

На правах рукописи



Абрамова Анастасия Юрьевна

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СМЕСЕЙ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ
КЛЕЕВЫХ НА ЦЕМЕНТНОМ ВЯЖУЩЕМ**

2.1.5. Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва — 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет».

Научный руководитель: **Пустовгар Андрей Петрович**

кандидат технических наук, доцент

Официальные

Крамар Людмила Яковлевна

оппоненты:

доктор технических наук, профессор,

ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)», кафедра «Строительные материалы и изделия», профессор кафедры

Петропавловский Кирилл Сергеевич

кандидат технических наук,

ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», кафедра «Конструкций и сооружений», доцент кафедры

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Российский университет транспорта»

Защита состоится «18» марта 2024 года в 14:00 часов (по местному времени) на заседании диссертационного совета 24.2.339.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», по адресу: 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, 9 студия «Открытая сеть».

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» и на сайте www.mgsu.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 202__ г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

24.2.339.01



Иноземцев Александр Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Одним из наиболее приоритетных направлений современного строительного материаловедения в России на сегодняшний день является разработка строительных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, в том числе сухих строительных смесей (ССС). Остается актуальной глобальная проблема, связанная с разрушением в процессе эксплуатации клеевых сухих строительных смесей на цементной основе. Для регулирования свойств клеевых растворов, в их состав, как правило, вводят различные химические модифицирующие добавки. Однако зачастую для достижения необходимого эффекта, введение подобных компонентов в рецептуру требуется в относительно больших количествах, что значительно увеличивает стоимость клеевой сухой строительной смеси.

Несмотря на повсеместное применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) в бетонах и растворах на цементной основе, их влияние на адгезию практически не изучено. Учитывая, что показатели прочности сцепления для клеевых растворов являются одними из наиболее важных, является актуальным изучение возможности повышения эксплуатационных характеристик клеевых смесей и влияния на них добавок ПАВ.

Научная квалификационная работа выполнялась в рамках «Стратегии развития промышленности строительных материалов на период до 2020 года и дальнейшую перспективу до 2030 года», утвержденной Распоряжением Правительства РФ № 868-р от 10.05.2016 г.

Степень разработанности темы исследования. Регулирование эксплуатационных свойств клеевых смесей чаще всего достигается за счет химической модификации специальными модифицирующими добавками: эфирами целлюлозы (ЭЦ), полимерами в порошкообразной (РПП) или жидкой форме, полимерными латексами, водорастворимыми полимерами, эфирами крахмала (ЭК), целлюлозными волокнами, ускорителями твердения, замедлителями схватывания и суперпластификаторами. Влияние вышеперечисленных добавок на физико-механические показатели СССР на цементном вяжущем подробно описано как в отечественных, так и в зарубежных научных источниках. Также изучены физико-химические процессы, протекающие на границах раздела фаз в поликомпонентных дисперсных системах, в т.ч. адсорбции ПАВ на межфазных границах. Однако, остается открытым вопрос об эффективности применения различных видов ПАВ в цементных системах, как с точки зрения улучшения технологических и эксплуатационных свойств, в т. ч. адгезии, а также скорректированного расхода дорогостоящих импортных модифицирующих добавок и снижения себестоимости СССР.

Научная гипотеза. Целенаправленное управление эксплуатационными свойствами при разработке клеевых смесей на основе цементного вяжущего может достигаться за счет эффективного смачивания при формировании адгезионного контакта плитка - раствор с применением ПАВ, что в дальнейшем обеспечит высокую адгезию клеевого раствора.

Цель исследования. Целью диссертационной работы является научное обоснование технологических решений, обеспечивающих повышение эффективности клеевых ССС на цементном вяжущем.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие **задачи исследования:**

- обосновать возможность повышения эффективности клеевых смесей на основе цементного вяжущего, путем введения различных видов ПАВ;
- определить изменения технологических и эксплуатационных свойств клеевых растворов в зависимости от вида и содержания ПАВ в составе ССС;
- установить механизм формирования структуры адгезионного контакта плитка - раствор с применением ПАВ;
- провести анализ и оценку влияния ПАВ на эксплуатационные свойства клеевых растворов на основе цементного вяжущего для применения в различных условиях;
- разработать технологические решения, обеспечивающие получение клеевых ССС на цементном вяжущем с улучшенными эксплуатационными характеристиками;
- разработать составы клеевых ССС с улучшенными эксплуатационными характеристиками и повышенной экономической эффективностью и разработать нормативно-техническую документацию в части производства облицовочных работ с применением клеевых смесей на цементных вяжущих;
- провести проверку результатов исследования в опытно-промышленных условиях.

Объектом исследования является сухая строительная клеевая смесь на цементном вяжущем, содержащая модифицирующие добавки и применяемая для устройства плиточных облицовок при строительстве, ремонте и реконструкции зданий и сооружений.

Предметом исследования является установление физико-химических закономерностей формирования структуры адгезионного контакта плитки и клеевого раствора на основе цементного вяжущего с добавкой ПАВ.

Научная новизна. Научно обоснована и экспериментально доказана возможность

создания эффективных клеевых смесей на основе цементного вяжущего с повышенными показателями адгезии к основанию за счет управляемого процесса смачивания при формировании адгезионного контакта плитка - раствор, которое достигается адсорбцией гидроксильных групп и стабилизирующих ПАВ на цементных поверхностях, образующих электростатические барьеры, препятствующие флокуляции цемента и действующие как механизм диспергирования, что обеспечивает высокую адгезию раствора.

Предложен механизм структурообразования адгезионного контакта плитка - раствор, заключающийся в том, что при введении анионного ПАВ на основе эфира многоосновных карбоновых кислот, обеспечивается пластификация цементного теста, за счет электростатического и стерического эффекта ПАВ и снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз, что повышает смачиваемость поверхности керамической плитки клеевым раствором, увеличивая площадь контактной зоны. Дополнительный эффект увеличения адгезии обеспечивается благодаря химической природе анионного ПАВ, путем образования прочных водородных связей между поверхностью плитки с полярными (гидрофильными) силанольными группами (Si-OH), ориентированными преимущественно на поверхности, карбоксильными группами и межслойной не связанной водой наноразмерного C-S-H геля.

Повышение прочности сцепления клеевых ССС достигается введением в состав клеевой ССС комплексной добавки в количестве до 5 масс. %, изготовленной путем распыления до 24 масс. % жидкого анионного ПАВ на основе эфира многоосновной карбоновой кислоты на тонкомолотый карбонатный наполнитель со средним размером частиц D50 - 20,2 мкм. Повышение прочности сцепления достигается за счет формирования наилучшей микроструктуры адгезионного слоя, упрочнения контактных зон на границе плитка - раствор, и ограничения микродефектов, что обеспечивает высокие показатели адгезии.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в расширении представлений о физико-химических закономерностях формирования микроструктуры адгезионного слоя, заключающихся в упрочнении контактных зон на границе плитка - раствор и зависящих от химического строения ПАВ, а также морфологии и дисперсности наполнителя-носителя.

Практическая значимость работы заключается в том, что:

- предложена комплексная добавка в состав клеевой ССС, эффективным способом производства которой является распыление на минеральный наполнитель жидкое анионное ПАВ в количестве до 24 масс. % от наполнителя во вращающемся барабане

двухвального смесителя циклического действия с системой впрыска жидких компонентов через форсунки, с последующим высушиванием полученной массы до влажности не более 0,5 % при помощи термоизолированной рубашки смесителя;

- комплексную добавку вводят в состав клеевой ССС в количестве до 5 масс. %, при этом эффективность применения в клеевых ССС комплексной добавки достигается при соотношении портландцемента и комплексной добавки Ц/КД = 7, при этом адгезионная прочность повышается более чем на 100 % в сравнении с требованиями ГОСТ Р 56387 к клеевым смесям класса С0;

- получены трехфакторные аппроксимирующие выражения зависимостей основных эксплуатационных свойств клеевых смесей, позволяющие осуществлять подбор необходимого содержания комплексной добавки в клеевых ССС, для обеспечения их соответствия требованиям к определенному классу по ГОСТ Р 56387 с учетом области применения;

- составлены и утверждены положения Изменения № 2 к СП 71.13330.2017 «Изоляционные и отделочные покрытия. Актуализированная редакция СНиП 3.04.01-87» в части производства облицовочных работ с применением клеевых смесей на цементных вяжущих;

- проведено опытно-производственное апробирование результатов исследования на производствах сухих строительных смесей, показавшее экономическую эффективность при производстве клеевой смеси класса С2 порядка 39 %, при производстве клеевой смеси класса С1 порядка 30 % и при производстве клеевой смеси класса С0 порядка 19 % от себестоимости базовой продукции;

- подана заявка RU 2023 111 020 А на патент «Способ повышения адгезионной прочности сухих строительных смесей клеевых на цементном вяжущем» от 28.04.2023 г.

