text{ \AA}$), хотя А.Я. Вайвад в работе [2] приводит стехимическую формулу, рассчитанную А Precisinger - $8\text{MgO}\cdot 12\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\approx n11$. Образовавшийся сепеолит еще больше уплотняет структуру камня до 1920 кг/м^3 [2, 12].

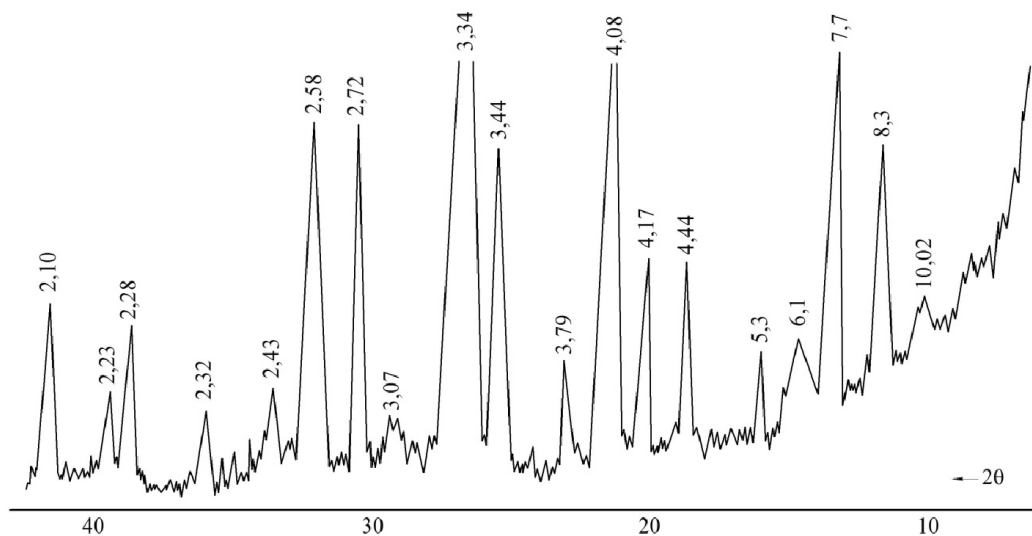


Рис. 2. Дифрактограммы затвердевшего образца магнизиально - бишофитной композиции, содержащей 5 % Mowilith в возрасте 28 суток

Результатом реакции между доменным шлаком, частью микрокремнезема и кремнеземом кирпичного порошка стало образование низкоосновных тоберморитоподобных гидросиликатов кальция С-S-H (I) ($d = 10,02; 3,17 \text{ \AA}$), которые повышают водостойкость камня. Кольматируют поры камня нерастворимые соединения MgHPO_4 ($d = 5,3 \text{ \AA}$),

Fe_3O_4 ($d = 2,10 \text{ \AA}$), остатки гипса $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3,79 \text{ \AA}$) и талька ($d = 3,44$). Остальные пики на дифрактограмме относятся к кремнезему кирпичного порошка - SiO_2 ($d = 4,08 \text{ \AA}; 3,34; 2,45; 2,32; 2,28; 2,23 \text{ \AA}$). Сведения, полученные с помощью рентгенофазового исследования камня, подтверждаются данными ДТА (рис. 3).

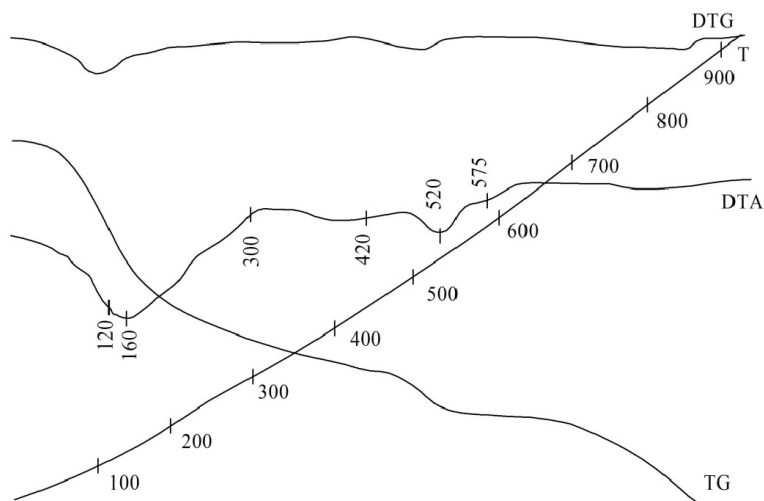
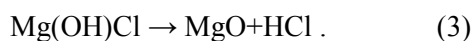


