

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Абрамова Анастасия Юрьевна

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

2.1.5. Строительные материалы и изделия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Пустовгар Андрей Петрович

Москва — 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР, ОБОСНОВАНИЕ ЦЕЛИ И ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	13
1.1 Состояние вопроса и постановка задач исследования.....	13
1.2 Влияние модифицирующих добавок на основные технологические и эксплуатационные свойства ССС.....	18
1.3 Особенности структурообразования клеевых ССС на цементном вяжущем.....	32
1.4 Пути повышения эффективности клеевых ССС на цементном вяжущем	36
1.5 Научная гипотеза, цель и задачи исследования.....	44
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	45
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МАТЕРИАЛЫ.....	47
2.1 Методология и методы исследования	47
2.2 Характеристики используемых материалов	56
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2	70
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАВ НА АДГЕЗИЮ КЛЕЕВЫХ ССС	72
3.1 Влияние заряда полярной части ПАВ на технологические и эксплуатационные свойства клеевых ССС.....	72
3.2 Влияние полярных и функциональных групп анионных ПАВ на механизм формирования структуры адгезионного контакта керамической плитки и клеевого раствора	82
3.3 Анионный ПАВ в составе клеевых ССС для различных условий применения	114
3.4 Комплексная добавка на основе анионного ПАВ для применения в составе клеевых ССС	120
3.5 Применение комплексной добавки в клеевых ССС для приклеивания	

плиток с разным водопоглощением	128
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3	143
ГЛАВА 4. ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВОВ КЛЕЕВЫХ ССС С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ	145
4.1 Реализация эксперимента с помощью математических методов	145
4.2 Пример расчета содержания комплексной добавки в клеевых ССС .	159
4.3 Оценка экономической эффективности комплексной добавки в составах клеевых ССС и внедрение	163
4.4 Рекомендации по проведению облицовочных работ клеевыми ССС с комплексной добавкой.....	165
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4	167
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	169
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	172
ПРИЛОЖЕНИЕ А - Список публикаций автора по теме диссертационной работы.....	189
ПРИЛОЖЕНИЕ Б - Акты о производственном внедрении результатов диссертационной работы.....	190

ВВЕДЕНИЕ

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 ССС 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 ССС.

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, участию 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.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует п. 15 «Развитие теоретических основ и технологии получения вяжущих композиций и сухих строительных смесей различного назначения» паспорта научной специальности 2.1.5 «Строительные материалы и изделия».

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 и 36 таблиц.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР, ОБОСНОВАНИЕ ЦЕЛИ И ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Состояние вопроса и постановка задач исследования

В России клеевые смеси производятся согласно требованиям ГОСТ Р 56387-2018 [2], в котором приведены классификация и строгий регламент требований к качеству. Данный стандарт, вступивший в действие «01» апреля 2019 года, распространяется на сухие строительные клеевые смеси, изготавливаемые в заводских условиях на цементном вяжущем или смешанных (сложных) минеральных вяжущих на основе портландцементного клинкера и/или высокоалюминатного цемента, содержащие модифицирующие добавки и применяемые для устройства плиточных облицовок при строительстве, ремонте и реконструкции зданий и сооружений, и устанавливает следующие классы клеевых смесей:

C0 - применяемые для укладки плитки с нормальным водопоглощением (не менее 5 % по массе) только для выполнения работ внутри помещений;

C1 - применяемые для выполнения внутренних и наружных работ и соответствующие стандартным нормируемым требованиям;

C2 - применяемые для выполнения внутренних и наружных работ и соответствующие повышенным требованиям.

И следующие подклассы:

F - быстротвердеющие клеевые смеси;

T - смеси с повышенной стойкостью к сползанию;

E - смеси с увеличенным открытым временем;

S1- эластичные клеевые смеси;

S2 - высокоэластичные смеси.

Требования к клеевым смесям в соответствии с [2] представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 — Технические требования к клеевым смесям

№	Определяемый параметр	Сухие смеси	Требование по ГОСТ Р 56387-2018							
			Классы			Подклассы				
			C0	C1	C2	F	T	E	S1	S2
Основные показатели качества										
1	Влажность, не более, % массы	0,5	-							
2	Наибольшая крупность зерен заполнителя, не более, мм	2,5								
3	Содержание зерен наибольшей крупности, не более, %	5								
Растворные смеси										
4	Способность к смачиванию, не менее, мин	-	10	20	10	-	30	-		
5	Стойкость к сползанию, не более, мм		-			0,5	-			
6	Водоудерживающая способность, не менее, %		98							
Затвердевшие растворы										
7	Прочность клеевого соединения (адгезия) после выдерживания в воздушно-сухой среде, не менее, МПа	-	0,5	0,5	1,0	(через 6 часов) 0,5	требования к смесям соответствующих классов			
8	Прочность клеевого соединения (адгезия) после выдерживания в водной среде, не менее, МПа	-	-	0,5	1,0	-				
9	Прочность клеевого соединения (адгезия) после выдерживания при высоких температурах, не менее, МПа	-	-	0,5	1,0	-				
10	Прочность клеевого соединения (адгезия) после циклического замораживания и оттаивания, не менее, МПа	-	-	0,5	1,0	-				
11	Открытое время, не менее 0,5 МПа для приклеивания плитки через, мин	-	10	20		10	-	30	-	-
12	Поперечная деформация, не менее, мм	-	-	-	-	-	-	-	2,5	5

Основные требования предъявляются к главному эксплуатационному параметру клеевой смеси - прочности клеевого соединения (адгезии),

относящемуся к существенным характеристикам для строительных материалов и изделий для обеспечения выполнения базовых требований безопасности к зданиям и сооружениям. Адгезия определяется согласно методике, представленной в Приложении В [2] после следующих условий хранения (выдерживания) образцов:

1. после выдерживания в воздушно-сухой среде (28 суток при температуре (20 ± 2) °С и влажности воздуха (60 ± 10) %);

2. после выдерживания в водной среде (7 суток при температуре (20 ± 2) °С и влажности воздуха (60 ± 10) %, 21 сутки в воде при температуре (20 ± 2) °С);

3. после выдерживания при высоких температурах (14 суток при температуре (20 ± 2) °С и влажности воздуха (60 ± 10) %, 14 суток при температуре (70 ± 3) °С);

4. после циклического замораживания и оттаивания (7 суток при температуре (20 ± 2) °С и влажности воздуха (60 ± 10) %), 21 сутки в воде при температуре (20 ± 2) °С, 25 циклов замораживания и оттаивания, где 1 цикл включает в себя: 2 ч \pm 20 мин выдерживание образцов в водонасыщенном состоянии при температуре минус (15 ± 3) °С и 2 ч \pm 20 мин выдерживание образцов в воде при температуре не ниже (15 ± 3) °С).

Как можно видеть из таблицы 1, к клеевой смеси класса С0 предъявляются самые минимальные требования по адгезии: прочность сцепления после выдерживания в воздушно-сухой среде у раствора данного класса должна составлять не менее 0,5 МПа. Адгезию смесей классов С1 и С2 необходимо испытывать после всех четырех условий хранения образцов. Прочность сцепления после испытаний для смеси класса С1 должна составлять не менее 0,5 МПа, для смеси класса С2 - не менее 1,0 МПа.

Таким образом, сухая смесь вправе называться клеевой только в том случае, если она соответствует минимальным требованиям данного стандарта.

Кроме того, согласно постановлению Правительства Российской Федерации от 23.12.2021 № 2425 [3], смеси и растворы строительные, требования к которым установлены в [2], включены в единый перечень продукции, подлежащей

декларированию соответствия, и подлежат обязательному подтверждению соответствия в форме принятия декларации о соответствии. Клеевые ССС, согласно [3] должны соответствовать требованиям, установленным положениями Раздела 4 (кроме пп. 4.4.2, 4.7) и Раздела 5 [2]. Однако, несмотря на наличие актуальной нормативно-технической документации и введения обязательного подтверждения соответствия, в современных фасадных конструкциях зданий до сих пор остается актуальной проблема, связанная с разрушением клеевых швов и отслоением керамических плит. Нарушение адгезии имеет немедленные последствия, и поэтому является общей проблемой для строительной индустрии и владельцев зданий. Это может быть связано с рядом причин: несоответствие заявленных показателей качества клеевых смесей, представленных на рынке сухих строительных смесей (ССС) в России, требованиям действующих стандартов; недостаточной подготовкой основания при укладке плитки; недостаточным отводом воды; недостаточной гидроизоляцией; наличием пустот в клеевом слое; неточным расчетом размеров; недостаточной защитой от коррозии под воздействием среды эксплуатации и др.

