

Министерство высшего и среднего специального
образования БССР

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

Инженер Л.Я.Лаврега

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК НА ФИЗИКО-
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕНТРИФУГИРОВАННОГО
БЕТОНА

(05.484 - Строительные материалы, детали и изделия)

(диссертация написана на русском языке)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

М и н с к 1 9 7 2

Работа выполнена на кафедре "Строительные материалы"
Белорусского ордена Трудового Красного Знамени политехническо-
го института.

Научный руководитель - член-корр. АН БССР, доктор
технических наук, профессор
И. Н. Ахвердов

Официальные оппоненты - заслуженный деятель науки и
техники РСФСР, доктор техниче-
ских наук, профессор
А. В. Сагалкин;
кандидат технических наук
Э. Л. Каплан

Ведущая организация - Минский государственный научно-
исследовательский институт
строительных материалов Мини-
стерства промышленности строи-
тельных материалов СССР

Автореферат разослан "14" марта 1972 г.

Защита диссертации состоится "21" апреля 1972 г.
на заседании Объединенного Совета по присуждению ученых степе-
ней по строительным специальностям при Белорусском ордена
Трудового Красного Знамени политехническом институте.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БПИ за 10
дней до защиты. О дне защиты будет объявлено в газете "Вечерний
Минск".

О. зыв на автореферат (в 2-х экз., заверенных печатью)
просим направить по адресу: Минск-27, Ленинский проспект, 65,
БПИ, ученому секретарю Совета.

Ученый секретарь Совета
кандидат технических наук, доцент

И. С. КАЧАН

Основной задачей промышленности сборного железобетона является повышение прочности и долговечности изделий при одновременном снижении их веса. Одним из эффективных методов улучшения свойств бетона, отвечающим вышеуказанным требованиям, является введение в него полимерных добавок.

Результатами исследований С.С. Давыдова, Б.Н. Виноградова, И. Гошека, Н. Гудевы, Б.Л. Ершова, В. Живицы, Б.М. Калашниковой, А.С. Лейкина, Г. Пешчала, Ю.И. Прищенко, Л. Скупина, Б.И. Соломатова, Ф. Эйхлера, Ю.С. Черкинского и др. устабовлено, что введение в бетонную смесь термопластичных полимеров поливинилового ряда и большинства каучуков позволяет получать полимерцементные бетоны с высокой прочностью при растяжении и изгибе, высокой адгезионной способностью, износостойкостью, морозостойкостью, ударной прочностью и др. Однако прочностные и адгезионные свойства этих бетонов при повышении влажности среды значительно ухудшаются; большая усадка и ползучесть не позволяет применять их в предварительно-напряженных конструкциях.

Известен опыт введения в бетоны водорастворимых мономеров и полимеров (мочевинно-формальдегидная смола, ζ енолформальдегидная смола, фуриловый спирт, смола № 89, эпоксидные смолы и др.). Согласно исследованиям А.В. Саталкина, О.С. Поповой, В.А. Солнцевой и др. наиболее эффективными добавками к бетону, улучшающими его прочность и деформативность, являются водорастворимые смолы № 89, ДЭГ-Г, ТЭГ-Г.

Реферлируемая работа посвящена исследованию физико-механических свойств центрифугированного цементного камня и бетона с добавкой смолы № 89. В экспериментах были применены также эпоксидные смолы ДЭГ-Г, ТЭГ-Г, фуриловый спирт, формалин и поливинилацетатная эмульсия (ПВАЭ). Исследования проводились на портландцементных Кричевского и Волковыского заводов марки "500", "400" и "300".

Диссертация состоит из введения, четырех глав и выводов.

В первой главе дан анализ структурных и прочностных характеристик центрифугированного бетона и рассмотрены способы улучшения его физико-механических свойств полимерными добавками.

В работах И.Н.Ахвердова, Н.А.Абрамова, Н.П.Бурмистрова, И.Н.Гензиева, Э.Марквардта, А.С.Макарова, В.В.Михайлова, Э.Е.Михельсона, А.Н.Попова, В.П.Сиротина, О.Я.Штаермана и др. показано, что центрифугированный бетон по сравнению с вибрированным характеризуется неоднородностью структуры и прочности в пределах сечения изделия. Основной причиной этого является неравномерное распределение прессующего давления при центрифугировании: от минимума на внутренней до максимума на наружной поверхности кольцевого элемента. Вместе с тем, И.Н.Ахвердовым установлено, что в процессе отжатия воды в цементном тесте возникают направленные микроканалы, служащие путями фильтрации воды и других агрессивных жидкостей.

Прочностные свойства центрифугированного бетона находятся в тесной связи с величиной прессующего давления и временем центрифугирования, с остаточным и, следовательно, начальным водоцементным отношением, косвенно характеризуемым величиной нормальной плотности и дисперсностью цемента. Из-за неоднородности микро-и макроструктуры центрифугированного бетона прочность его при растяжении и тесно взаимосвязана с ней трещиностойкость изделий значительно занижены.