Методология и методы исследования. Методологической основой диссертационной работы являются научные разработки в области строительных материалов, опубликованные в зарубежных и отечественных изданиях, в частности касательно сухих строительных смесей и сырьевых материалов для их производства, а также модифицирующих добавок различного назначения.

При проведении исследований были использованы методы регрессионного анализа и статистической обработки экспериментальных данных с применением программного обеспечения с открытым исходным кодом Jupyter Notebook, используемой в Data Science.

Для оценки эксплуатационных свойств клеевых ССС физико-механические испытания проводили в соответствии с методиками, представленными в действующих

национальных и межгосударственных стандартах. Для исследования механизма структурообразования адгезионного контакта плитка - раствор применялись методы электрофоретического светорассеивания, изотермической калориметрии, сканирующей электронной микроскопии, фотограмметрии и оптической микроскопии.

Для исследований физико-химических свойств сырьевых компонентов применялись методы лазерной дифракции, порошковой рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской флуоресценции.

Положения, выносимые на защиту.

1. Обоснование возможности повышения эффективности клеевых ССС на основе цементного вяжущего за счет управляемого процесса смачивания при формировании адгезионного контакта плитка - раствор и установленных физико-химических закономерностей адсорбции ПАВ на цементных и керамических поверхностях.

2. Результаты экспериментальных исследований изменений технологических и эксплуатационных свойств клеевых растворов в зависимости от вида и содержания ПАВ.

3. Механизм структурообразования адгезионного контакта плитка - раствор на основе цементного вяжущего с добавкой анионного ПАВ.

4. Результаты экспериментальных исследований физико-химических закономерностей формирования микроструктуры адгезионного слоя, упрочнения контактных зон на границе плитка - раствор, зависящие от химической природы ПАВ и дисперсности наполнителя.

5. Способ повышения прочности сцепления клеевых ССС на цементном вяжущем, за счет введения в состав ССС комплексной добавки на основе тонкомолотого карбонатного наполнителя.

6. Способ производства комплексной добавки и разработанные составы клеевых ССС на ее основе.

7. Разработанная нормативно-техническая документация по использованию ССС в части производства облицовочных работ с применением клеевых смесей на цементных вяжущих.

Степень достоверности результатов. Достоверность и обоснованность результатов достигается путем проведения исследований с применением поверенных и калиброванных средств измерений, аттестованного испытательного оборудования и высокоточного исследовательского оборудования в условиях внутрилабораторной

прецизионности, выполнения требуемого количества повторений испытаний, применения математико-статистических методов обработки полученных результатов, сравнения полученных результатов с результатами других исследователей.

Личный вклад автора. Заключается в постановке целей и задач исследования, разработке программы и выборе методов исследований, в анализе и обобщении опубликованных данных об исследованиях отечественных и зарубежных специалистов в области производства ССС на цементном вяжущем, в том числе материалов с применением ПАВ, в получении, анализе и обобщении экспериментальных исследований процесса смачивания при формировании адгезионного контакта плитка - раствор, разработке составов клеевых ССС с комплексной добавкой, формировании выводов по результатам проведенного исследования, разработке рекомендаций по применению ПАВ в составе клеевых ССС, участии в конференциях и проведении опытно-промышленных испытаний, подготовке статей для публикации.

Апробация результатов работы. Результаты исследований по теме диссертационной работы были доложены на международных конференциях, в том числе: XX Международная межвузовская научно-практическая конференция студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Строительство – формирование среды жизнедеятельности», г. Москва, 2017 г.; Международная конференция производителей сухих строительных смесей «BaltiMix», г. Казань, 2017 г., г. Астрахань, 2018 г., г. Воронеж, 2019 г., г. Екатеринбург, 2021 г., г. Уфа, 2022 г., г. Мурманск, 2023 г.; I Конференция «Поиск баланса: аутентичность и современные технологии в реставрации», г. Санкт-Петербург, 2019 г.; VI Международная конференция «Российские дни сухих строительных смесей-2020», г. Москва, 2020 г., а также на III Всероссийском форуме мастеров и дизайнеров интерьера ColorMix, 2023 г., г. Москва и ежегодных технических совещаниях Ассоциации «Союз производителей сухих строительных смесей» в период с 2019 по 2023гг.

Внедрение результатов исследований. Производственное внедрение разработанных составов клеевой ССС с комплексной добавкой на основе анионного ПАВ и тонкомолотого карбонатного наполнителя, проведено на производстве ООО «КиМег» в г. Королев, ООО «Седрус» в г. Коломна и ООО «Экс Морэ» в г. Подольск. Примененная технология позволила получить клеевые смеси на цементном вяжущем, соответствующие

требованиям к клеевым смесям классов С0, С1 и С2. Экономический эффект при производстве клеевых смесей классов С0, С1 и С2 составил 19, 30 и 39 % от себестоимости базовой продукции.

С учетом результатов, полученных в данной работе, были составлены и утверждены положения Изменения № 2 к СП 71.13330.2017 «Изоляционные и отделочные покрытия. Актуализированная редакция СНиП 3.04.01-87» в части производства облицовочных работ с применением клеевых смесей на цементных вяжущих.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 научных работ, в том числе 4 работы опубликованы в журналах, включенных в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук», и 1 работа опубликована в других научных журналах и изданиях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 195 страницах машинописного текста, состоит из введения, основной части, включающей 4 главы, заключения, списка литературы из 147 наименований и 2 приложений, содержит 99 рисунков, 36 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

На сегодняшний день наиболее широко встречающимся и надежным способом повышения эффективности клеевых смесей является модифицирование химическими добавками. Однако, при невысоком расходе (до 5-10 масс. %) стоимость модифицирующих добавок в рецептуре может составлять до 60-80 % от стоимости клеевой сухой строительной смеси (ССС). Теоретический анализ литературы позволил выделить перспективное направление разработки эффективных клеевых ССС с заданным уровнем эксплуатационных свойств и повышенной экономической эффективностью с применением в составе поверхностно-активных веществ (ПАВ). При этом целенаправленное управление эксплуатационными свойствами при разработке клеевых ССС на основе цементного вяжущего может достигаться за счет эффективного смачивания при формировании адгезионного контакта плитка - раствор с применением ПАВ, что в дальнейшем обеспечит высокую адгезию клеевого раствора. Для проверки высказанного предположения базовый состав клеевой смеси, включающий в себя портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н (35,0 %), кварцевый песок ПБ-150-1 (59,8 %), минеральный порошок МП-1 (5,0 %) и эфир целлюлозы НРМС 100000 (0,2 %), затворяли водой с добавлением ПАВ в

количествах 0,5 %, 1,5 %, 2,5 % и 5,0 %. В/Т оставалось неизменным для всех исследуемых составов и составляло 0,19. В работе рассматривались ПАВ с разными зарядами полярной части: «Ан-1» - анионный ПАВ, эфир многоосновной карбоновой кислоты; «Ан-2» - анионный ПАВ, смесь моно- и диэфиров фосфорной кислоты и этоксилатов ЕО5 спиртов; «Ни-3» - неионный ПАВ, С₉/С₁₁ Парет-5; «Ни-4» - неионный ПАВ, ППГ-15/ПЭГ-5 С₁₆-С₁₇; «Кат-5» - катионный ПАВ, метосульфат этоксилированного амина; «Амф-6» - амфотерный ПАВ, водный раствор алкиламин карбоксилата моносоли щелочного металла.