Исследования отечественного рынка клеевых ССС, а также неоднократные выступления ученых и исследователей на тематических конференциях с докладами о большом количестве выявленных несоответствий качества клеевых смесей заявленным требованиям, подтверждают необходимость исследований, направленных на повышение их эффективности. Например, анализ рисунка 1.1, на котором представлены результаты испытаний клеевых смесей класса С1, проведенные компанией «Вакер Хеми Рус» и представленные на Международной конференции производителей сухих строительных смесей в 2019 г. [4], установил, что из 12 обезличенных ССС, представленных на рынке в России, только 3 соответствуют минимальным требованиям, предъявляемым к клеевым смесям класса С1 (адгезия более 0,5 МПа во всех условиях хранения).

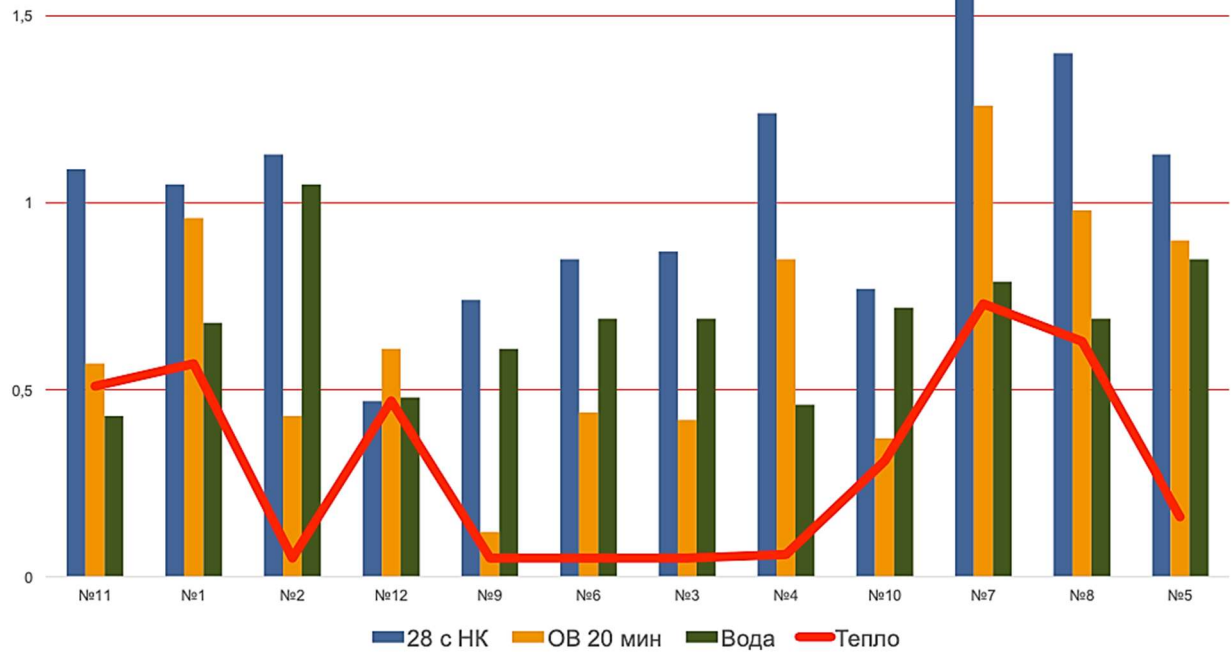


Рисунок 1.1 — Независимое исследование клеевых смесей класса С1 [4]

Наиболее популярным и надежным способом повышения эффективности клеевых смесей является химическое модифицирование добавками [5-7]. Основные виды добавок и их дозировки, используемые в составах клеевых ССС, представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 — Модифицирующие добавки для клеевых смесей

Вид добавки	Дозировка, %
Редиспергируемый полимерный порошок (РПП)	0,5-10
Эфир целлюлозы (ЭЦ)	0,1-0,5
Эфир крахмала (ЭК)	0,01-0,1
Ускоритель твердения	0,1-1,0
Целлюлозные волокна	0,1-0,5
Замедлитель схватывания	0,01-0,05
Суперпластификатор	0,1-0,5
Специальные ПАВ	0,01-0,2

Известны следующие базовые рецептуры клеевых смесей на цементной основе [8]:

- класса С0 (эконом), в состав которых входит цементное вяжущее в количестве 25-30 %, наполнитель и метилцеллюлоза в количестве 0,15 - 0,2 %;

- класса С1 (стандарт), в состав которых входит цементное вяжущее в количестве 30-35 %, наполнитель, редуспергируемый порошок 1-3 % и метилцеллюлоза в количестве 0,2 - 0,3 %;

- класса С2 (повышенный), в состав которых входит цементное вяжущее в количестве 35-40 %, наполнитель, редуспергируемый порошок 3-6 % и метилцеллюлоза в количестве 0,3 - 0,6 %.

Самыми распространёнными добавками в составе клеевых смесей являются эфиры целлюлозы (ЭЦ) и редуспергируемые полимерные порошки (РПП). Данные добавки выполняют различные задачи в процессе схватывания и твердения цементного раствора. Для разработки клеевой смеси класса не ниже С1 расход модифицирующих добавок может составлять до 5 % по массе, что, ввиду их высокой стоимости, оказывает существенное влияние на себестоимость готовой продукции. Рассмотрим влияние модифицирующих добавок на основные технологические и эксплуатационные свойства ССС.

1.2 Влияние модифицирующих добавок на основные технологические и эксплуатационные свойства ССС

Модифицирующие добавки представляют собой вещества неорганической или органической природы, вводимые в состав ССС в небольших количествах для регулирования свойств растворных смесей. В таблице 1.3 представлены различные виды модифицирующих добавок для систем на цементном вяжущем и ожидаемые эффекты от их применения на свежий и затвердевший раствор.

Таблица 1.3 — Модифицирующие добавки для систем на цементном вяжущем

Вид добавки	Эффект	
	Свежий раствор	Затвердевший раствор
Эфир целлюлозы (ЭЦ)	удобоукладываемость водоудержание стойкость к сползанию воздухововлечение адгезия липкость	адгезия

Окончание таблицы 1.3 — Модифицирующие добавки для систем на цементном вяжущем

Вид добавки	Эффект	
	Свежий раствор	Затвердевший раствор
Редиспергируемый полимерный порошок (РПП)	удобоукладываемость увеличенное открытое время	адгезия когезия гибкость
Эфир крахмала (ЭК)	удобоукладываемость стойкость к сползанию водоудержание адгезия	адгезия
Целлюлозные волокна	удобоукладываемость водоудержание стойкость к сползанию воздухововлечение адгезия липкость	адгезия
Ускоритель твердения	ускорение времени твердения	-
Замедлитель схватывания	увеличение открытого времени и жизнеспособности	снижение адгезии
Суперпластификатор	удобоукладываемость увеличенное открытое время стойкость к сползанию воздухововлечение	-
Специальные ПАВ	удобоукладываемость увеличенное открытое время адгезия	адгезия когезия

Эфиры целлюлозы. Производные эфиров целлюлозы (ЭЦ) описываются общей формулой (1.1):



где: n - степень полимеризации;

x - число групп OH, замещённых в одном звене макромолекулы целлюлозы (степень замещения (СЗ));

R - CH₃- (метил), C₂H₅- (этил), C₃H₇ - (пропил) группы.

Среди различных типов ЭЦ в составе ССС наиболее широко используется гидроксиэтилметилцеллюлоза (ГЭМЦ) ввиду более высоких показателей растворимости, меньшего вовлечения воздуха и более высокого водоудержания.

В работе [9] отмечается, что модифицированные метилгидроксиэтил-, метилгидроксипропил-, этилгидроксиэтил- целлюлозы характеризуются высокой щелочестойкостью и устойчивостью к действию растворов электролитов, что определяет возможность их применения в цементных системах с высоким $pH > 12$. Применение эфиров целлюлозы в качестве загустителей имеет температурные рамки из-за снижения вязкости при повышении температуры, при этом гидратированная целлюлоза теряет сольватирующий слой, дегидратируется и флокулирует [10].

По мнению автора [11], ЭЦ являются эффективными добавками для повышения водоудерживающих свойств ССС. Если в тонком слое обычная цементно-песчаная смесь может обеспечить водоудержание на уровне 75-80 %, то водоудерживающая добавка (в количестве 0,1 – 0,4 % по массе) повышает эту цифру до 97-98 %. На рисунке 1.2 в качестве примера представлена графическая зависимость дозировки ЭЦ в рецептуре различных ССС от заданной толщины слоя материала.

Благодаря загущающей способности ЭЦ оказывают влияние на уменьшение расслаивания растворных смесей, повышают пластификацию (улучшают обрабатываемость, удобонаносимость). ЭЦ являются наиболее часто используемыми водоудерживающими агентами, которые в том числе способствуют улучшению адгезии полимерных порошков [12]. В большинстве случаев при добавлении ЭЦ отмечают повышение прочности сцепления раствора с основанием (адгезию). Данный эффект возникает благодаря собственным вяжущим свойствам целлюлозы, образующей клеящие прослойки (рис. 1.3), а также дополнительным эффектом пластификации, улучшающим проникновение смеси в неровности и поры субстратов.