В настоящее время наметились два основных пути улучшения свойств центрифугированного бетона полимерными добавками: 1. изготовление внутренних слоев центрифугированных элементов из мелкозернистого бетона с добавками термопластов и эластомеров; 2. изготовление полностью полимерцементных изделий на водорастворимых смолах. Однако отдельные исследования в этой области, проведенные за рубежом (в ФРГ, Англии, Франции и др.), а также в нашей стране (А.Р.Гаралевичусом и др.) не раскрывают в достаточной мере закономерностей центрифугирования полимерцементных смесей и свойств бетонов на их основе. В связи с этим, основное внимание в реферируемой работе было уделено следующим вопросам:

1. изучению влияния полимерных добавок на структурообразование цементного камня;

2. определению параметров центрифугирования полимерцементных смесей;

3. изучению структурных и прочностных свойств центрифугированного и по сравнению с ним вибрированного полимерцементного камня и бетона;

4. исследованию стойкости полимерцементного камня в агрессивных средах;

5. определению методики подбора состава центрифугированного полимерцементного бетона.

Во второй главе излагаются современные представления о структурообразовании полимерцементного камня, приводятся экспериментальные данные по исследованию кинетики структурообразования полимерцементного камня и вероятный механизм твердения цементного камня в присутствии водорастворимых смол.

Физико-химические процессы, происходящие при гидратации полимерцементных композиций и особенности развития их микро- и макроструктуры чрезвычайно сложны и изучены недостаточно. Исследованию этой проблемы посвящены работы советских и зарубежных авторов: В. Врена, Б. Н. Виноградова, Л. Гейста, И. Гошека, Л. Гриффитса, В. Живица, И. Енеску, А. С. Лейкина, О. С. Поповой, А. В. Саталкина, Н. Л. Сироткиной, В. Л. Смелянского, В. А. Солнцевой, Ю. С. Черкинского, Г. Шульца и др. ими установлено, что термoplastы, эластомеры, и ряд водорастворимых смол оказывают на процесс структурообразования цементного камня замедляющее действие; в присутствии же смол № 89, ДЭГ-I и ТЭГ-I цемент гидратируется более полно. Полученные данные представляют интерес и требуют дальнейших исследований.

Кинетика структурообразования полимерцементного камня на водорастворимых смолах № 89 и ДЭГ-I изучалась по изменению его физико-механических свойств (содержанию свободной и связанной воды, плотности, объемной массы, пористости, прочности) и в зависимости от дисперсности цемента. Испытания проводились через 1, 7, 14 и 28 суток на образцах, изготовленных из теста нормальной густоты и твердеющих на воздухе и в нормально-влажностных условиях. Нормальная густота полимерцементного теста изменялась в зависимости от полимерцементного отношения (П/Ц) и вида полимера.

Исследования показали, что величины связанной воды, плотности, прочности и пористости для одного и того же вида цемента взаимосвязаны. Однако воздействия смол № 89 и ДЭГ-I на структуро-

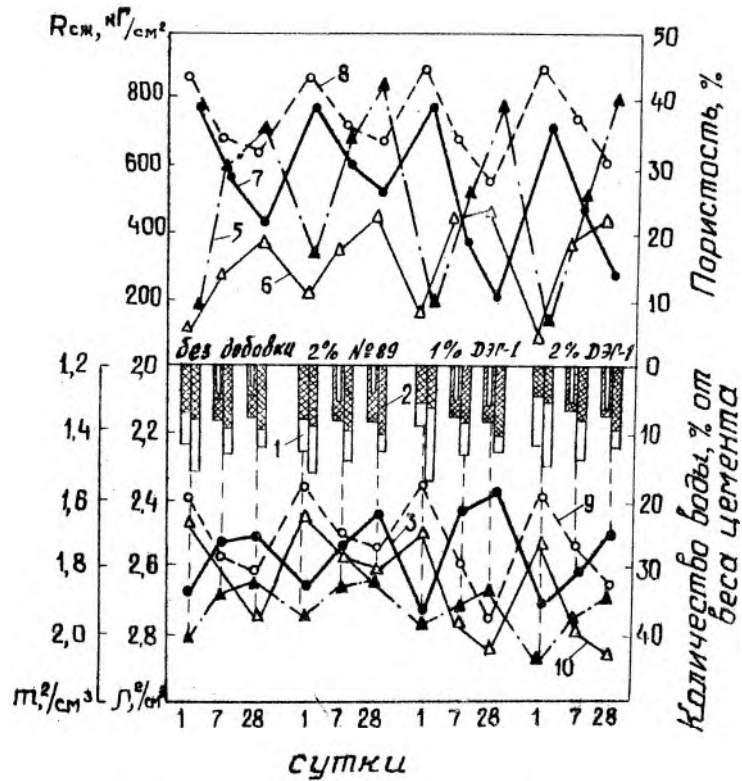


РИС. I. Кинетика гидратации цемента в присутствии водорастворимых смол:

- 1 - свободная (испаряемая вода),
- 2 - связанная (неиспаряемая вода),
- 3 - плотность при твердении соответственно
- 4 в нормально-влажностных условиях и на воздухе,
- 5 - прочность при твердении соответственно
- 6 в нормально-влажностных условиях и на воздухе,
- 7 - пористость при твердении соответственно
- 8 в нормально-влажностных условиях и на воздухе,
- 9 - объемная масса при твердении соответственно
- 10 в нормально-влажностных условиях и на воздухе.