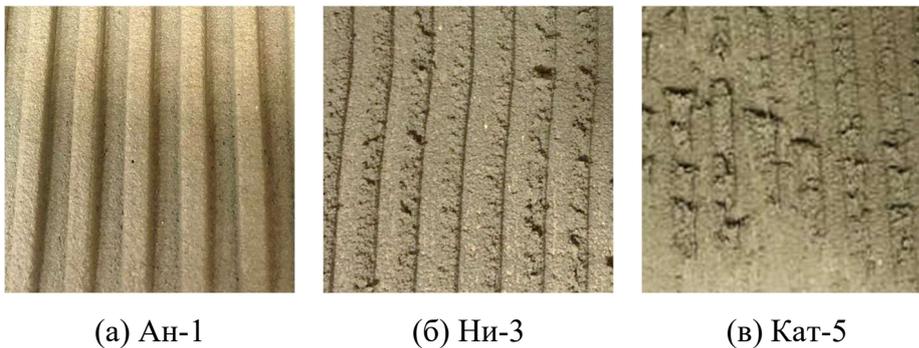


Рисунок 1 — Внешний вид борозд клеевых растворов с ПАВ Установлено, что состав с ПАВ «Ан-1» в количестве 0,5 % от массы воды обладает стабильной кремообразной консистенцией и хорошо наносится на бетонную поверхность (рис. 1 а). Качественное нанесение составов с 0,5 % ПАВ «Ни-3» (рис. 1 б) или с 0,5 % «Кат-5» (рис. 1 в) не представляется возможным.

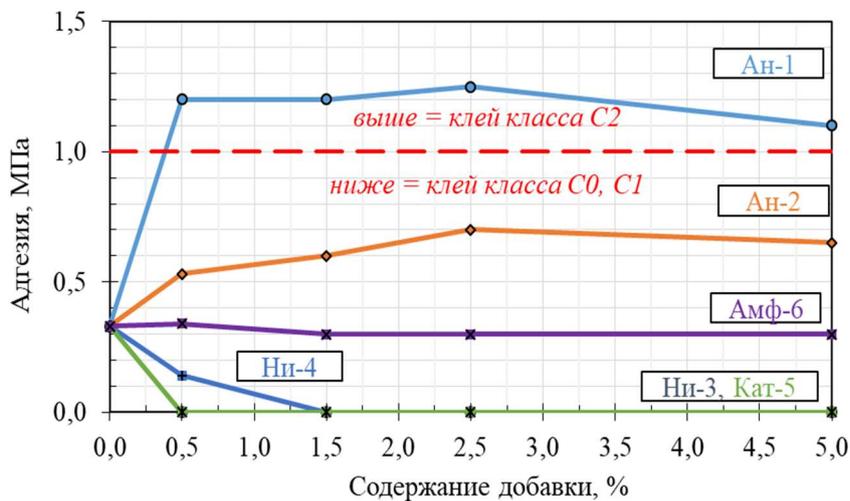


Рисунок 2 — Зависимость адгезии клеевых смесей от знака заряда полярной части ПАВ и содержания добавки По результатам испытаний адгезии клеевых смесей с ПАВ (рис. 2), наибольшей перспективой применения в качестве добавок, повышающих адгезию клеевых ССС, обладают анионные ПАВ. Неионные, а также катионный ПАВ снижают прочность сцепления клеевых составов. Амфотерный ПАВ в рамках данной работы не оказывает положительного эффекта на адгезию, однако, принимая во внимание нестабильность и зависимость свойств ПАВ данного вида от условий применения (рН, температура и др.), представляется перспективным более детальное изучение его влияния на цементную систему.

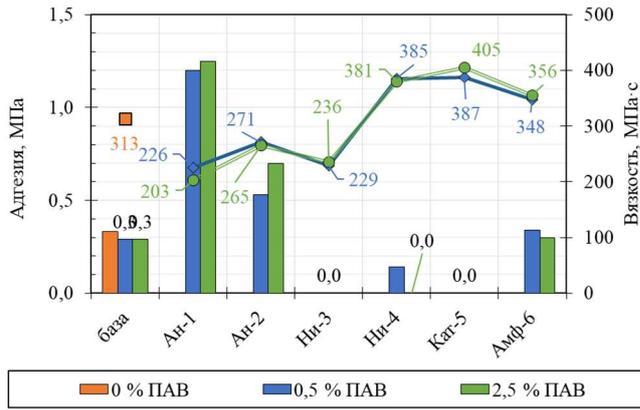


Рисунок 3 — Зависимость вязкости и адгезии клеевых растворов от содержания ПАВ с разным зарядом полярной части

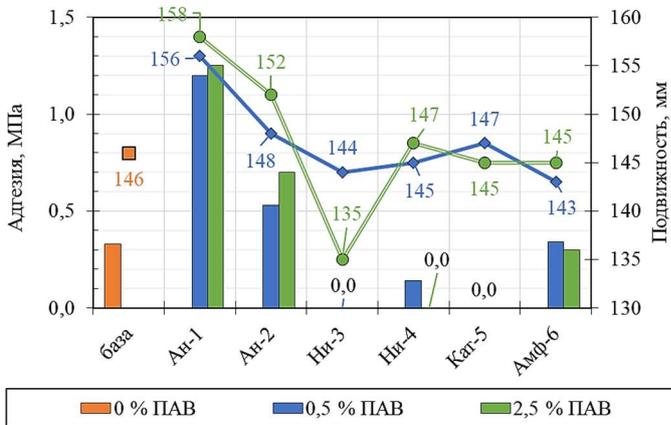


Рисунок 4 — Зависимость подвижности и адгезии клеевых растворов от содержания ПАВ с разным зарядом полярной части

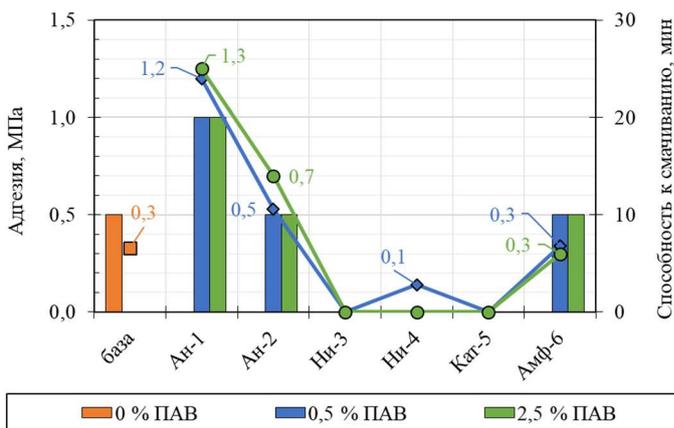


Рисунок 5 — Зависимость способности к смачиванию и адгезии клеевых растворов от содержания ПАВ с разным зарядом полярной части

Изучение зависимости основных физико-механических свойств клеевых смесей при содержании ПАВ с разным зарядом полярной части 0,5 и 2,5 % установило, что неионные, катионный и амфотерный ПАВ повышают вязкость клеевых растворов (рис. 3), за исключением ПАВ «Ни-3», с увеличением количества которого наблюдается снижение вязкости. Анионные ПАВ снижают вязкость раствора.

Введение в состав клеевых смесей неионных, катионного и амфотерного ПАВ в количествах 0,5 % и 2,5 % практически не влияет на подвижность по расплыву конуса (рис. 4), за исключением «Ни-3», при добавлении которого в количестве 2,5 % наблюдается значительное снижение подвижности. Анионное ПАВ «Ан-1» эффективнее всего пластифицирует цементный раствор, подвижность раствора повышается.

Неионные и катионный ПАВ снижают способность к смачиванию клеевого раствора до 0 мин (рис. 5). Амфотерный ПАВ и анионный ПАВ «Ан-2» в количестве до 2,5 % влияния на данный показатель не оказывают. ПАВ «Ан-1» в количестве 0,5 % и 2,5 % повышает способность к смачиванию клеевого раствора до 20 мин.