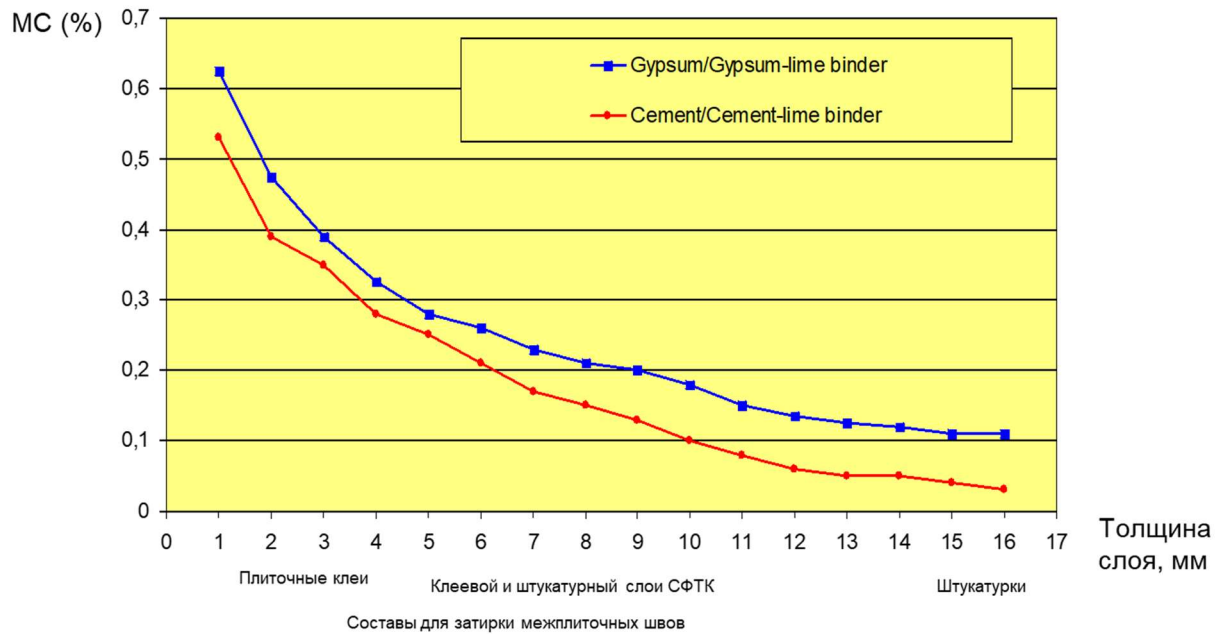


Рисунок 1.2 — Зависимость толщины наносимого слоя ССС от содержания ЭЦ и вида вяжущего

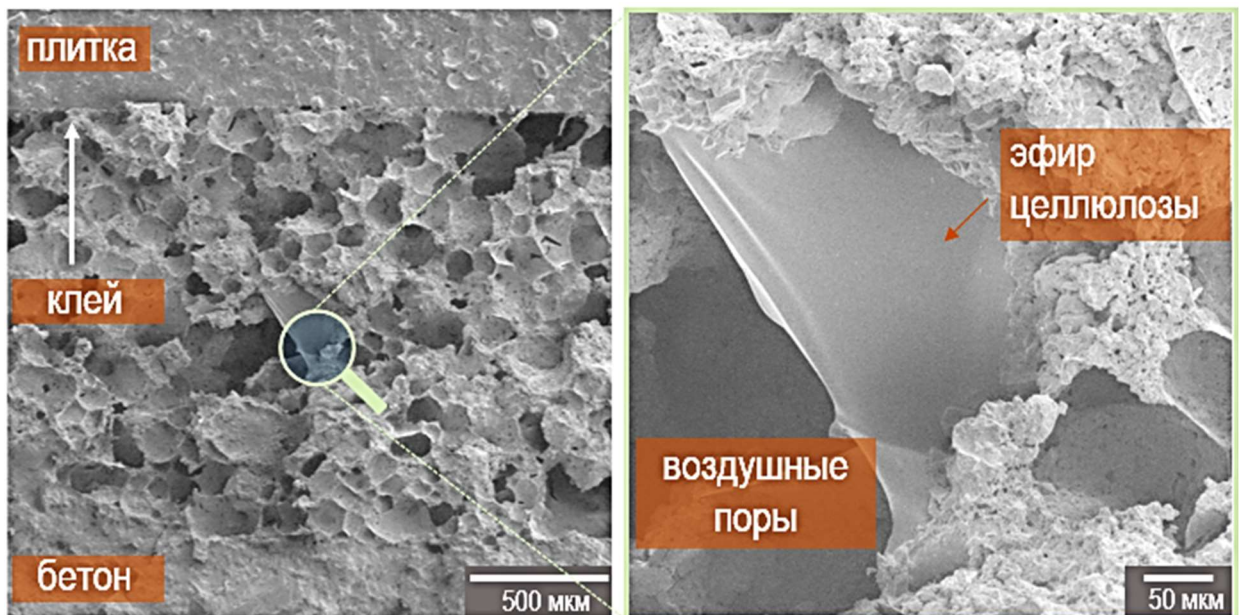


Рисунок 1.3 — Пленка эфира целлюлозы в затвердевшем клеевом растворе

Добавка ЭЦ снижает деформации усадки при высыхании в сравнении со смесями без добавки. Повышение водопоглощения в системах с ЭЦ, связано с вторичным набуханием волокон в воде, что приводит к снижению водопроницаемости за счет кольтматации пор и капилляров цементного камня целлюлозным гелем. На рисунке 1.4 показаны влияния основных свойств эфиров целлюлозы на параметры цементных ССС.



Рисунок 1.4 — Влияние основных свойств ЭЦ на параметры цементных ССС

Редиспергируемые полимерные порошки. РПП представляют собой сухие порошки органических полимеров, способные при диспергировании в воде образовывать водные дисперсии по свойствам аналогичные латексам. Их производят путем высушивания полимерной эмульсии для получения полимерного порошка. При взаимодействии с водой водорастворимый порошок

активизируется, возвращая эмульсию в её исходное состояние, т.е. при испарении воды образует полимерную пленку с хорошей адгезией и высокой деформируемостью [13-17].

На рисунке 1.5 представлена классификация РПП по виду исходных мономеров.



Рисунок 1.5 — Классификация РПП по виду исходных мономеров

Винилацетат/этилен или ЭВА является одним из широко используемых РПП в рецептурах ССС, благодаря своей превосходной совместимости с системами на основе цементного вяжущего [12, 18-20].

РПП дополнительно улучшают реологию свежего строительного раствора, но в основном обеспечивают гибкость и адгезию затвердевшего строительного раствора [21-22].

Введение в состав растворной смеси редиспергируемого полимера повышает её подвижность (удобоукладываемость), водоудерживающую способность, благодаря водоудерживающим свойствам самих частиц полимера, а также вследствие замедления испарения воды при образовании мембран (плёнок), что обусловлено агломерацией полимерных частиц, перекрывающих пути диффузии и испарения воды и удерживающих её в массе растворной смеси. Образование полимерцементных структур, при изменении полимерцементного отношения (П/Ц) в пределах 0,02-0,20, ведёт к повышению прочности при разрыве и изгибе на 5-20 %, что объясняется механическими характеристиками полимерной плёнки [23].

Наибольшее влияние РПП оказывает на прочность сцепления раствора с подложкой (основанием) [24]. С увеличением дозировки РПП в составе клеевой смеси наблюдается прирост прочности сцепления после выдерживания в сухой,

влажной, тепловой среде, а также после замораживания и оттаивания. При этом пропорционально увеличивается открытое время (рис. 1.6-1.7).