образование цементного камня различно. Так, уже через сутки в полимерцементном камне на смоле № 89 количество связанной воды превышает ее содержание в цементном камне как при нормально-влажностных, так и при воздушных условиях твердения; плотность его соответственно ниже, прочность выше почти в 2 раза даже при несколько увеличенной пористости. Количество связанной воды в полимерцементном камне суточного возраста на смоле ДЭГ-I при $P/C=0,01$ примерно на 25%, а при $P/C=0,02$ - в 2 раза меньше, чем у контрольных цементных образцов, твердеющих в различных условиях. По аналогичной зависимости изменяются плотность и пористость. По мере твердения полимерцементного камня возрастание количества новообразований сопровождается увеличением количества связанной воды, уменьшением плотности и пористости, увеличением прочности. Причем, в полимерцементном камне на смоле ДЭГ-I эти процессы протекают гораздо интенсивнее (рис. I).

Добавка водорастворимой смолы № 89 к тонкомолотым цементам (с удельной поверхностью цемента (S_y) равной $6000 \text{ см}^2/\text{г}$) позволяла уже в суточном возрасте получать прочность полимерцементного камня более 600 кг/см^2 , в то время как в грубодисперсных цементах ($S_y = 2000 \text{ см}^2/\text{г}$) в этом же возрасте ее действие почти не заметно. Характерно, что оптимальная величина P/C по мере увеличения S_y возрастает от 0,01 до 0,05; наибольший прирост прочности как цементного, так и полимерцементного камня к 28- суткам достигается при $S_y = 2000 \text{ см}^2/\text{г}$; с увеличением цемента до $6000 \text{ см}^2/\text{г}$ прочность цементного камня в сроки от 14 до 28 суток практически не изменяется, в то время как прочность полимерцементного камня продолжает возрастать и тем интенсивнее, чем выше P/C . При твердении на воздухе эти явления выражены в меньшей степени.

Исследование кинетики структурообразования полимерцементного камня на различных цементах и смоле № 89 показало, что прирост прочности этого материала наиболее заметен при применении клинкерных высокоалитовых цементов (содержание C_3A во всех цементах было примерно одинаковым). Добавка смолы № 89 к пуццолановым цементам, а также к цементам с большим количеством тонкомолотых добавок способствовала интенсивному росту прочности

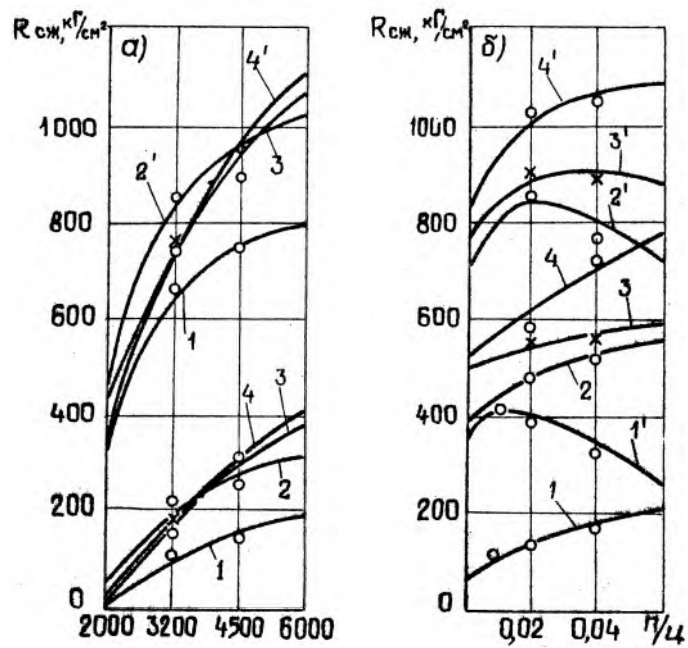


РИС.2. Прочность полимерцементного камня в зависимости от П/Ц и S_y .

- а) в суточном возрасте при твердении на воздухе: 1-П/Ц=0; 2-0,02; 3-0,04; 4-0,06 и на 28-е сутки нормально-влажностного твердения: 1- П/Ц=0; 2-0,02; 3-0,04; 4-0,06;
- б) на 28-е сутки при твердении нг. воздухе: 1- $S_y=2000$; 2- 3200; 3- 4500; 4-6000 см²/г и при нормально-влажностном твердении 1 - $S_y=2000$ см²/г; 2- 3200; 3-4500; 4-6000 см²/г.