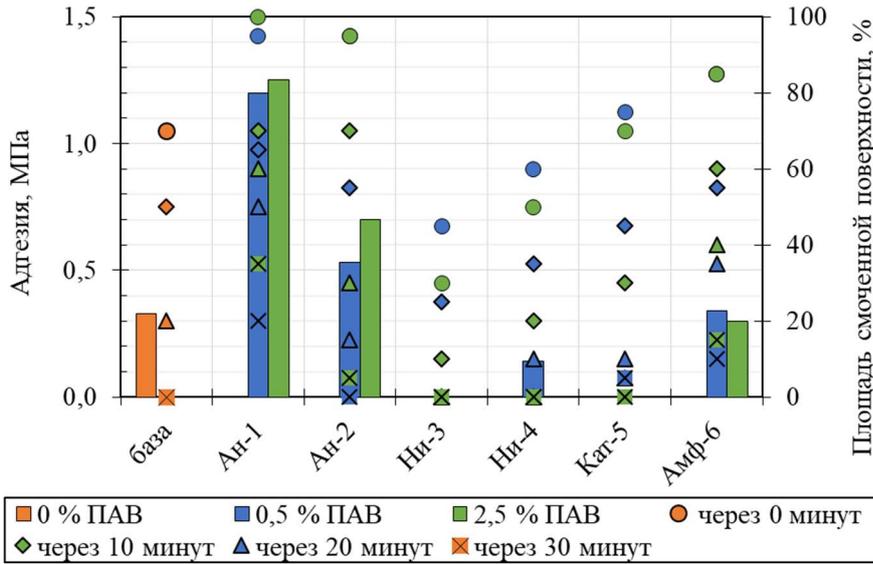


Рисунок 6 — Зависимость площади смоченной поверхности и адгезии клеевых растворов от содержания ПАВ с разным зарядом полярной части

Неионные и катионный ПАВ сильно снижают площадь поверхности смоченной растворной смесью (рис. 6). Введение амфотерного ПАВ незначительно повышает площадь смоченной поверхности растворной смесью через 0-30 мин. Анионные ПАВ повышают площадь смоченной поверхности через 0-30 мин. Для составов клеевых смесей с

добавками анионных ПАВ отмечается влияние площади смоченной поверхности раствором через 0-30 мин на адгезионную прочность: с повышением способности к смачиванию и площади смоченной поверхности увеличивается адгезионная прочность.

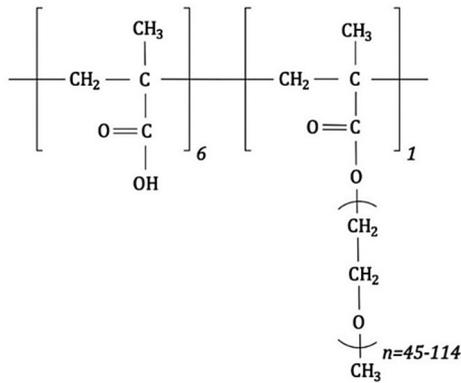


Рисунок 7 — Структура ПАВ «Ан-1»

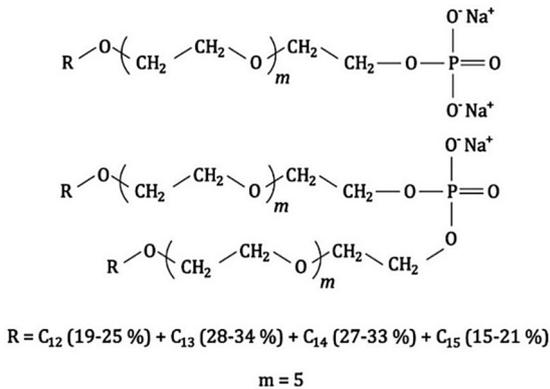


Рисунок 8 — Структура ПАВ «Ан-2»

В работе изучалось влияние полярных и функциональных групп анионных ПАВ на механизм формирования структуры адгезионного контакта плитка - раствор. Анионные ПАВ, используемые в работе, обладают разным химическим строением: «Ан-1», представляет собой гребнеобразный сополимер (рис. 7), состоящий из основной цепи с карбоксильными отрицательно заряженными группами и метоксиполиэтиленгликольными боковыми цепями, а «Ан-2», представляет собой ПАВ дифильного строения (рис. 8) с водорастворимой (гидрофильной) частью, представленной фосфатной группой, и нерастворимым (гидрофобным) концом, представленным многоатомными спиртами C₁₂-C₁₅.

ПАВ взаимодействуют с цементом путем адсорбции, хемосорбции или при низком В/Т за счет сил отталкивания, вызванного свободными и неадсорбированными полимерами, находящимися в межзерновом пространстве. Одним из определяющих факторов в процессе адсорбции ПАВ являются электростатические силы. Поэтому, электрокинетические свойства поверхности минералов, в том числе заряд поверхности и ζ -потенциал, являются важными показателями при выборе ПАВ для обеспечения хорошего смачивания поверхности раствором.

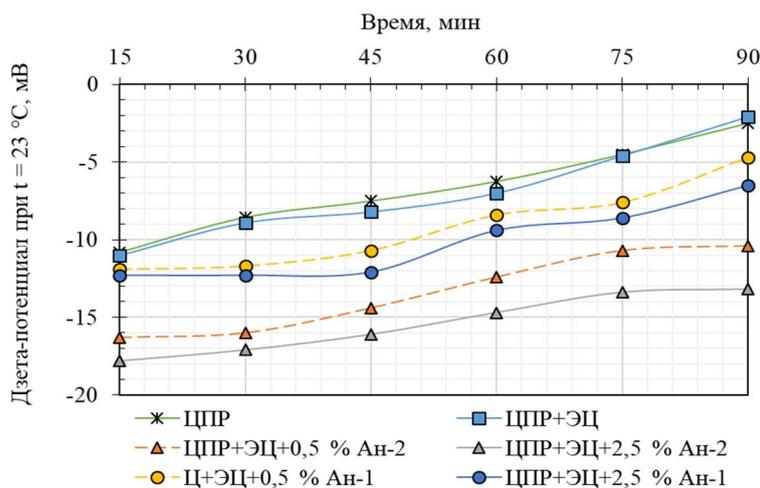


Рисунок 9 — Дзета-потенциал ЦПР в присутствии ЭЦ с различным содержанием ПАВ «Ан-1» и «Ан-2» при температуре 23 °С

Установлено, что в начале гидратации ζ -потенциал восстановленного цементно-порового раствора (ЦПР) характеризуется отрицательным зарядом, но с течением времени он увеличивается, что связано с образованием первичных кристаллогидратов, имеющих положительный заряд (рис. 9). Анионные добавки, адсорбируясь на цементных

поверхностях, блокируют положительные заряды продуктов гидратации. Анализ ζ -потенциала цементной системы с добавкой «Ан-1» во времени показывает, что с увеличением содержания добавки скорость адсорбции замедляется, тем самым пролонгируется пластифицирующий эффект на цементное тесто, кроме того, подтверждается стерический эффект взаимного отталкивания зерен, обусловленный наличием боковых цепей полиэтиленгликолевого эфира в строении исследуемой добавки. Анализ ζ -потенциала цементной системы с добавкой «Ан-2» во времени показывает, что с увеличением содержания добавки в цементной системе наблюдается сдвиг электрокинетического потенциала в более электроотрицательную сторону, а отсутствие ярко выраженных участков с постоянным потенциалом может указывать на замедленное действие добавки и торможение процесса гидратации, вызванное адсорбцией на поверхности зерен добавки с длинными гидрофобными «хвостами», представленными многоатомными спиртами, препятствующими доступу воды к гидратирующимся цементным частицам.

При изучении влияния анионных ПАВ различного строения на кинетику процесса гидратации и твердения цементных систем методами изотермической калориметрии было получено, что анионные добавки «Ан-1» и «Ан-2» продлевают индукционный период, однако, «Ан-1» дополнительно задерживает и подавляет основной пик гидратации. Адсорбция «Ан-1» снижает скорость диффузии ионов воды между цементной и водной фазами и дополнительно подавляет процесс зародышеобразования гидратации цемента. Изучение теплового потока в предындуционном периоде у цемента с добавкой «Ан-2» установило ограничение процессов смачивания частиц цемента, наиболее вероятно, вызванное образованием гелеобразных пленок из высокомолекулярных веществ, препятствующих возникновению хемосорбционных связей и формированию первичных гидратов.