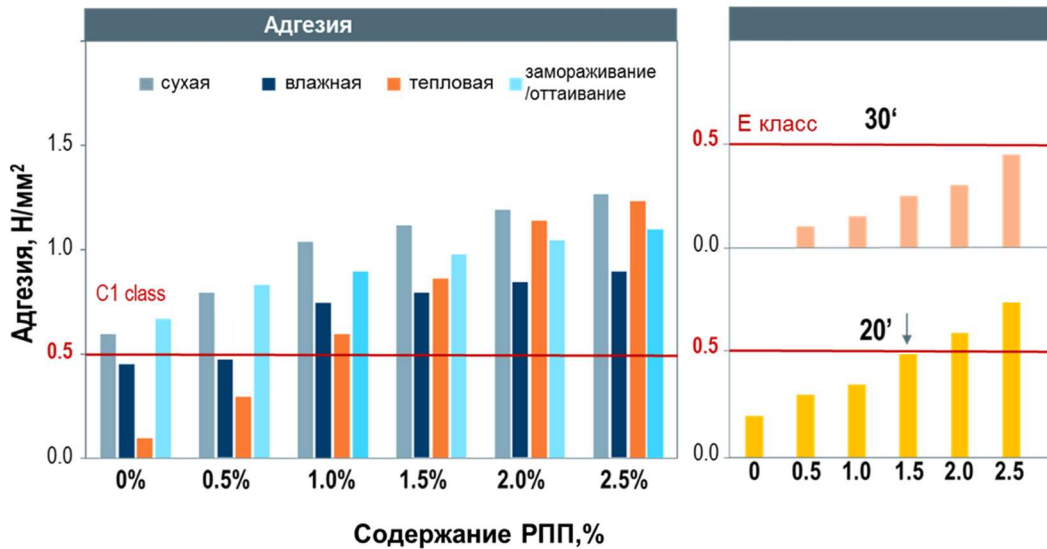


Рисунок 1.6 — Влияние содержания РПП на адгезию и открытое время клеевых смесей класса С1 для различных условий применения

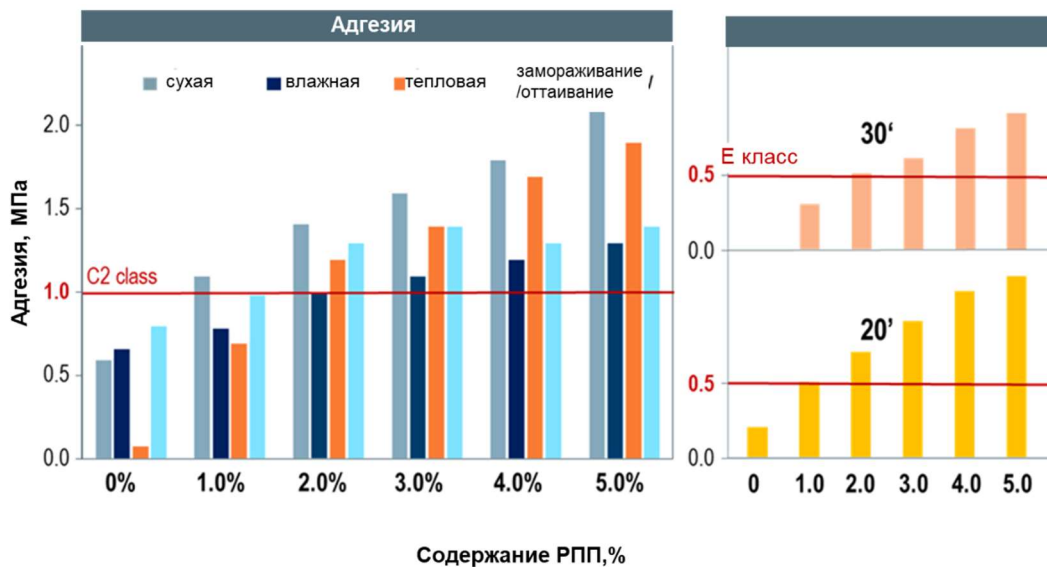


Рисунок 1.7 — Влияние содержания РПП на адгезию и открытое время клеевых смесей класса С2 для различных условий применения

В таблице 1.4 представлены рекомендуемые дозировки РПП в составах клеевых смесей и их влияние на свойства раствора.

Таблица 1.4 — Рекомендуемые дозировки РПП в составах клеевых смесей и их влияние на свойства клеевых смесей

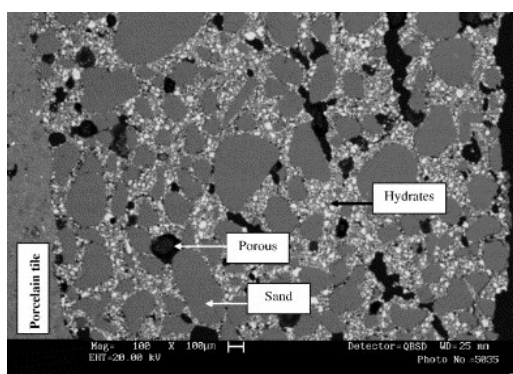
Дозировка	Свойства клеевой смеси
< 0,5 %	Улучшение технологических свойств, увеличение открытого времени, повышение адгезионной прочности в нормальных условиях
0,5-2 %	Повышение адгезионной прочности, водостойкости, термостойкости, незначительное повышение эластичности
2-5 %	Повышение адгезионной прочности, прочности на растяжение при изгибе, повышение эластичности, повышение водостойкости и термостойкости, повышение стойкости к трещинообразованию и климатическим воздействиям, повышение ударной прочности
> 5 %	Повышение адгезионной прочности, прочности на растяжение при изгибе существенное повышение эластичности, повышение водостойкости и термостойкости, значительное повышение стойкости к трещинообразованию и климатическим воздействиям, повышение ударной прочности и стойкости к динамическим нагрузкам

Эфиры крахмала. В составе ССС применяют растворимые разновидности соединений крахмала. Эфиры крахмала применяются обычно в комбинации с ЭЦ и оказывают влияние на консистенцию растворных смесей, тиксотропность, устойчивость к водоотделению, липкость. В рецептуре клеевой смеси эфиры крахмала улучшают удобоукладываемость, увеличивают сопротивление смеси к сползанию, повышают водоудерживающую способность (при совместном использовании с эфирами целлюлозы), увеличивают адгезию [25-27].

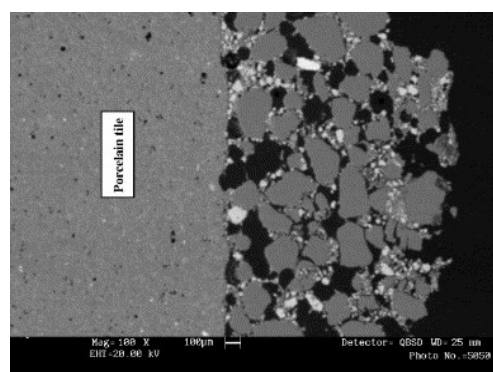
Целлюлозные волокна. Введение волокон в растворные смеси придаёт им тиксотропные свойства, увеличивает силы внутреннего сцепления, повышает водоудерживающую способность, понижает водоотделение, снижает расслаиваемость. Отличные показатели целлюлозные волокна проявляют в клеевых смесях для тяжёлых плит, где требуется повышенная фиксация и во многих других материалах, где наблюдаются небольшие внутренние напряжения. Из синтетических волокон наиболее часто применяют полипропиленовые и полиамидные, а также волокна на основе поливинилового спирта. Эти волокна вводят, в основном, с целью повышения прочностных показателей материалов

(прочность при растяжении и при изгибе и др.), которые в некоторых случаях возрастают на 30-50 % [28-30]. Базальтовые волокна в количестве от 1,5-4,5 % обеспечивают получение строительных растворов с плотной и однородной структурой [31]. Препятствием к широкому применению в растворах и бетонах волокнистых материалов, в особенности искусственного приготовления, служит их высокая стоимость, поэтому на практике волокна вводятся только в тех случаях, когда требуемый эффект не может быть обеспечен другими способами.

Ускорители и замедлители твердения. Введение в состав сухих строительных смесей добавок-ускорителей схватывания является общепринятым способом регулирования времени потери растворной смесью подвижности (пластичности, удобоукладываемости). Поскольку схватывание смеси является начальным этапом её твердения, в ряде случаев добавки-регуляторы схватывания влияют на темп набора прочности твердеющей системы и выступают в роли добавок-ускорителей или замедлителей твердения [32-35]. Значительный интерес в качестве ускорителя твердения (упрочнителя) портландцемента представляет аморфный кремнезём (микрокремнезём) - отход производства кремния или его сплавов. Микрокремнезём применяют в составе клеевых смесей как регулятор реологии. Он обеспечивает повышение устойчивости к сползанию. За счет формирования плотной упаковки на границе адгезив-субстрат (рис. 1.8) способствует повышению адгезионной прочности.



(a)



(б)

Рисунок 1.8 — Микрофотография границы раздела между керамической плиткой и клеевым раствором: (а) с добавкой микрокремнезема 5 % и ЭЦ 0,2 %; (б) только с добавкой ЭЦ 0,2 %

Модифицированные глины представляют собой продукты, получаемые в результате переработки монтмориллонитовых глин. Применяются для регулирования реологических свойств водных дисперсий: текучести, водоудерживающих свойств, водоотделения, трещинообразования при высыхании, живучести смеси, придания тиксотропных свойств [36-38]. Повышают морозостойкость, стойкость к сползанию клеевой смеси [39-42].

Отдельно стоит отметить большой вклад в повышение эффективности производства ССС механоактивации рецептурных компонентов [43].

Поверхностно-активные вещества. Поверхностно-активные вещества в составе цементных ССС применяют в качестве пластифицирующих и воздухововлекающих добавок, добавок, уменьшающих усадочные деформации, или, улучшающих контакт цементного теста с наполнителем.

Молекула ПАВ состоит из гидрофобной части и способного гидратировать остатка - гидрофильной группы (рис. 1.9).