полимерцементного камня только в суточном возрасте, а затем прочность его оставалась равной или меньше прочности цементного камня без добавки.

Полученные данные позволяют представить механизм действия водорастворимых смол на структурообразовании цементного камня следующим образом.

Как известно, при воздействии на смолу № 89 щелочами она быстро коагулирует, образуя плотное резиноподобное вещество, растяжимость которого достигает 28 см. Реакция происходит путем отщепления связанного хлористого водорода с образованием хлористых солей. При взаимодействии с щелочами цемента (в основном с $\text{Ca}(\text{OH})_2$) смола № 89 образует нерастворимое полимерное вещество и выделяет CaCl_2 . Появление новых твердых фаз большего объема, чем исходные, уплотняет цементный камень и повышает его прочность; вместе с тем, образование нерастворимых фаз уводит из раствора известь, чем форсируется гидролиз минералов клинкера, т.е. ускоряется гидратация цемента. Этому способствует также образование CaCl_2 . В работе показано, что количество образующегося полимерного вещества при гидратации цемента в присутствии смолы № 89 прямопропорционально концентрациям в жидкой фазе свободной извести и смолы.

Действие смолы ДЭГ-I на структурообразование цементного камня в начальный момент идентично действию поверхностно-активных веществ. Адсорбция смолы на поверхности зерен цемента связана с образованием гелеобразных слоев различной толщины, которые в зависимости от концентрации смолы увеличиваются и процессы структурообразования замедляются в большей мере. В дальнейшем по мере отверждения смолы ДЭГ-I полиэтиленполиамином, сплошность гелеобразных слоев нарушается и процессы гидратации цемента возобновляются.

В третьей главе рассмотрено влияние полимерных добавок на параметры центрифугирования полимерцементных смесей - подвижность, изменение начального и остаточного водоцементного отношения, кинетику выноса полимерной добавки при центрифугировании - и физико-механические свойства полимерцементного камня и бетона, установлены оптимальные режимы центрифугирования при толщине образцов 7 см: линейная скорость $V = 30$ м/сек, и продолжитель-

ность $t = 10$ мин.

Центрифугирование полимерцементных смесей осуществлялось в стеклянных пробирках, помещенных в гнезда лабораторной центрифуги ЦЭ-3; мелкозернистые бетоны уплотнялись на специальной установке для центрифугирования образцов-кубиков размерами $7 \times 7 \times 7$ см. Исследовались составы полимерцементного теста с $(В/Ц)_{нач} = 1,2$ Кн.г. и бетонной смеси с $(В/Ц)_{нач} = 1,4$ Кн.г. Полимерцементное отношение варьировалось в интервалах от 0,02 до 0,10 для смолы № 89 и от 0,05 до 0,25 для ПВАЭ.

Результаты экспериментов показали, что $(В/Ц)_{ост}$ полимерцементного теста и бетона растет с повышением воды затворения. Концентрация полимера (по сухому остатку) в отжатой при центрифугировании смеси уменьшается в 2-4 раза для смолы № 89 и в 3-8 раза для ПВАЭ по сравнению с концентрацией ее в исходной смеси. Изменение $Ц/Ц$ на росте потерь полимерной добавки сказывалось незначительно. С повышением скорости центрифугирования величина потерь полимерной добавки несколько увеличивается.

При центрифугировании поливинилацетатцементных и поливинилацетатпесчаных смесей с равной дисперсностью минерального порошка (Sy цемента и песка равнялась соответственно 2610 и 2560 $см^2/г$ и Кн.г.=0,292) потери полимерной добавки примерно одинаковы. Центрифугирование полимерцементных и полимерпесчаных смесей на смоле № 89 показало, что остаточное водосодержание смесей практически одинаково, однако концентрация смолы в шламе при центрифугировании полимерпесчаных смесей примерно равнялась исходной и ее потери были пропорциональны общему объему шлама, в отличие от резкого уменьшения концентрации смолы № 89 в шламе при центрифугировании полимерцементных смесей. Это свидетельствует о сильном химическом взаимодействии смолы № 89 с цементом, начиная с момента затворения.

Изучение физико-механических свойств цементного камня по сечению образца производилось путем испытания цилиндров $\phi = 20$ мм, выпаленных из верхних и нижних слоев образцов, полученных уплотнением на центрифуге ЦЭ-3 и вибрированных образцов-кубиков с $Ц/Ц$ и $(В/Ц)_{ост}$. Образцы твердели 7 суток в воде и 2Г - на воздухе.