Таблица 1 — Краевой угол смачивания керамической поверхности ЦПР в присутствии ЭЦ и ПАВ

Маркировка ПАВ	Краевой угол смачивания керамической поверхности θ , °, ЦПР с ЭЦ при содержании ПАВ, %			
	0	0,5	1,5	2,5
Ан-1	65,0	64,0	63,1	62,0
Ан-2		61,3	55,0	42,2

Примечание: краевой угол смачивания ЦПР без добавления ЭЦ составил 47,6°

статическим методом лежащей капли (табл. 1) показали, что исследуемые добавки оказывают влияние на поверхностное натяжение на границе адгезионного контакта, снижая краевой угол смачивания керамической поверхности. Анионная добавка «Ан-2», присутствующая в ЦПР с ЭЦ, снижает краевой угол смачивания на 11 % и лучше смачивает поверхность в сравнении с ЦПР без добавления ЭЦ, что объясняется высоким содержанием в ней углеводородных радикалов, характерных для неполярных жидкостей, имеющих слабые межмолекулярные силы. Однако, не смотря на сильное влияние добавки «Ан-2» на снижение поверхностного натяжения на границе контакта, площадь смоченной поверхности клеевым раствором с добавкой «Ан-1» выше (табл. 2).

Таким образом, полученные результаты позволили сформулировать механизм структурообразования адгезионного контакта плитка - раствор. При затворении водой

Помимо электрических и адсорбционных явлений, происходящих при введении анионных ПАВ в цементную систему, на границе адгезионного контакта плитка - раствор возникают поверхностные явления, связанные с гидрофильно-гидрофобным состоянием поверхности. Исследования угла смачивания

Таблица 2 — Площадь смоченной поверхности в зависимости от содержания в составе клеевого раствора анионных ПАВ

Время измерения смачивания, мин	Маркировка состава	Площадь смоченной поверхности клеем, %, при содержании ПАВ, % по массе			
		0	0,5	1,5	2,5
0	без ПАВ	70			
	Ан-1		95	100	100
	Ан-2		95	95	95
10	без ПАВ	50			
	Ан-1		65	65	70
	Ан-2		55	60	70
20	без ПАВ	20			
	Ан-1		50	55	60
	Ан-2		15	25	30
30	без ПАВ	0			
	Ан-1		20	30	35
	Ан-2		0	5	5

клеевой ССС начинается реакция гидратации компонентов смеси, при которой основные фазы портландцементного клинкера (двухкальциевый силикат C_2S , трехкальциевый силикат C_3S , трехкальциевый алюминат C_3A и четырехкальциевый алюмоферрит C_4AF) вступают в физико-химическую реакцию (рис. 10). Сцепление плитки и клеевого раствора в основном происходит за счет образования продуктов гидратации цементного вяжущего. При введении анионного ПАВ «Ан-1» обеспечивается пластификация цементного теста за счет электростатического и стерического

эффекта ПАВ (рис. 11 а) и снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз, что повышает смачиваемость поверхности керамической плитки клеевым раствором, увеличивая площадь контактной зоны. Дополнительный эффект увеличения адгезии обеспечивается благодаря химической природе ПАВ, путем образования водородных связей между поверхностью плитки с полярными (гидрофильными) силанольными группами (Si-OH), ориентированными преимущественно на поверхности, карбоксильными группами и межслойной несвязанной водой наноразмерного C-S-H геля (рис. 12 а). Вместе с тем, при введении анионного ПАВ с водорастворимой гидрофильной частью, представленной фосфатной группой, и нерастворимым гидрофобным концом, представленным многоатомными спиртами $C_{12}-C_{15}$, также обеспечивается пластификация цементного теста за счет электростатического эффекта ПАВ и снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз, что повышает смачиваемость поверхности керамической плитки клеевым раствором (рис. 11 б). Однако, при адсорбции «Ан-2» из раствора на границе адгезионного контакта получают модифицированную керамическую поверхность с гидрофобными свойствами, что затрудняет впоследствии смачивание плитки клеевой смесью и не приводит к значительному росту адгезионной прочности (рис. 12 б).

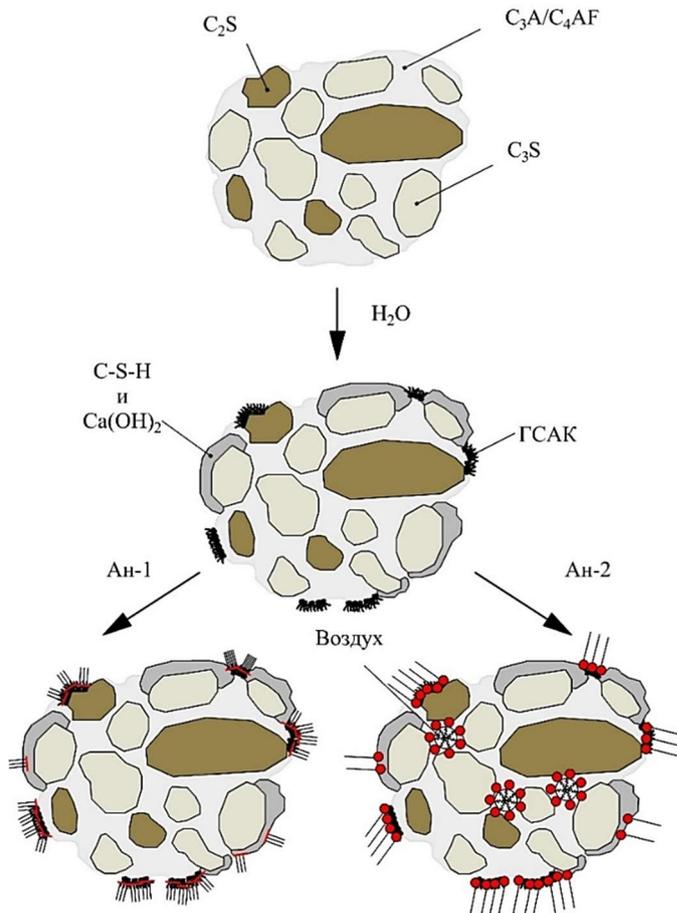


Рисунок 10 — Механизм действия анионных ПАВ «Ан-1» и «Ан-2» в клеевых растворах на цементном вяжущем

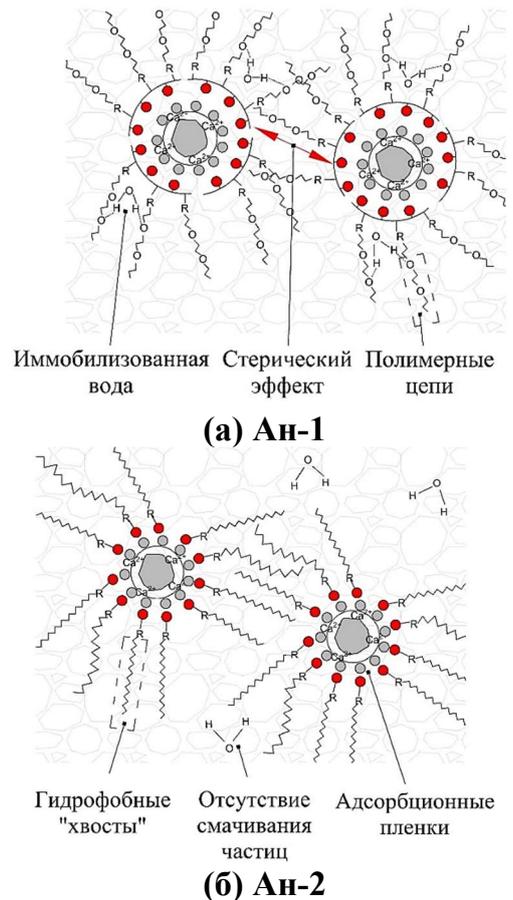


Рисунок 11 — Схематическое изображение эффекта ПАВ «Ан-1» и «Ан-2» в клеевой смеси