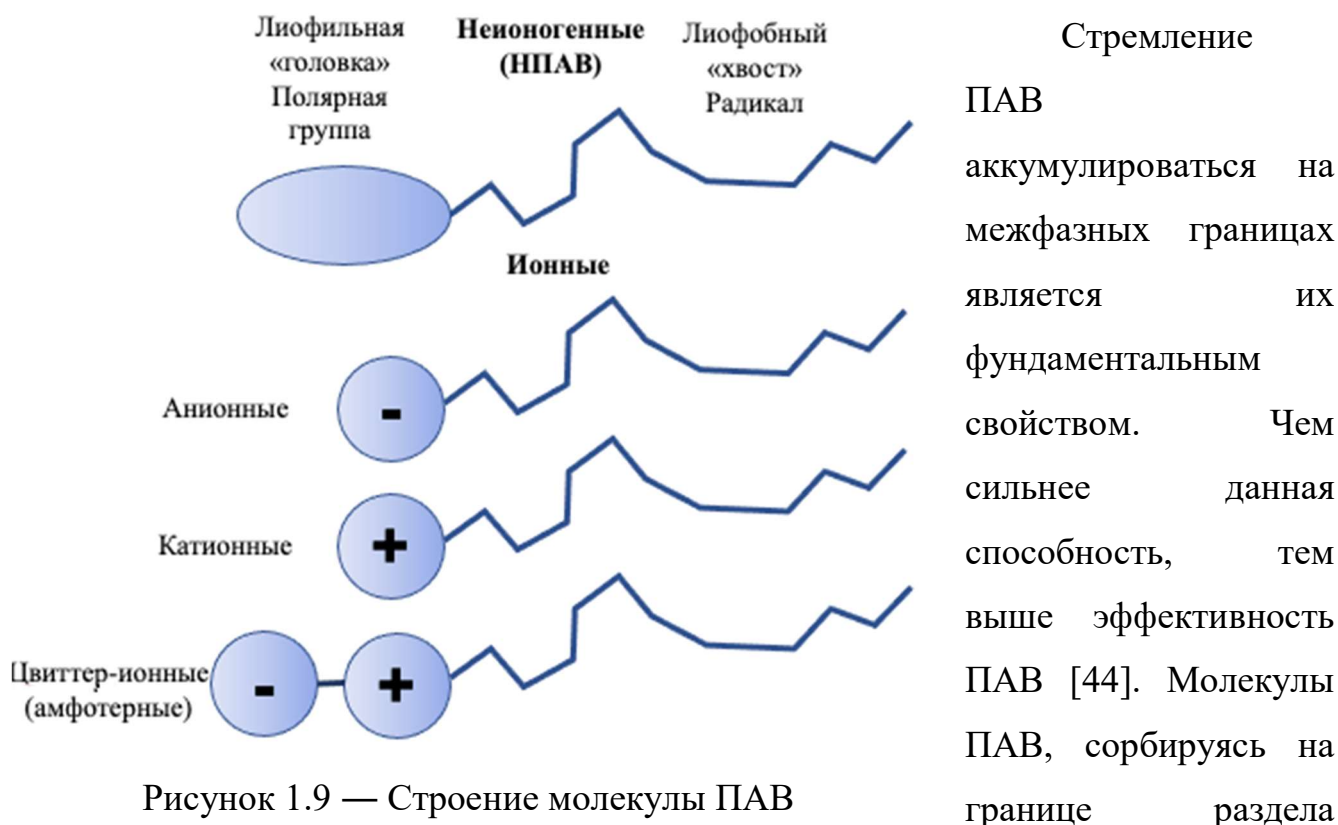


Рисунок 1.9 — Строение молекулы ПАВ

жидкости или твердого тела с воздухом, образуют своеобразный поверхностный слой, толщина которого определяется размерами поверхностно-активных ионов и двойного электрического слоя противоионов. Ориентация молекул ПАВ

происходит так, что гидрофильная часть молекулы находится в водной фазе, а гидрофобная часть направлена в сторону органической фазы, газовой среды или твердой поверхности, если последняя менее гидрофильна [45-46].

Главной отличительной особенностью коллоидных ПАВ является способность образовывать термодинамически устойчивые (лиофильные) гетерогенные дисперсные системы [47-52]. Коллоидные ПАВ обладают высокой поверхностной активностью и характеризуются следующими особенностями:

- способностью к самопроизвольному мицеллообразованию (образованию лиофильных коллоидных растворов при концентрации ПАВ выше определенного значения, называемого критической концентрацией мицеллообразования (ККМ));
- способностью к солубизации (резкому увеличению растворимости веществ в растворах коллоидных ПАВ вследствие их внедрения внутрь мицеллы);
- способностью к стабилизации дисперсных систем [53].

Применительно к технологии сухих строительных смесей ПАВ используют в виде сухих водорастворимых порошков. Водонерастворимые ПАВ в сухих смесях применяют в виде материалов, полученных осаждением (сорбцией) ПАВ на инертных неорганических носителях [54-55].

В качестве пластифицирующих добавок используются лигносульфонаты, полинафталинсульфонаты и поликарбоксилаты [35, 56-60]. Введение их в мельницу при помоле клинкера не только повышает производительность мельницы на 20-30 %, но и оказывает влияние на реологические свойства строительных растворов и бетонных смесей [35, 56, 61-62]. Комплексное применение добавок нафталинсульфонатформальдегидов (NSF) с добавками, повышающими вязкость (VEA), позволяет получить материалы с высокой тиксотропией, но с низким динамическим пределом текучести. Такие материалы в последствии можно применять, например, в производстве ССС для 3D печати [63-64] или в рецептурах самоуплотняющихся бетонных смесей [65-66].

Применение ПАВ в воде затворения цементного теста приводит к дополнительному эффекту диспергирования, что подтверждается исследованиями [67-68]. Пластификаторы образуют на поверхности раздела жидкой и твердой фаз

пленку, создающую структурно-механический барьер из молекул, имеющих линейную форму, что вызывает иммобилизацию адсорбционно-связанной воды и затрудняет ее доступ к поверхности клинкерных минералов [69-71].

Для повышения эффективности разжижающих добавок ПАВ необходимо применять сочетание функциональных групп разжижающих добавок и поверхностных зарядов заполнителей и наполнителей, когда они имеют разноименный знак [72-74]. Адсорбция олигомеров на поверхности частиц твердого тела определяет особенности структуры граничного слоя, что позволяет целенаправленно влиять на размер частиц дисперсной фазы, агрегативную устойчивость и пластификацию дисперсных систем [75-76].

Воздухововлекающие добавки такие как нейтрализованные древесные смолы, соли жирных кислот, алкиларилсульфонаты, алкилсульфаты и др. позволяют добиться стабильной микропористой структуры в цементном растворе, в результате чего повышается их стойкость к знакопеременным нагрузкам и воздействию агрессивных сред, повысить подвижность смесей, а при правильном выборе ПАВ и его использовании в оптимальной дозировке возможно избежать негативного эффекта на прочностные характеристики, что, как правило, является основным отрицательным последствием введения воздухововлекающей добавки в состав цементных систем [77-81].

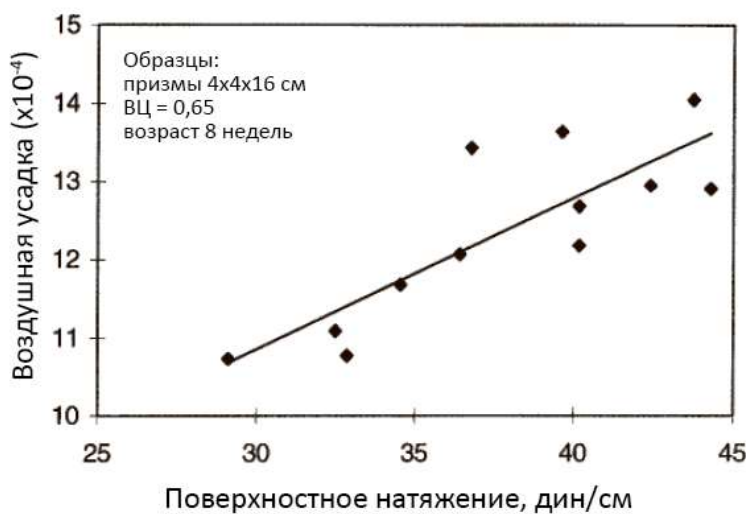


Рисунок 1.10 — Влияние поверхностного натяжения на воздушную усадку цементного раствора [27]

Механизм действия ПАВ, применяемого как противоусадочная добавка, заключается в снижении поверхностного натяжения (рис. 1.10).

Данный тип ПАВ оказывает влияние и на другие параметры растворов, приводя к небольшому увеличению

консистенции бетонной смеси, незначительному замедлению сроков схватывания, повышению пористости.