Рис. 3. Дифференциально-термический анализ затвердевшего образца магниально-бишофитной композиции с добавками, содержащего 5 % Mowilith в возрасте 28 суток

Как видно из рис. 3, на кривой ДТА: (-) 120 °С эндозффект соответствует дегидратации С-S-H(I). При этой температуре в гидросиликате остается ≈ 1 моль Н₂O, а до t ≈ 300°С остается ≈ 0,5 моль Н₂O на моль SiO₂. После нагревания до 600-700°С образуется С₂S. Эндозффекты (-) 160 - 180°С и (-) 350 - 370°С характеризуют ступенчатую дегидратацию 5Mg·MgCl₂·Н₂O, а эндозффект (-) 480 - 520°С показывает различные пентооксигидрохлорида магния:



Практически при тех же температурах (-) 150 - 180°С и (-) 200 - 220°С происходит ступенчатая дегидратация, а при (-) 500 - 520°С разложение 3MgO·MgCl₂·11Н₂O. Эндозффект (-) 200°С связан с удалением химически связанной воды из гидросиликата магния-сепиолита, сопровождаемым разрушением его кристаллической решетки и переходом в аморфное состояние. Эндозффект (-) 573°С характеризует переход низкотемпературной формы кварца (область стабильного существования β-кварцев, α-кварца с 0,8 % расширением в объеме) [1, 3, 4].

Свойства растворных смесей и растворов были определены в соответствии с требованиями нормативных документов, а итоговые результаты исследований приведены в табл. 1-3.

Таблица 1

Состав сухой и свойства растворной смеси

Группа растворов	Расход сухих материалов									Свойства растворимой смеси						
	Магниальный цемент	Хлористый магний	Керамический порошок	Микрокремнезем	Фосфогипс	Тальк	Железный купорос	Доменный шлак	Сверх 100 %			Водозатворение, %	Водоудерживающая способность %	Подвижность (ок), см	Растворимость, см	Срок годности, мин
									Melmeht F10	Tylose SE	Mowilith 2080P					
СТ-1;2;3	53,3	9,6	19,0	6,0	4,3	4,3	0,5	3,0	1,0	0,3	5,07	2	96,3	8,5	24,8	72

Таблица 2

Физические свойства магнезиального камня

Группа растворов	Истинная плотность	Средняя плотность	Пористость По, %	Водопоглощение W _{мас} , %	Коэффициент размягчения, Кр	Расширение		Истираемость И, г/см ²	Морозостойкость. Количество циклов
						%	мм/н		
СТ-1;2;3	2605	2055	21,2	3,3	0,91	0,02	0,2	0,25	76

Таблица 3

Механические свойства магнезиального камня

Группа растворов	Прочностные характеристики, Мпа, в возрасте 3-х, 7-ми, 28-ми суток													
	R _{см.}			R _{изг.}			R _{раст.}			R _{сж.}			R _{удл.}	T _{вер.}
СТ-1;2;3	3	7	28	3	7	28	3	7	28	3	7	28	28	28
	-	-	1,12	3,8	6,9	9,81	3,5	4,7	6,8	20,1	23,3	46,2	8,6	90

Выводы из исследований и перспективы, дальнейшее развитие в данном направлении. В результате взаимодействия компонентов сухой магнезиальной смеси оптимального состава, твердения композиции и определения физико-механических свойств образцов лабораторного изготовления и образцов стяжки пола объекта внедрения установлено, что полученные результаты по всем показателям соответствуют требованиям ДСТУ Б В.2.7-126:2011 для элементов пола, изготавливаемого на основе сухих смесей [9-10].