Экспериментами установлено, что полимерные добавки способствуют выравниванию основных физико-механических свойств цементного камня по высоте образца. Если прочность при сжатии цементного камня в верхних слоях образца выше его прочности в нижних слоях на 40-45%, то введение смолы № 89 позволяет эту разность в прочностях уменьшить до 15-20%; при Ц/Ц = 0,15 происходит заметное выравнивание по высоте образца прочности при сжатии поливинилацетатцементного камня. Полимерцементный камень характеризуется значительным выравниванием прочности при растяжении по высоте образца (определялась раскалыванием цилиндров в верхних и нижних слоях); при этом смола № 89 повышает прочность при растяжении цементного камня в 1,5-2 раза, ПВАЭ в 2-2,7 раза. По мере увеличения Ц/Ц объемная масса полимерцементного камня вначале несколько уменьшается, затем возрастает и при больших Ц/Ц имеется тенденция к ее снижению. Полимерные добавки (№ 89 и ПВАЭ) способствуют уменьшению пористости центрифугированного цементного камня (с 19 до 13-14%) и выравниванию ее показателей по высоте образца.

В третьем параграфе главы приводятся результаты исследований структурных и прочностных свойств мелкозернистого бетона (состава 1:3) при различных способах уплотнения (центрифугирование и вибрирование) режимах твердения (пропаривание, нормально-влажностное, водное и воздушное) и различных количествах вводимых полимерных добавок.

Результатами определения пористости образцов установлено, что добавка смолы № 89 уменьшает капиллярную пористость центрифугированного мелкозернистого бетона в 1,8-2 раза, общая пористость при этом уменьшается лишь на 10-15%.

В вибрированных бетонах влияние смолы № 89 заметно в меньшей степени. Капиллярная пористость его при Ц/Ц от 0,02 до 0,06 уменьшается на 25-40%, а общая даже несколько возрастает (на 7-10%) за счет увеличения количества микропор. При пропаривании пористость вибрированного и центрифугированного бетона повышается.

Заслуживает внимания положительное влияние смолы № 89 на прочность при сжатии (в 1,15-1,25 раза) и растяжении (в 1,4-1,6 раза) центрифугированного бетона в условиях нормально-влажностного твердения.

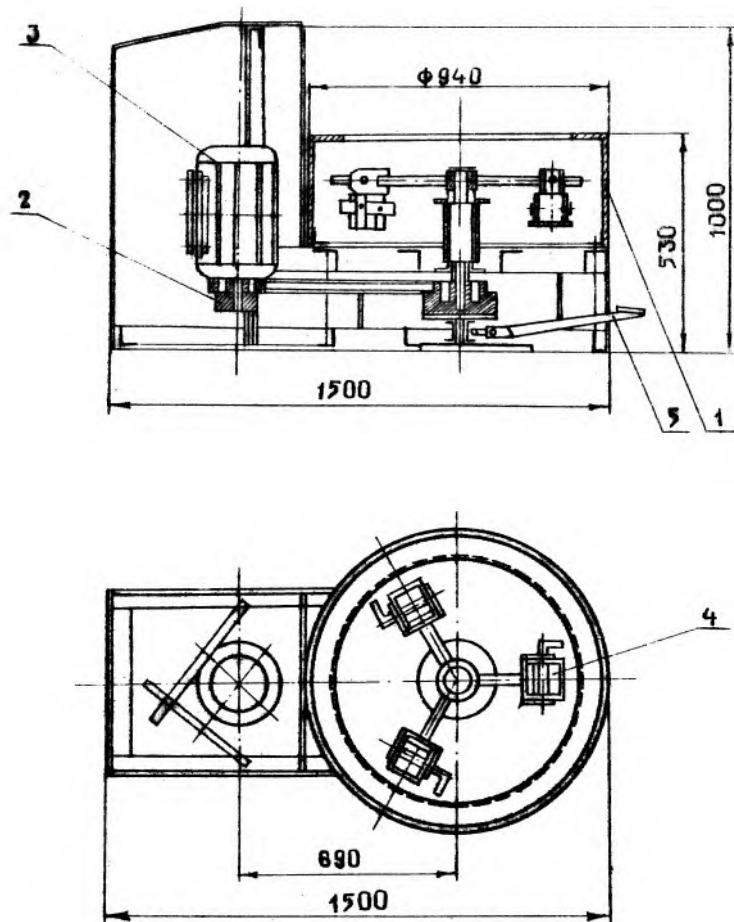


РИС.3. Установка для формирования образцов методом центрифугирования.

План и разрез.

1- корпус; 2 - клиноремённая передача; 3- электродвигатель; 4- подвесная форма; 5- тормозное устройство.

Результаты испытаний пропаренных мелкозернистых бетонов с добавками смол № 89, ДЭГ-І, ТЭГ-І (эпоксидные смолы отверждались полиэтиленполиамином в количестве 12% от веса смолы) фурилового спирта с солянокислым анилином, ПВАЭ показали, что их прочность при сжатии и изгибе после пропаривания при $t = 95-100^{\circ}$ примерно равна или ниже прочности бетона без добавок; при твердении 7 суток в воде и 21 на воздухе прочность полимерцементного бетона с добавками смол № 89, ДЭГ-І, ТЭГ-І увеличивается соответственно при сжатии и изгибе в 1,25 и 1,20-1,45 раза, и к 90-суткам остается выше, чем прочность пропаренных образцов. Понижение температуры пропаривания до 80°C и пропаривание через 24 часа после формирования благотворно сказалось на прочности при растяжении как вибрированного, так и центрифугированного бетона с добавкой смолы № 89, которая превышала прочность бетона без добавок в 1,3-1,4 раза.