ПАВ применяют для обработки ими поверхности наполнителей с целью улучшения контакта между наполнителем и связующим. Для достижения высоких результатов при выборе ПАВ учитывают химическую природу как наполнителя, так и связующего. В частности, если наполнителями служат соли щелочноземельных металлов (карбонаты, силикаты и алюмосиликаты кальция и магния), то для цементных и других систем с гидрофильным связующим целесообразно применение анионных ПАВ, а для минеральных наполнителей кислотного характера (кварцевых) - катионных ПАВ. Механизм действия ПАВ в данном случае основан на улучшении смачивания наполнителя связующим за счет уменьшения межфазной поверхностной энергии. При этом влияние ПАВ на эту энергию растет с повышением дисперсности наполнителя и его концентрации, что связано с увеличением межфазной поверхности и, соответственно, с избыточной поверхностной энергией. Минимальное значение поверхностной энергии на межфазной поверхности раздела достигается при условии близости молекулярной природы связующего и наполнителя. Повысить химическое сродство связующего с наполнителем можно прививкой активных функциональных групп на поверхность последнего.

Существуют данные, что обработка зерен наполнителя 5 %-ным водным раствором полиэфира жирной кислоты с его последующей сушкой приводит к увеличению прочностных показателей цементно-песчаного раствора на 15 % и водонепроницаемости - на 40-50 % [77]. Стоит отметить, что подобный метод также может применяться для повышения эффективности полимерной фибры в растворах и бетонах [82].

Доказано [83-84], что введение добавки анионного ПАВ олеата натрия и кремнийорганической жидкости (тетраэтоксилана) позволяет повысить прочность бетона при сжатии до 80 % и увеличить подвижность бетонной смеси до 5-7 %. Результаты исследований [85] доказывают, что для усиления разжижения бетонной смеси с помощью анионного ПАВ, целесообразно использовать

заполнитель и наполнитель, в которых преобладают положительно заряженные активные центры, что вовлечет в процесс разжижения не только вяжущее, но и сам заполнитель и наполнитель.

ПАВ также используют в цементных системах для стабилизации латексов, препятствуя их коагуляции и последующему снижению прочностных и эксплуатационных свойств затвердевшего материала. Латексы и их порошкообразную форму, РПП, широко применяют в большинстве видов сухих строительных смесей для повышения прочности сцепления с основанием, эластичности, износостойкости и др. [35, 86].

Известны исследования, направленные на изучение совместного воздействия неионногенных ПАВ (поливиниловый спирт, монометилловый эфир полиоксиэтилена) и анионных ПАВ (додецилбензенсульфонат натрия) на прочностные характеристики цементных растворов с добавлением латексов [79, 87], в рамках которых было показано, что оптимальная комбинация двух видов ПАВ и латекса позволяет повысить подвижность цементно-песчаного раствора на 30-60 %, понизить его водопоглощение более чем в 2 раза (в то время как ПАВ, как правило, способствуют его повышению) и увеличить прочность на сжатие на 15-25 %. Наилучшие результаты были получены при комбинировании сополимера стирола и глицидилакрилата с композицией ПАВ, состоящей из додецилбензенсульфоната натрия и монометилового эфира полиоксиэтилена, при этом указанная композиция ПАВ вводилась в состав полимера как вспомогательный эмульгатор при эмульсионной полимеризации [79].

В исследовании [88] авторы доказали положительное влияние данной органоминеральной добавки на показатель адгезионной прочности покрытия на растворной подложке. При дополнительном введении в состав известково-песчаного раствора с органоглиной суперпластификатора С-3 устойчивость к сползанию с вертикальных поверхностей повышалась до толщины слоя 20 мм.

1.3 Особенности структурообразования клеевых ССС на цементном вяжущем

Ключевым аспектом разработки эффективного состава клеевой ССС на цементном вяжущем является не только исследование особенностей структурообразования клеевого соединения, но и изучение особенностей производства облицовочных работ с ним. Толщина слоя при нанесении смеси может составлять от 2 до 30 мм. При толстослойном нанесении (10-30 мм) раствор наносится на обратную сторону предварительно увлажненной плитки, и затем плитка прижимается к предварительно увлажненной поверхности. У подобного способа нанесения есть ряд минусов: раствор получается негибким, возникает повышенный риск отклеивания, техника является время-, ресурсо- и материало- затратной. При нанесении слоем средней толщины (5-10 мм) раствор наносится на большую часть основания зубчатым шпателем. Данная техника эффективна с точки зрения затрат времени, средств и материалов, однако, ввиду небольших толщин нанесения и мгновенной потери влаги из системы, классические цементно-песчаные составы при такой толщине не способны обеспечить требуемые показатели прочности сцепления. Клеевая смесь в данном случае должна быть обязательно заводского изготовления с высокими эксплуатационными характеристиками. Кроме того, срок службы клеевого соединения будет зависеть не только от условия проведения работ (высыхание, дождь, нагрев/охлаждение, заморозка/оттаивание, статические механические нагрузки), но также и от качества основания, материала облицовочных плиток, технологии нанесения.

Одним из главных факторов, влияющих на адгезию клеевой смеси к основанию, является способность раствора смачивать поверхность плитки. Чем больше поверхности плитки будет смочена раствором, тем лучше будет держаться плитка. По требованиям ГОСТ считается, что клеевая смесь должна смачивать не менее 50 % поверхности плитки. В течение первых 5 минут после затворения водой практически любой раствор будет смачивать плитку, однако,

чем больше времени проходит с момента нанесения, тем быстрее раствор утрачивает эту способность. Практика показывает, что укладчик плитки за раз может покрывать 1-2 м² основания, таким образом в лучшем случае до укладки последней плитки может пройти от 10 до 15 минут. В течение этого времени раствор находится в контакте с окружающей средой, на него могут действовать высокие температуры, ветер, впитывающее влагу основание. Как предлагает автор [89], в данном случае мастер должен провести простой тест, нажав пальцем на бороздку клеевого раствора. Если палец остался сухим, то на поверхности образовалась корка, а раствор потерял способность к смачиванию. Плитку укладывать на раствор с образовавшейся поверхностной коркой нельзя. Данный эффект связан с образованием в результате испарения воды тонкой кожицы на поверхности раствора (в ранние сроки), а затем толстой корки (рис. 1.11) из продуктов гидратации цемента и высохшего эфира целлюлозы, препятствующей налипанию клеевого раствора на поверхность плитки.

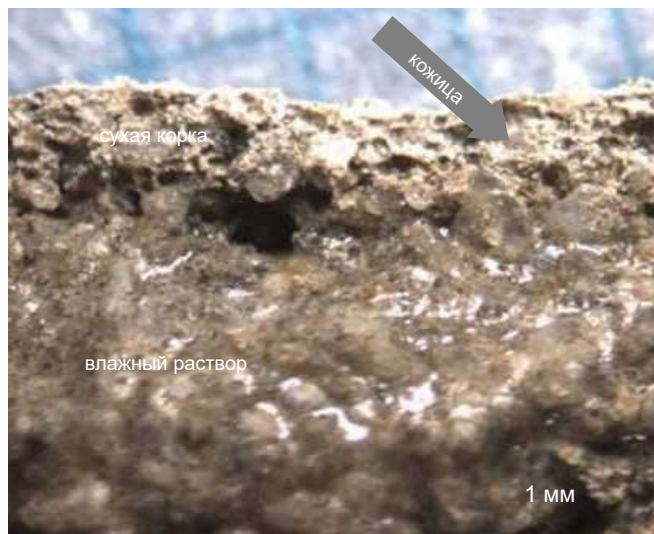


Рисунок 1.11 — Внешний вид кожицы и корки на поверхности бороздки

В результате испарения воды и впитывания ее основанием, клеевая масса становится более жесткой и приложенного к плитке усилия недостаточно, чтобы разрушить образовавшуюся пленку. Образующаяся перед укладкой плитки пленка может значительно снизить адгезионные свойства клеевого раствора (рис. 1.12).



Рисунок 1.12 — Динамика образования кожицы и открытое время [89]

Для увеличения открытого времени необходимо увеличить количество водоудерживающей добавки. Увеличение ЭЦ может привести к еще большему образованию корки на поверхности бороздки и увеличить текучесть раствора. Уменьшив количество воды затворения – снизится текучесть раствора, но раствор станет более жестким. Вместо улучшения смачивания и увеличения открытого времени, мы можем получить ухудшение этих параметров. При увеличении количества воды, пленка на поверхности будет более тонкая. Однако, это приведет к увеличению текучести раствора. В таком случае, снижения текучести можно добиться за счет реологических модификаторов. Количество ЭЦ должно быть достаточным для удержания воды, обеспечивающей схватывание и начальное твердение цемента [90].

Согласно результатам работ [89, 91] увеличение количества цемента, тонкомолотого карбонатного наполнителя или введение ускорителя твердения ускоряют процесс образования корки. Введение замедлителя или добавление воды - снижают скорость образования корки. Увеличение количества песка не влияет на образование корки. На образование корки влияют следующие параметры: скорость испарения воды, скорость капиллярного всасывания, введение поверхностно-активных компонентов, скорость карбонизации на поверхности.