Добавление Mowilith увеличивает время живучести растворной смеси, а обладание воздухоовлекающим эффектом способствует передаче раствору дополнительного свойства сжимаемости и, таким образом, облегчается работа распределительным инструментом. В тоже время адгезионная прочность постоянно увеличивается, в течение первой недели, а при расходе от 1,5 до 5 % может достигнуть 1 Н/мм². Чем выше расход Mowilith, тем выше предел прочности при растяжении затвердевшего раствора, а он на порядок выше, чем у обыкновенного строительного раствора.

Список использованных источников

1. Бутт, Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах [Текст] / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. – М.: Стройиздат, 1965. – 240 с.
2. Войвад, А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества [Текст] / А.Я. Войвад. – Рига: Знание, 1971. – 331 с.
3. Голышко-Вильфсон, С.Л. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий [Текст] / С.Л. Голышко-Вильфсон, М.М. Сычев. – Ленинград: Химия, 1968. – С. 95.
4. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ [Текст] / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
5. Захарченко, П.В. Сучасні композиційні будівельно-оздоблювальні матеріали [Текст]: підручник / П.В. Захарченко, Е.М. Долгий. – К.: КНУБА, 2005. – 512 с.
6. Сухие строительные смеси [Текст]: справ. пособие / Е.К. Карапузов, Г. Лутц, Х. Герольд [и др.]. – К.: Техніка, 2000. – 226 с.
7. Пирогов, Ю.А. Фосфатные связывания периклаза [Текст] / Ю.А. Пирогов, А.И. Фищерова // Огнеупоры. – 1969. – № 11. – С. 44-47.
8. Урецкая, Е.А. Сухие строительные смеси: материалы технологии [Текст] / Е.А. Урецкая, Э.И. Батяновский. – Минск: НПО "Старинко", 2001. – С. 54.
9. ДСТУ Б В.2.7-126:2011. Будівельні матеріали. Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні технічні умови [Текст]: [чинний від 2011-06-01]. – К.: Мінрегіонбуд України, 2011. – 36 с.

10. ДБН В.2.6-22-2001. Конструкції будинків і споруд. Улаштування покриттів із застосуванням сухих будівельних сумішей [Текст]: [чинний від 2002-01-01]. – К.: Державний комітет будівництва, архітектури і житлової політики України, 2001. – 49 с.

11. Измеритель прочности сцепления (адгезий) облицованных и защитных покрытий – 2; 5; 10 МГ4. Руководство по эксплуатации [Электронный ресурс]. – Челябинск: ОООСКБ "Стройприбор", 2006. – 22 с. – Режим доступа: http://www.stroypribor.ru/netcat_files/314/173/h_0fffd41bfb0974281f8f46cd3f1584b97.

12. Kasara Koioizumi Saito Ireda [Text] / Kasara Koioizumi // Bull. Osara. Res. Inst. – 2010. – № 3. – P. 145-155.

Дерев'яно Віктор Миколайович, д-р техн. наук, професор кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури». Тел. +38(0562) 47-16-22. E-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua.

Максименко Андрій Анатолійович, канд. техн. наук, кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій (НД група), Придніпровський науково-освітній інститут інноваційних технологій в будівництві ГВУЗ ПГАСА. E-mail: maksimebel@mail.ru.

Гришко Ганна Миколаївна, канд. техн. наук, кафедра експлуатації гідромеліоративних систем і технологій будівництва, Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет. Тел. +38(0562) 713-51-37. E-mail: gryshko_anna@mail.ru.

Derevianko Viktor Mykolaevich Doct. of techn. Sciences, professor department of technology of construction materials, products and designs, State Institution of Higher Education "Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture". Tel. +38 (0562) 47-16-22. E-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua.

Maksimenko Andrey Anatolyevich Cand. of techn. sciences department of technology of building materials, products and designs (SR group) Pridneprovsk scientific-education Institute of innovations technologies in construction SHEI PSAGA. E-mail: maksimebel@mail.ru.

Hryshko Hanna Mykolayvna Cand. of techn. sciences department of operation of hydromelioration systems and construction technology, Dnipropetrovsk State Agrarian-Economic University, Tel. +38 (0562) 713-51-37. E-mail: gryshko_anna@mail.ru.

Статья принята 02.10.2015 р.