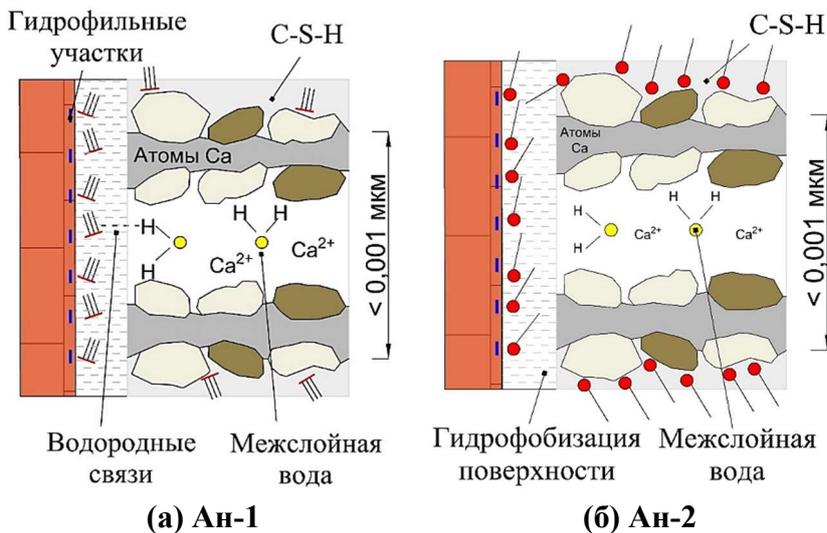


Рисунок 12 — Схематическое изображение модели адгезионного контакта на границе раздела плитка - раствор в присутствии добавок «Ан-1» и «Ан-2»

Несмотря на различный механизм структурообразования адгезионного контакта, установлено, что клеевые смеси с добавками анионных ПАВ с разным строением могут обеспечивать получение клеевых растворов с повышенной адгезией к керамической плитке. При этом эффективность ПАВ определяется не

только их процентным содержанием в составе клеевой смеси, но и химической модификацией полярных и неполярных частей.

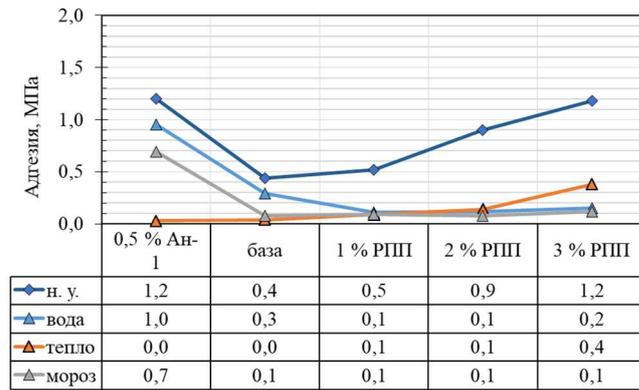


Рисунок 13 — Адгезия в зависимости от условий применения и содержания РПП или ПАВ «Ан-1»

Введение РПП в количестве 1 масс. % незначительно повышает адгезию после выдерживания в воздушно-сухих условиях (н.у.) и после теплового старения, но снижает адгезию после выдерживания в водной среде, что может быть связано с невозможностью данного полимера образовывать водостойкую пленку во влажных условиях (рис. 13). Увеличение количества РПП в составе до 3 % повышает адгезию после выдерживания в воздушно-сухих условиях и после теплового старения. Введение анионного ПАВ «Ан-1» в количестве 0,5 % от массы воды повышает адгезионную прочность базовой клеевой смеси после выдерживания в нормальных условиях, воде и после замораживания/оттаивания, что позволяет применять данный состав для укладки плитки с нормальным водопоглощением только для выполнения работ внутри помещений.

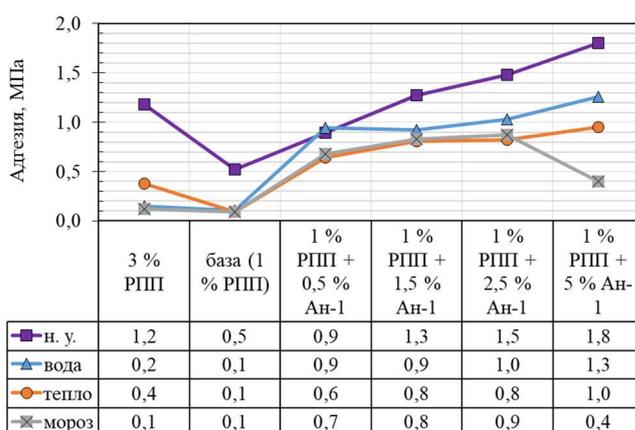


Рисунок 14 — Адгезия в зависимости от условий применения и содержания 1 % РПП с разным количеством ПАВ «Ан-1»

Для клеевой смеси с ПАВ «Ан-1» в количестве 0,5 % от массы воды затворения исследовали прочность клеевого соединения в зависимости от условий применения согласно стандартным методикам. Результаты сравнивали с адгезией клеевых смесей с добавлением разного количества ретиспергируемого полимерного порошка (РПП) на основе сополимера винилацетата и этилена.

Установлено (рис. 14), что совместное применение РПП и ПАВ «Ан-1» при их содержании в количестве 1 % и 0,5-2,5 % соответственно позволяет значительно повысить адгезию после воздушно-сухих условий, водной среды, замораживания/оттаивания, тепла и получить клеевые смеси стандартного класса С1 или повышенного класса С2.

Для удобства применения жидких ПАВ в ССС разработали способ, при котором на минеральный наполнитель распыляют жидкую поверхностную анионоактивную

добавку во вращающемся барабане двухвального смесителя циклического действия с системой впрыска жидких компонентов через форсунки, затем при помощи термоизолированной рубашки смесителя высушивают полученную массу до влажности не более 0,5 %. Комплексную добавку (КД) вводят в состав клеевой ССС в количестве до 5 масс. %. В работе были исследованы следующие минеральные наполнители: карбонатный минеральный порошок неактивированный МП-1 со средним размером частиц $D_{50} = 24,8$ мкм, кварцевая мука Silverbond 4EW с $D_{50} = 6,1$ мкм и Silverbond 30EW с $D_{50} = 27,3$ мкм, мрамор Omyacarb 15-UR с $D_{50} = 16,0$ мкм и Omyacarb 40-UR с $D_{50} = 20,2$ мкм. Для эксперимента все исследуемые наполнители обрабатывались жидким анионным ПАВ «Ан-1» в количестве 2 масс. %, затем добавлялись в виде КД в количестве 5 масс. %.

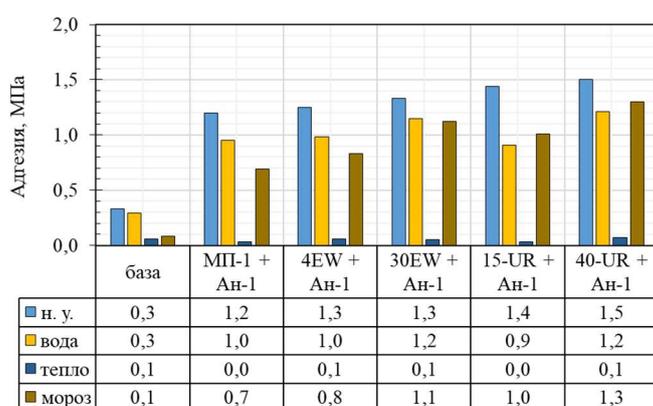
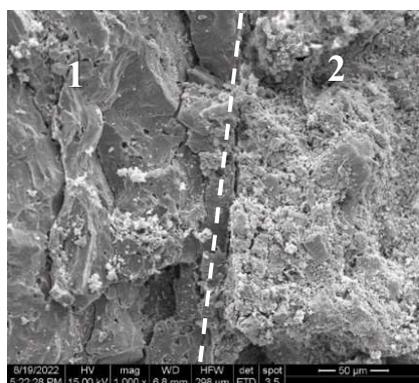
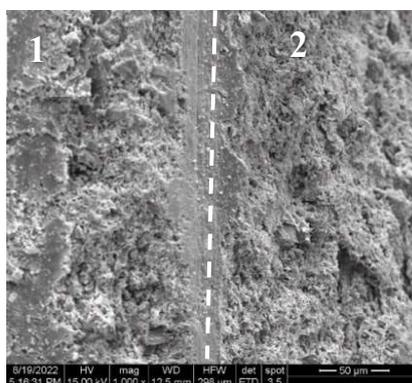


Рисунок 15 — Зависимость адгезии клеевых смесей после выдерживания в различных условиях от комплексной добавки

допотребности, снижением площади смачивания и контакта, приводящих к дальнейшему уменьшению плотности структуры, увеличению микропористости и понижению адге-



(а) 30EW



(б) 40-UR

Рисунок 16 — Микрофотографии границы контакта (ув. x1000): 1 - плитка, 2 - клеевой состав

Наибольшие значения прочности сцепления клеевого раствора после выдерживания в различных условиях показывает клеевой состав с КД на основе тонкомолотого мрамора 40-UR (рис. 15). Большая тонина помола наполнителей негативным образом сказывается на адгезии, что может быть связано с ростом водоупорности, снижением площади смачивания и контакта, приводящих к дальнейшему уменьшению плотности структуры, увеличению микропористости и понижению адгезионных связей. Эффект повышения адгезии за счет совместного применения карбонатного наполнителя и анионного ПАВ в оптимальном количестве заключается в формировании наилучшей микроструктуры адгезионного слоя, упрочнении

контактных зон на границе плитка - раствор и ограничении микродефектов в нем, что подтверждается результатами растровой электронной микроскопии границы адгезионного контакта (рис. 16 а-б).