Если к клею не предъявляются повышенные требования, и он будет применяться там, где не предполагаются резкие перепады температуры или многократное замораживание и оттаивание поверхности в сочетании с осадками, можно использовать клеевую смесь без добавления РПП. При этом такому клею необходимо обеспечить более длительное открытое время, путем повышения возможности клеевого раствора как можно дольше смачивать поверхность плитки.

Как показывает практика, в клеевых смесях стандартных и повышенных классов С1 и С2 должны применяться ретиспергируемые полимерные порошки. Полимер в процессе высыхания клеевого раствора способен образовывать дополнительные клеевые связи на границе раздела, что повышает адгезионные свойства. Данный эффект обусловлен свойствами образующейся полимерной пленки, адгезия которой к основанию значительно превышает адгезию С-S-H геля (рис. 1.13).

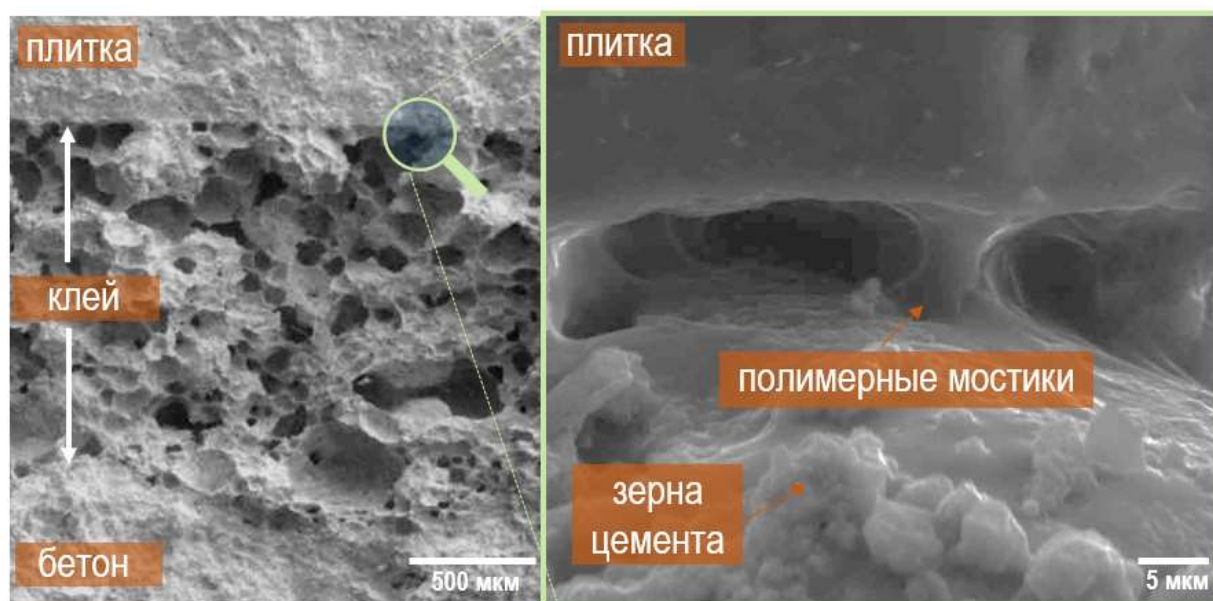


Рисунок 1.13 — Пленка полимера в затвердевшем клеевом растворе

При подборе РПП необходимо обращать внимание на температуру стеклования, то есть температуру, при которой полимер станет твердым и хрупким. Порошки с высокой температурой стеклования обеспечат хорошую тепловую адгезию. Корректировка реологии при добавлении РПП может осуществляться за счет дополнительного введения большего количества ЭЦ и

крахмала. Большое количество РПП и других добавок приводит к сильному удлинению сроков схватывания цемента. Для компенсации этого можно использовать или быстросхватывающиеся цементы, или ускорители схватывания, например, формиат кальция.

Конечное свойство любого материала формируется комплексом, входящих в него компонентов. Технологические свойства клеевой смеси зависят от выбора, количественного содержания и природы вяжущего, заполнителей и наполнителей. При производстве клеевых ССС важны не только порядок загрузки компонентов смеси, но и качество их смешения [92-93].

Таким образом, можно сделать вывод, что для получения эффективных клеевых ССС необходимо соблюдение нескольких основных принципов:

1. клеевой раствор должен хорошо смачивать поверхность плитки;
2. количество эфира целлюлозы должно быть таким, чтобы обеспечить хороший водоудерживающий эффект на начальных этапах твердения цемента для получения требуемого открытого времени;
3. качество и количество цемента должны быть таким, чтобы обеспечить требуемый набор прочности и адгезию плитки.

Характеристики клеевой смеси зависят от содержания, качества и взаимодействия его компонентов. Правильный подбор сырьевых компонентов и модифицирующих добавок позволит обеспечить необходимый уровень прочности и продлить срок службы.

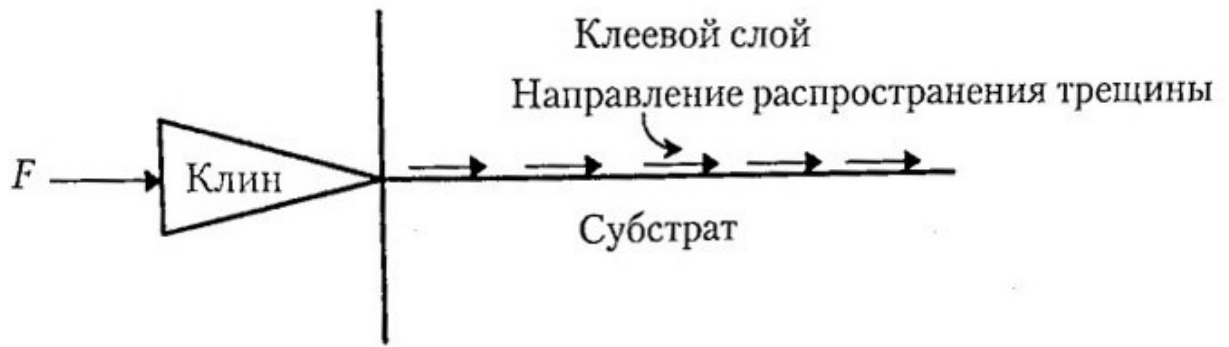
1.4 Пути повышения эффективности клеевых ССС на цементном вяжущем

Адгезия представляет собой поверхностное физико-химическое явление. Представление о природе адгезии как о явлении, связанном с поверхностью, свидетельствуют о том, что механические свойства клеевого соединения в значительной степени зависят от свойств субстрата и от характера взаимодействия клеевого слоя с поверхностью этого субстрата [94-95]. На сегодняшний день не существует единой теории, связывающей физико-

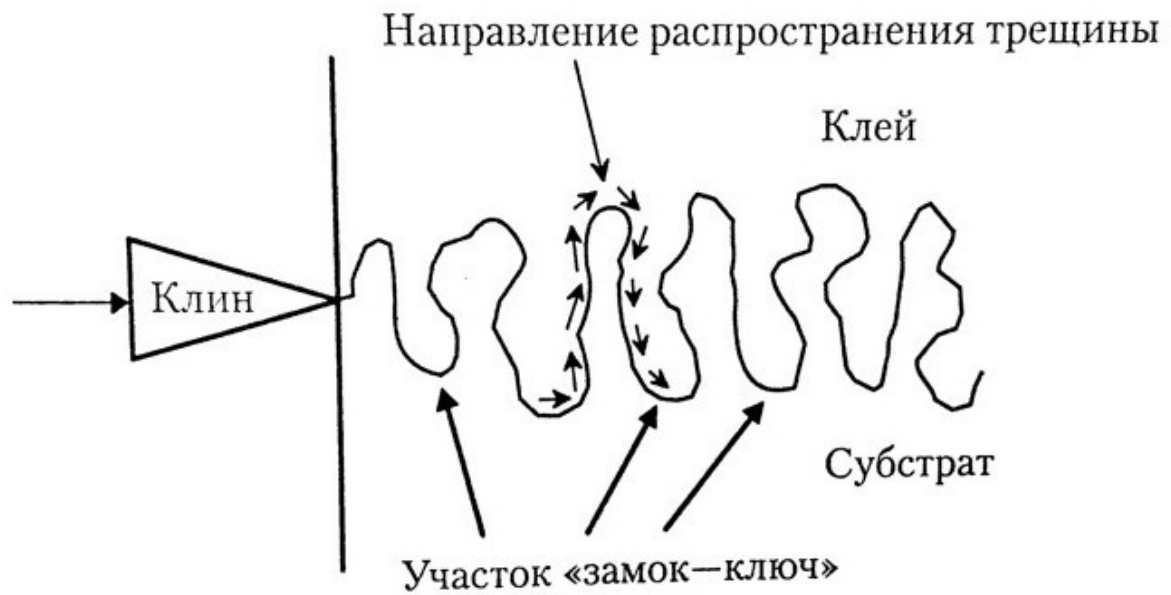
химические свойства клеевых растворов с ожидаемой прочностью клеевого соединения. Однако, известны теории адгезии, включая механическую, адсорбционную, химическую, электрическую, диффузионную, релаксационную, а также теорию слабых граничных слоев [96-105], основанные на распространенных рационалистических объяснениях явления адгезии. Наибольшее значение в вопросе повышения адгезионной составляющей ССС на цементном вяжущем имеют механическая и адсорбционная теории.