С увеличением срока твердения образцов на смоле № 89 понятие "оптимальной" величины Ц/Ц теряет свой смысл, прочность образцов увеличивается тем интенсивнее, чем выше полимерцементное отношение.

Переходный коэффициент от прочности при сжатии вибрированных образцов из исходной полимерцементной смеси к прочности центрифугированных полимерцементных образцов колеблется в зависимости от Ц/Ц от 1,27 до 1,33, т.е. он практически идентичен переходному коэффициенту для обычного однослойного центрифугированного бетона. Величина переходного коэффициента прочности при растяжении образцов из исходной полимерцементной смеси к прочности центрифугированных образцов несколько меньше (1,17-1,22). Следовательно, добавка смолы № 89 более эффективна для пластичных смесей, и в центрифугированных бетонах, характеризующихся повышенным водосодержанием внутренних слоев кольцевого элемента, ее введение способствует улучшению однородности бетона по сечению изделия.

Результаты исследований физико-механических свойств бетона, полученного трехслойным центрифугированием (уплотнением каждого слоя по 6 мин при $v = 30$ м/сек) показали, что пористость его без добавки смолы № 89 примерно такая же, как

пористость полимерцементного бетона, изготовленного по однослойной технологии; трехслойное центрифугирование способствует увеличению прочности при сжатии и растяжении как обычных, так и полимерцементных бетонов, однако в последнем случае показатели прочности остаются выше (таблица).

Таблица

Физико-механические свойства трехслойного центрифугированного бетона

Ц/Ц	(В/Ц) нач.	(В/Ц) ост.	$R_{раст.}$ кг/см ²	$K_T = \frac{R_{раст.}}{R_{раб.}}$	$R_{сж.}$ кг/см ²	$K_2 = \frac{R_{сж.}}{R_{сж.ч.}}$	Общая порис- тость, %
0	0,480	0,344	26,8	1,41	437	1,46	13,4
0,02	0,450	0,327	35,5	1,34	516	1,42	11,8

Можно полагать, что многослойное центрифугирование полимерцементных бетонов открывает новые возможности в получении высокопрочных изделий, благодаря созданию плотных и прочных полимерцементных прослоек по сечению кольцевого элемента, воспринимающих большие растягивающие нагрузки и резко снижающих проницаемость бетона.

Четвертая глава посвящена стойкости полимерцементного камня в агрессивных средах. В главе рассматриваются особенности расчета состава полимерцементного центрифугированного бетона и перспективы применения полимерцементных бетонов для специальных сооружений.

Кинетика проникновения воды в полимерцементный бетон определяется главным образом двумя факторами: а) характером поровой структуры бетона (величина, замкнутость, прерывность пор и капилляров, степень их смачиваемости и др.) и б) отношением к воде полимерной составляющей (способность выщелачиваться, разлагаться и вымываться под действием воды). Исходя из этого, для определения водостойкости полимерцементного бетона был применен комплекс методов, позволяющий достаточно полно охарактеризовать влияние воды на свойства наиболее уязвимой составляющей бетона — полимерцементного камня: а) стойкость полимерцементного камня при длительном выдерживании в воде; б) при кратковременном

погружении в воду; в) определение диффузии извести из образцов, погруженных в воду; г) определение капиллярного подсоса полимерцементного камня.

Длительное выдерживание в воде полимерцементного камня на смолах № 89, ДЭГ-I и ТЭГ-I сказывается на изменении их прочности незначительно. Характерно, что с увеличением П/Ц прочность полимерцементного камня как на воздухе, так и в воде возрастает интенсивнее. Выдерживание в воде весьма благоприятно сказывается на прочности пропаренного полимерцементного камня. Все термо-реактивные смолы способствуют уменьшению водопоглощения цементного камня.

Кратковременное воздействие воды (в течение 24 часов) оказывает на цементный камень без добавок несколько большее "размягчающее" действие: коэффициент размягчения его 0,72 против 0,74-0,77 для полимерцементного камня с добавками смол ДЭГ-I и № 89.

Кипячение полимерцементного мелкозернистого бетона с добавкой 4% смолы № 89 в течение часа отразилось на его прочности незначительно, при этом более показательным было изменение $R_{изг}$.

Добавка смолы № 89 способствует уменьшению диффузии извести в воду из цементного камня: количество выщелоченной извести из полимерцементных образцов в 3-6 раза меньше, чем из образцов без полимерной добавки, причем с увеличением П/Ц до 0,04 диффузия извести происходит менее интенсивно. Показательным при этом было повышение прочности полимерцементного камня через 5 часов после выдерживания в термостате при температуре 80°C.