Влияние водопоглощения керамических плиток на эксплуатационные свойства клеевых смесей с КД на основе UR-40, обработанного 2 % «Ан-1», исследовали согласно стандартным методикам с применением керамических плиток с низким $E_{cp} = 0,2$ % (НВ), средним $E_{cp} = 3,5$ % (СВ) и высоким $E_{cp} = 15,0$ % (ВВ) водопоглощением. Как видно из представленных данных (рис. 17), значения прочности сцепления при различных условиях применения показали зависимость $НВ < СВ < ВВ$, что может быть связано с влиянием шероховатости поверхности на механическое зацепление клеевой смеси.

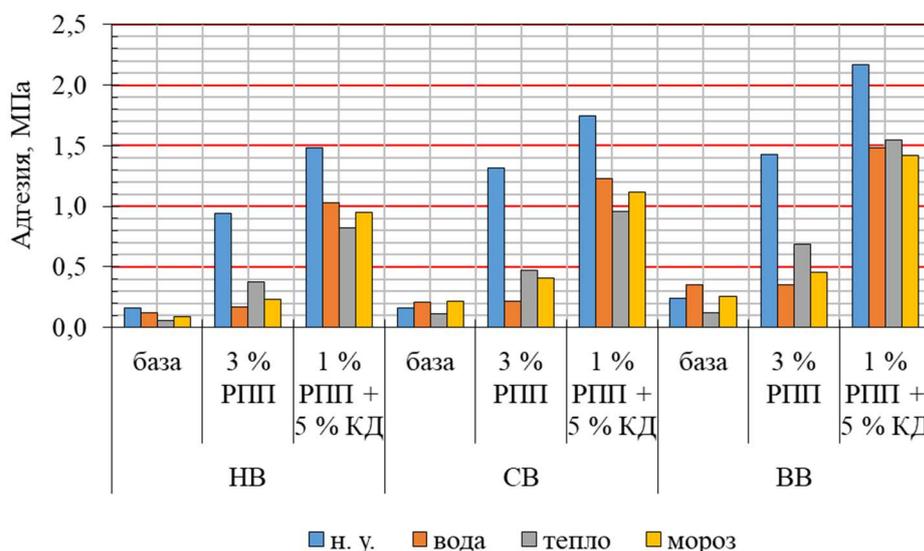


Рисунок 17 — Адгезия клеевых растворов с добавками после выдерживания в различных условиях к плиткам с разным водопоглощением

Совместное применение КД и РПП на плитках с высоким водопоглощением позволяет обеспечить выполнение повышенных требований к эксплуатационным свойствам для клеевой смеси класса С2 и на плитках со средним и низким водопоглощением

стандартных требований для клеевой смеси класса С1. При совместном применении КД и РПП характер разрушения меняется с преимущественно адгезионного на когезионный.

Для установления необходимого содержания КД при проектировании составов клеевых смесей на основе экспериментальных данных при помощи математических методов были получены аппроксимирующие выражения зависимости адгезии после выдерживания в различных условиях от содержания КД (x_1), содержания РПП (x_2) и значения водопоглощения E_{cp} керамической плитки (x_3).

Для эксперимента готовили концентрат КД, полученный путем распыления 24 масс. % ПАВ «Ан-1» на наполнитель 40-UR.

При изготовлении образцов для испытаний расход портландцемента принимался равным 35,0 масс. %, кварцевого песка 59,8 масс. % и эфира целлюлозы 0,2 масс. %. Расход МП-1 зависел от содержания КД. В табл. 3 представлен шаг варьирования факторов.

Таблица 3 — Варьируемые факторы и шаг варьирования

Наименование фактора	Ед. изм.	Обозначение	Шаг варьирования						
			0	0,4	1,3	2,1	2,9	4,2	5,0
Содержание КД	%	x_1	0	0,4	1,3	2,1	2,9	4,2	5,0
Содержание РПП	%	x_2	0,0		0,5			1,0	
Водопоглощение плитки	%	x_3	0,2		3,5			15,0	

Аппроксимирующие выражения зависимости адгезии после выдерживания в различных условиях разрабатывались с использованием прогнозных моделей на базе алгоритмов машинного обучения. Основная задача заключалась в подборе параметров математической модели для известного характера функциональной зависимости так, чтобы она наилучшим образом описывала экспериментальные данные. Полученные алгебраические полиномы представлены в табл. 4.

Таблица 4 — Аппроксимирующие выражения зависимостей прочности сцепления после выдерживания в различных условиях клеевых смесей с комплексной добавкой

№ п/п	Выходной параметр	Уравнение регрессии
1	Адгезия после выдерживания в воздушно-сухих условиях	$y_1 = 0,6134 + 1,1198x_1 - 0,9045x_2 - 0,0029x_3 - 0,4172x_1^2 + 0,2440x_1x_2 + 0,0065x_1x_3 + 0,1874x_2^2 + 0,1248x_2x_3 - 0,0087x_3^2 + 0,0473x_1^3 - 0,0155x_1^2x_2 - 0,0006x_1^2x_3 - 0,1267x_1x_2^2 - 0,0009x_1x_2x_3 - 0,0001x_1x_3^2 + 0,7333x_2^3 + 0,0086x_2^2x_3 - 0,0061x_2x_3^2 + 0,0006x_3^3 \quad (1)$
2	Адгезия после выдерживания в водной среде	$y_2 = 0,41029 + 0,95425x_1 - 0,67228x_2 - 0,00047x_3 - 0,38355x_1^2 + 0,34739x_1x_2 + 0,01206x_1x_3 + 0,11074x_2^2 + 0,08323x_2x_3 - 0,00141x_3^2 + 0,04585x_1^3 - 0,03621x_1^2x_2 - 0,00078x_1^2x_3 - 0,11831x_1x_2^2 - 0,00294x_1x_2x_3 - 0,00028x_1x_3^2 + 0,50225x_2^3 - 0,02039x_2^2x_3 - 0,00255x_2x_3^2 + 0,00008x_3^3 \quad (2)$
3	Адгезия после выдерживания при высоких температурах	$y_3 = 0,005 + 0,1476x_1 - 0,0366x_2 - 0,0046x_3 - 0,0320x_1^2 + 0,1727x_1x_2 + 0,0013x_1x_3 + 0,4045x_2^2 + 0,0353x_2x_3 - 0,0001x_3^2 \quad (3)$
4	Адгезия после циклического замораживания и оттаивания	$y_4 = 0,41609 + 1,01076x_1 - 0,54295x_2 + 0,0026x_3 - 0,36552x_1^2 - 0,58117x_1x_2 + 0,0038x_1x_3 + 0,03899x_2^2 - 0,02924x_2x_3 + 0,0078x_3^2 + 0,04044x_1^3 + 0,01999x_1^2x_2 - 0,00105x_1^2x_3 + 0,47469x_1x_2^2 + 0,00528x_1x_2x_3 + 0,00003x_1x_3^2 + 0,32996x_2^3 + 0,07134x_2^2x_3 - 0,00105x_2x_3^2 + 0,0005x_3^3 \quad (4)$

Полученные трехфакторные аппроксимирующие выражения позволили осуществить подбор необходимого содержания КД в клеевых ССС для обеспечения их соответствия требованиям определенному классу по ГОСТ Р 56387. Производственное внедрение разработанных клеевых ССС с КД проводилось на производствах ООО «КиМег» в г. Королев, ООО «Седрус» в г. Коломна и ООО «Экс Морэ» в г. Подольск. Для расчета экономической эффективности разработанных составов себестоимость клеевых смесей с добавлением КД сравнивали с себестоимостью клеевых смесей, полученных путём модификации ЭЦ и РПП (табл. 5). Экономическая эффективность при производстве клеевой смеси класса С2 составила 39 %, класса С1 - 30 % и класса С0 - 19 % от себестоимости базовой продукции.