Как и следовало ожидать, капиллярный подсос цементного камня при введении в него полимерных добавок уменьшался. Однако скорость насыщения водой полимерцементных образцов на смоле № 89 была значительно меньше скорости насыщения цементных образцов, а также образцов с добавкой смолы ДЭГ-I. Минимальной же степенью насыщения характеризовались образцы с добавкой эпоксидной смолы. Анализ кинетики капиллярного подсоса, по методу Одена показал, что полимерцементный камень на смолах № 89 и ДЭГ-I по сравнению с цементным камнем характеризуется незначительным содержанием крупных и средних пор, большим удельным содержанием

мелких пор и невысокой смачиваемостью капилляров.

Можно полагать, что кинетика проникновения воды в полимерцементный камень на смоле № 89 имеет свою отличительную особенность. Ранее было показано, что смола № 89, взаимодействуя с известью цемента, образует на поверхности цементных зерен плотные полимерные пленки. При значительных количествах полимерной добавки (П/Ц=0,04-0,10) этот процесс может продолжаться месяцами, сопровождаясь уплотнением и упрочнением новообразований, а также частичной или полной коагуляцией мелких фильтрующих капилляров, т.е. происходит как бы "самоуплотнение" полимерцементного камня. В связи с этим прочность его с увеличением П/Ц до 0,1 возрастает в 1,5-годовалом возрасте интенсивнее.

В работе рассмотрена также стойкость полимерцементного камня в 5% H_2SO_4 , 5% $NaOH$, 20% $NaOH$, 5% Na_2SO_4 , 20% Na_2SO_4 и в бензине с целью определения области применения полимерцементного бетона и дальнейших путей исследования.

Анализ экспериментальных данных показал, что полимерцементный камень на смоле № 89 обладает достаточной щелочестойкостью при воздействии разбавленных растворов щелочей. Концентрированный раствор щелочи оказал на полимерцементный камень более заметное коррозионное воздействие, коэффициент стойкости его на смоле № 89 составил 0,63-0,65, а на смоле ДЭГ-I - 0,75 (коэффициент стойкости цементного камня соответственно равнялся 0,74).

Полимерцементный камень на смоле № 89 характеризуется достаточной стойкостью в слабых растворах кислот (в отличие от полимерцементного камня с добавками смол ДЭГ-I и ТЭГ-I) и сульфатостойкостью. Коэффициент стойкости его после месячного пресыщения в 20% растворе Na_2SO_4 составил при П/Ц=0,02 - 1,13, при П/Ц=0,04 - 1,31 (коэффициент стойкости цементного камня равен 1,13, полимерцементного камня на смоле ДЭГ-I при П/Ц=0,01 - 1,19, при П/Ц=0,02 - 1,06). Сульфатостойкость этого материала по-видимому обусловлена: 1) связыванием смолой свободной извести портландцемента и, благодаря этому, невозможностью образования сульфатоалюмината в опасной форме и 2) снижением устойчивости

сульфатоалюмината в присутствии хлоридов, образующихся в жидкой фазе полимерцементного камня.

Изменения прочности, объемной массы, незначительное бензопоглощение полимерцементного камня с добавками смол ДЭГ-I, ТЭГ-I, формалина, фурилового спирта после 200-суточного выдерживания в бензине свидетельствуют о достаточно высокой его бензостойкости. Прочность полимерцементного камня на смоле № 89 при выдерживании в бензине несколько снижалась (коэффициент стойкости его равен 0,89-0,927), но повышение П/Ц способствовало увеличению коэффициента стойкости этого материала до 1,23.

Далее рассматриваются особенности расчета состава полимерцементного центрифугированного бетона, который ведется по методу И.Н.Ахвердова с введением необходимых дополнений в формулы расхода цемента и прочности бетона, и дается пример расчета состава бетона. Количество отжатой добавки η_{ϵ} в процессе центрифугирования может быть вычислено по формуле:

$$\eta_{\epsilon} = 0,3 \eta^{4,3}$$

где η - полимерцементное отношение.

Начальный расход полимерной добавки Π_0 с учетом потерь при центрифугировании определяется по уравнению:

$$\Pi_0 = \Pi (1 + \eta_{\epsilon} + \eta_{\epsilon}^2 + \eta_{\epsilon}^3 + \dots + \eta_{\epsilon}^n)$$

где Π - расход полимера на 1 м³ бетона, уплотненного центрифугированием.

Несмотря на то, что ряд водорастворимых смол все еще остаются дорогими, в настоящее время имеется тенденция к снижению их отпускных цен, основанная на увеличении объема их производства, улучшении технологии изготовления, на снижении цен на сырье и т.п. Применение водорастворимых смол в вибрированных и центрифугированных бетонах, благодаря повышению долговечности изделий, даст значительную экономию.

ВЫВОДЫ

1. Водорастворимые смолы № 89 и ДЭГ-Г активно участвуют в структурообразовании цементного камня, причем роль полимера в каждом отдельном случае определяется его физико-химическими свойствами.

2. Взаимодействуя с известью, выделяющейся при гидролизе цемента, смола № 89 образует нерастворимое полимерное вещество и $CaCl_2$, интенсифицируя процесс гидратации цемента. При увеличении дисперсности цемента (до $6000 \text{ см}^2/\text{г}$) повышается оптимальная величина Ц/Ц и возрастает прочность полимерцементного камня в особенности в начальные сроки твердения. Это позволяет получать на основе этой смолы высокопрочные быстро-твердеющие композиционные цементы и бетоны.

3. В начальные сроки твердения (до 7 суток) эпоксианная смола ДЭГ-Г значительно замедляет структурообразование, интенсифицируются, сопровождаясь уменьшением суммарной пористости, плотности, увеличением количества связанной воды и прочности полимерцементного камня.

4. Нормальная густота полимерцементного теста зависит от вида и количества вводимого полимера.

Потери водорастворимой смолы № 89 и ПВАЭ при центрифугировании незначительны и возрастают пропорционально изменению (В/Ц)нач. и скорости центрифугирования. Однако характер взаимодействия смолы № 89 и ПВАЭ с цементом различен. При центрифугировании поливинилацетатцементных и поливинилацетатпесчаных смесей потери полимерной добавки примерно одинаковы. Между тем, вынос смолы № 89 при центрифугировании полимерпесчаных смесей возрастает в 4 раза. Это свидетельствует о сильном химическом взаимодействии смолы № 89 с цементом с момента затворения его водой.

5. Полимерные добавки повышают однородность структуры центрифугированного полимерцементного камня и бетона и значительно уменьшают его капиллярную пористость.

6. Водорастворимые смолы улучшают прочностные характеристики бетона. Прочность полимерцементного мелкозернистого бетона на смоле № 89, превышая в 28-и суточном возрасте прочность обычного бетона при сжатии в 1,10±1,25 раза и при растяжении в 1,3±1,6 раза, в дальнейшем продолжает возрастать, при этом оптимальное П/Ц смещается в сторону больших значений.

7. Переходный коэффициент от прочности при сжатии вибрированных образцов из исходной полимерцементной смеси к прочности центрифугированных образцов практически идентичен переходному коэффициенту для обычного однослойного центрифугированного бетона.

величина переходного коэффициента прочности при растяжении образцов из исходной смеси к прочности центрифугированных образцов меньше для полимерцементного бетона. Это свидетельствует о более высокой однородности этого материала.

8. Подбор состава полимерцементного центрифугированного бетона можно рассчитывать по методу И.Н.Ахвердова при соответствующем учете расхода полимерной добавки, вводя дополнительные коэффициенты в формулы для определения расхода цемента и прочности бетона.

9. Полимерцементный камень на водорастворимых смолах (№ 89, ДЭГ-1, ТЭГ-1, формалин) характеризуется высокой степенью водостойкости, которая обусловлена уменьшением сечений капиллярных пор, гидрофобизацией стенок капилляров и стойкостью терморезистивных смол по отношению к воде. Смола № 89 не способствует повышению бензостойкости цементного камня. Для получения бензостойких бетонов предпочтительны добавки водорастворимых смол: ДЭГ-1, ТЭГ-1, фурилового спирта с солянокислым анилином. Полимерцементный камень на смоле № 89 обладает удовлетворительной стойкостью в слабых растворах щелочей, кислот и достаточно высокой сульфатостойкостью.

10. Водорастворимые смолы рекомендуется применять для повышения долговечности центрифугированных и вибрированных бетонов в конструкциях, работающих в условиях водной, сульфатной, кислотной агрессии, и при воздействии неполярных жидкостей (бензина, керосина и других нефтепродуктов).

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. И. Н. Ахвердов, Л. Я. Лаврега. Физико-механические свойства центрифугированного полимерцементного камня. ДАН БССР, т. XIV, № 5, Минск, 1970 г.

2. И. Н. Ахвердов, Л. Я. Лаврега. Влияние водорастворимых смол на структурообразование полимерцементного камня. ДАН БССР, т. XIV, № 12, Минск, 1970 г.

3. И. Н. Ахвердов, Л. Я. Лаврега. Механизм структурообразования полимерцементного камня на водорастворимых смолах. ДАН БССР, т. XV, № 10, Минск, 1971 г.

4. Л. Я. Лаврега. Повышение бензо- и водостойкости цементного камня. Сб. "Технология строительного производства", Минск, 1971 г.

5. И. Н. Ахвердов, Л. Я. Лаврега. Структура и прочность полимерцементного мелкозернистого бетона. ДАН БССР, т. XV, № 12, Минск, 1971 г.

Материалы диссертации докладывались на XXV, XXVI, XXVII научно-технических конференциях Белорусского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института в 1969, 1970, 1971 г.г.

АТ IIII3I. Подписано и печати 29/II 1972 г. Печ. л. I, 25. Тир. 200 экз.
Бесплатно. Вак. 706. Отпечатано на ротапринте БелНИИТИ.

Минск, К. Маркса, 10