Таблица 5 — Расход сырьевых материалов и итоговая себестоимость без учета транспортных расходов клеевых смесей с указанием полученных эксплуатационных свойств

Компонент	База С0	Состав с КД (С0)	База С1	Состав с КД (С1)	База С2	Состав с КД (С2)
	Расход кг на мешок ССС (25 кг)					
ЦЕМ I 42,5 Н	8,75	8,75	8,75	8,75	8,75	8,75
ПБ-150-1	14,68	14,95	14,15	14,83	13,65	14,70
КД	0,00	0,025	0,00	0,625	0,00	0,625
МП-1	1,25	1,225	1,25	0,625	1,25	0,625
ЭЦ НРМС 100000	0,08	0,05	0,10	0,05	0,10	0,05
РПП 60W	0,25	0,00	0,75	0,13	1,25	0,25
Определяемый показатель	База С0	Состав с КД (С0)	База С1	Состав с КД (С1)	База С2	Состав с КД (С2)
Себестоимость мешка, руб	209	169	286	200	359	218
Экономическая эффективность, %	19		30		39	
А _{н.у.} , МПа	0,7	1,1	1,0	1,4	1,3	1,8
А _{вода} , МПа	-	-	0,6	1,1	1,0	1,4
А _{тепло} , МПа	-	-	0,5	0,6	1,1	1,1
А _{мороз} , МПа	-	-	0,8	0,8	1,2	1,2
Предприятие, где проводилось внедрение	ООО "Экс Морэ"		ООО "Седрус"		ООО "КиМег"	

Технология производства работ с клеевыми составами с использованием КД соответствует общепринятой технологии производства работ с клеевыми ССС, установленными в СП 71.13330.2017, и не требует дополнительных операций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. Научно обоснована и экспериментально доказана возможность создания эффективных клеевых смесей на основе цементного вяжущего с повышенными показателями адгезии к основанию за счет управляемого процесса смачивания при формировании адгезионного контакта плитка - раствор, а также адсорбции гидроксильных групп и стабилизирующих ПАВ на цементных поверхностях, образующих электростатические барьеры, препятствующие флокуляции цемента и действующие как механизм диспергирования, что обеспечивает высокую адгезию раствора.

2. Доказано, что эффективность применения анионных ПАВ в качестве добавок, повышающих адгезионную прочность, определяется путем подбора их количества для достижения оптимального соотношения между вязкостью (обеспечения полного заполнения пор субстрата и эффективного смачивания) и продолжительностью схватывания (обеспечения оптимального времени контакта и лучшего механического закрепления), при этом наибольшее влияние на смачиваемость оказывает химическое строение анионных добавок и их адсорбционное поведение, регулирующее процессы гидратации цементного вяжущего.

3. Предложен механизм структурообразования адгезионного контакта плитка - раствор, заключающийся в том, что при введении анионного ПАВ на основе эфира многоосновных карбоновых кислот, обеспечивается пластификация цементного теста, за счет электростатического и стерического эффекта ПАВ, а также снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз, что повышает смачиваемость поверхности керамической плитки клеевым раствором, увеличивая площадь контактной зоны. Дополнительный эффект увеличения адгезии обеспечивается благодаря химической природе анионного ПАВ, путем образования прочных водородных связей между поверхностью плитки с полярными (гидрофильными) силанольными группами (Si-OH), ориентированными преимущественно на поверхности, карбоксильными группами и межслойной не связанной водой наноразмерного C-S-H геля.

4. Доказано, что введение добавки анионного ПАВ повышает прочность сцепления после выдерживания в воздушно-сухой среде, после водной среды и замораживания/оттаивания, однако не влияет на тепловую адгезию, что ограничивает ее применение в клеевых смесях класса C1 и C2.

5. Установлено, что повышение прочности сцепления клеевых ССС достигается введением в состав клеевой ССС комплексной добавки в количестве до 5 масс. %, изготовленной путем распыления до 24 масс. % жидкого анионного ПАВ на основе эфира многоосновной карбоновой кислоты на тонкомолотый карбонатный наполнитель со средним размером частиц D50 - 20,2 мкм. Повышение прочности сцепления достигается за счет формирования наилучшей микроструктуры адгезионного слоя, упрочнения контактных зон на границе плитка - раствор, и ограничения микродефектов, что обеспечивает высокие показатели адгезии.

6. Установлены физико-химические закономерности формирования микроструктуры адгезионного слоя, заключающиеся в упрочнении контактных зон на границе плитка - раствор, и зависящие от химического строения ПАВ, а также морфологии и дисперсности наполнителя-носителя.

7. Доказана эффективность применения разработанной комплексной добавки на основе тонкомолотого карбонатного наполнителя, обработанного анионным ПАВ на основе эфира многоосновной карбоновой кислоты, в составах клеевых ССС: при соотношении Ц/КД = 7 адгезионная прочность повышается более чем на 100 % в сравнении с требованиями ГОСТ Р 56387 к клеевым смесям класса С0.

8. Получены трехфакторные аппроксимирующие выражения зависимостей основных эксплуатационных свойств клеевых смесей, позволяющие осуществлять подбор необходимого содержания комплексной добавки в клеевых сухих смесях, для обеспечения их соответствия требованиям к определенному классу по ГОСТ Р 56387 с учетом области применения.

9. Разработаны и утверждены положения Изменения № 2 к СП 71.13330.2017 «Изоляционные и отделочные покрытия. Актуализированная редакция СНиП 3.04.01-87» в части производства облицовочных работ с применением клеевых смесей на цементных вяжущих.

10. Проведено опытно-производственное апробирование результатов исследования на производствах сухих строительных смесей, показавшее экономическую эффективность при производстве клеевой смеси класса С2 порядка 39 %, при производстве клеевой смеси класса С1 порядка 30 % и при производстве клеевой смеси класса С0 порядка 19 % от себестоимости базовой продукции.

Рекомендации, разработанные в диссертации, могут быть использованы при производстве клеевых ССС с улучшенными эксплуатационными свойствами, а также при разработке новых изменений к действующему СП 71.13330.2017 «Изоляционные и отделочные покрытия. Актуализированная редакция СНиП 3.04.01-87» в части проведения облицовочных работ плитками с разным водопоглощением.

Перспективой дальнейшей разработки темы является изучение возможности химической модификации ССС на цементном вяжущем различного функционального назначения, в т.ч. напольных, штукатурных, ремонтных и др., путем использования полученной КД на основе ПАВ, а также исследование сочетания ПАВ с разными модифицирующими добавками, с целью повышения эффективности их совместного действия.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации:

– публикации в изданиях, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий:

1. **Абрамова А.Ю.**, Пустовгар А.П. Применение поверхностно-активных веществ в составе бетонов, растворов и сухих строительных смесей на цементном вяжущем // Международное аналитическое обозрение АЛИТинформ: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2021. № 3 (64). С. 54-69.

2. **Абрамова А.Ю.**, Пустовгар А.П. Возможность применения ПАВ для повышения адгезии сухих строительных смесей к основанию // Международное аналитическое обозрение АЛИТинформ: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2022. № 2 (67). С. 47-56.

3. Воробьев П.Ю., Евстратов В.С., **Абрамова А.Ю.** Истинная относительная площадь адгезионного и когезионного соединений облицовочных плиток с основанием // Промышленное и гражданское строительство. 2022. № 7. С. 34-39.

4. Пустовгар А.П., Иванова И.С., Еленова А.А., **Абрамова А.Ю.**, Адамцевич А.О. Влияние кварцевой муки на технологические свойства самоуплотняющихся бетонных смесей // Вестник МГСУ. 2018. Т. 13. № 6 (117). С. 717-728.

– публикации в сборниках трудов международных конференций:

5. **Абрамова, А. Ю.**, Иванова, И. С. Применение комплексных регуляторов твердения в сухих строительных смесях на основе сложных вяжущих веществ // Сборник трудов XX Международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Строительство - формирование среды жизнедеятельности». — М : НИУ МГСУ, 2017. — С. 758-760.