Согласно механической теории, адгезия осуществляется за счет затекания адгезива в поры, трещины и неровности на поверхности субстрата с последующим затвердеванием [106]. Опыт показывает, что не бывает адгезионного взаимодействия адгезива без предварительного смачивания им субстрата. Т.е. адгезив при нанесении на поверхность субстрата должен быть жидким [107]. При этом считается, что между адгезивом и субстратом образуются «заклепки», связывающие компоненты адгезионного соединения путем механического заклинивания.

Отличным примером для пояснения данной теории служит эксперимент с введением клина в край границы раздела между двумя непроницаемыми по отношению к клею субстратами (рис. 1.14). В первом случае (рис. 1.14 а) поверхность субстрата гладкая. Клины вводят в край резко выраженной границы раздела. В этом случае необходимы незначительные затраты энергии для того, чтобы точно разделить субстрат и клеевой раствор. Граница раздела ведет себя как концентратор напряжений, и поэтому распространение трещины происходит на этой границе. В другом случае (рис. 1.14 б) граница раздела представляет собой не гладкую, а шероховатую поверхность. Контакт клеевого раствора и субстрата представляет собой извилистую линию. Если ввести клин в край такого соединения, можно не обнаружить резкого разделения поверхностей при передаче напряжения. Для распространения трещины через клеевое соединение направление прикладываемого усилия должно искривляться.



(а) гладкая поверхность



(б) шероховатая поверхность

Рисунок 1.14 — Схематическое изображение направления распространения трещины [96]

В первом случае адгезия будет ниже, чем во втором по нескольким причинам:

1) Так как в случае шероховатой поверхности некоторые изгибающие силовые линии будут проходить внутри клеевого слоя, то в большинстве случаев клеевой слой будет испытывать большую деформацию, чем субстрат. Если затвердевший клеевой раствор пластически деформируется в процессе разрушения соединения, расходуется энергия и прочность клеевого соединения становится более высокой.

2) Шероховатая поверхность повышает адгезию за счет эффекта зацепления (образования на границе раздела участков «замок-ключ» (рис.

1.14 (б)). Отвержденный раствор в поре не сможет огибать «нависающие края» поры без пластической деформации. Пластическая деформация действует как механизм поглощения энергии и прочность клеевого соединения оказывается выше.

3) Придание поверхности шероховатости фактически увеличивает физическую площадь контакта. Принимая во внимание, что основа адгезии — это взаимодействия на границе раздела фаз, сумма которых рассматривается относительно площади контакта, можно сделать вывод, что чем больше площадь контакта, тем больше энергия поверхностного взаимодействия.

Основной вывод механической теории адгезии состоит в том, что увеличение площади контакта адгезива и субстрата приводит к увеличению прочности адгезионного соединения, поэтому одной из распространенных техник повышения адгезии является увеличение шероховатости поверхности основания [97]. Однако, стоит учитывать и реологические свойства адгезива, которые определяют его способность проникать в неровности на поверхности субстрата и таким образом обеспечивать повышенную площадь контакта. Как было отмечено ранее [108], ПАВ способны снижать вязкость цементных систем, что должно положительно сказываться на величине механической адгезии строительных растворов к основанию.

Адсорбционная теория определяет адгезию как результат взаимодействия между адгезивом и субстратом за счет межмолекулярных сил, т.е. как физическую адсорбцию-поверхностный процесс [109-111]. Ввиду того, что криволинейная поверхность субстрата не может быть абсолютно чистой, нижняя часть пор может оказаться незаполненной клеевым раствором. Следовательно, имеет место быть факт незаполненных мест на поверхности клеевого соединения, каждое из которых будет вести себя как зона концентрации напряжений. Пустоты и поверхностные загрязнения субстратов увеличат на периферии дефекта приложенную на удалении силу, что, наиболее вероятно, приведет к увеличению дефекта. Следовательно, получение удовлетворительного смачивания является одним из способов исключения появления дефектов на границе раздела. Для

обеспечения адгезии необходимо обеспечить тесный контакт раствора и субстрата, путём самопроизвольного растекания адгезива по поверхности и сведения к минимуму соприкосновения с другими фазами. Измерение краевого угла смачивания адгезива может характеризовать степень растекания раствора по поверхности (рис. 1.15) [44, 112-114].

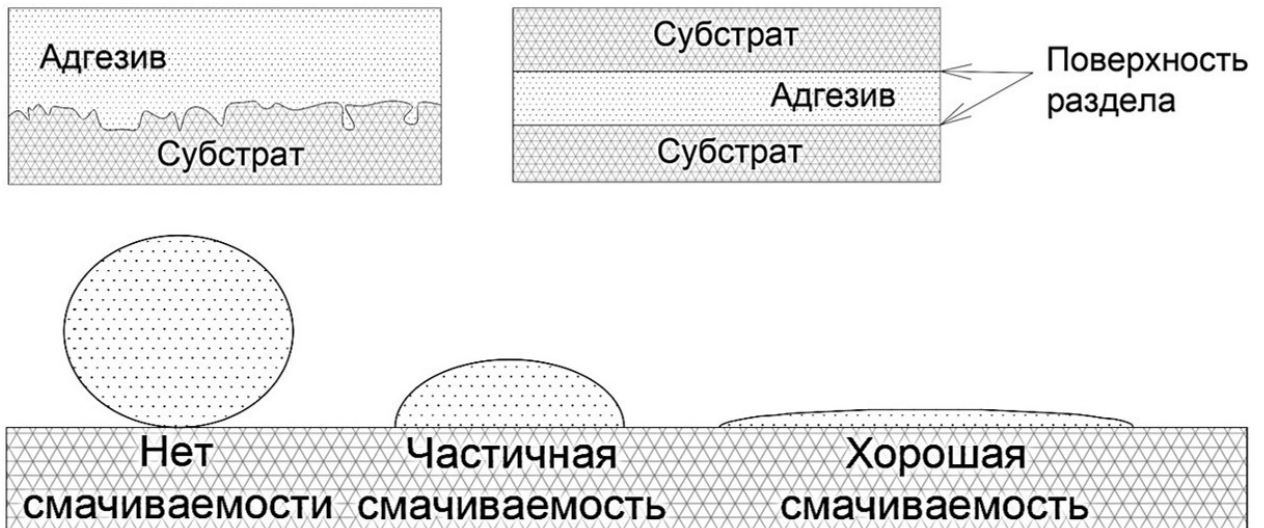


Рисунок 1.15 — Принцип измерения краевого угла смачивания [115]

В случае клеевой ССС, повысить адгезию возможно за счет снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз, что позволит обеспечить лучшее смачивание субстрата адгезивом. ПАВ, за счет дифильного строения их молекул, обладают способностью значительно влиять на величину поверхностного натяжения, при этом степень данного влияния зависит от множественных факторов, включая химический состав субстрата, тип одного или нескольких применяемых ПАВ и их концентраций в жидкой фазе. На рисунке 1.16 приведена схематическая модель адсорбции катионного ПАВ в смеси с анионным ПАВ на поверхности кварца. В случае применения только катионного ПАВ, его адсорбция на зернах кварца происходит в один или в два слоя молекул, в зависимости от концентрации ПАВ в жидкой фазе (рис. 1.16 а). При использовании катионного ПАВ в смеси с анионным, взаимодействие субстрата с катионным ПАВ и взаимодействие катионного и анионного ПАВ становятся конкурирующими процессами. В случае, когда анионный ПАВ обладает слабым анионом гидрофильной части, он не способен ограничивать адсорбцию

катионного ПАВ на поверхности кварца. В результате оба типа ПАВ адсорбируются на поверхности, образуя более плотный слой молекул и таким образом усиливая эффект от применения ПАВ (рис. 1.16 б). В то же время, если к катионному ПАВ добавить избыток анионного ПАВ с сильным анионом гидрофильной части, адсорбция ПАВ на поверхности субстрата будет понижена за счет сил отталкивания между отрицательно заряженным ионом и поверхностью, либо за счет мицеллообразования при превышении ККМ (рис. 1.16 в). При этом снижение концентрации анионного ПАВ по отношению к катионному снова повысит адсорбцию (рис. 1.16 г).

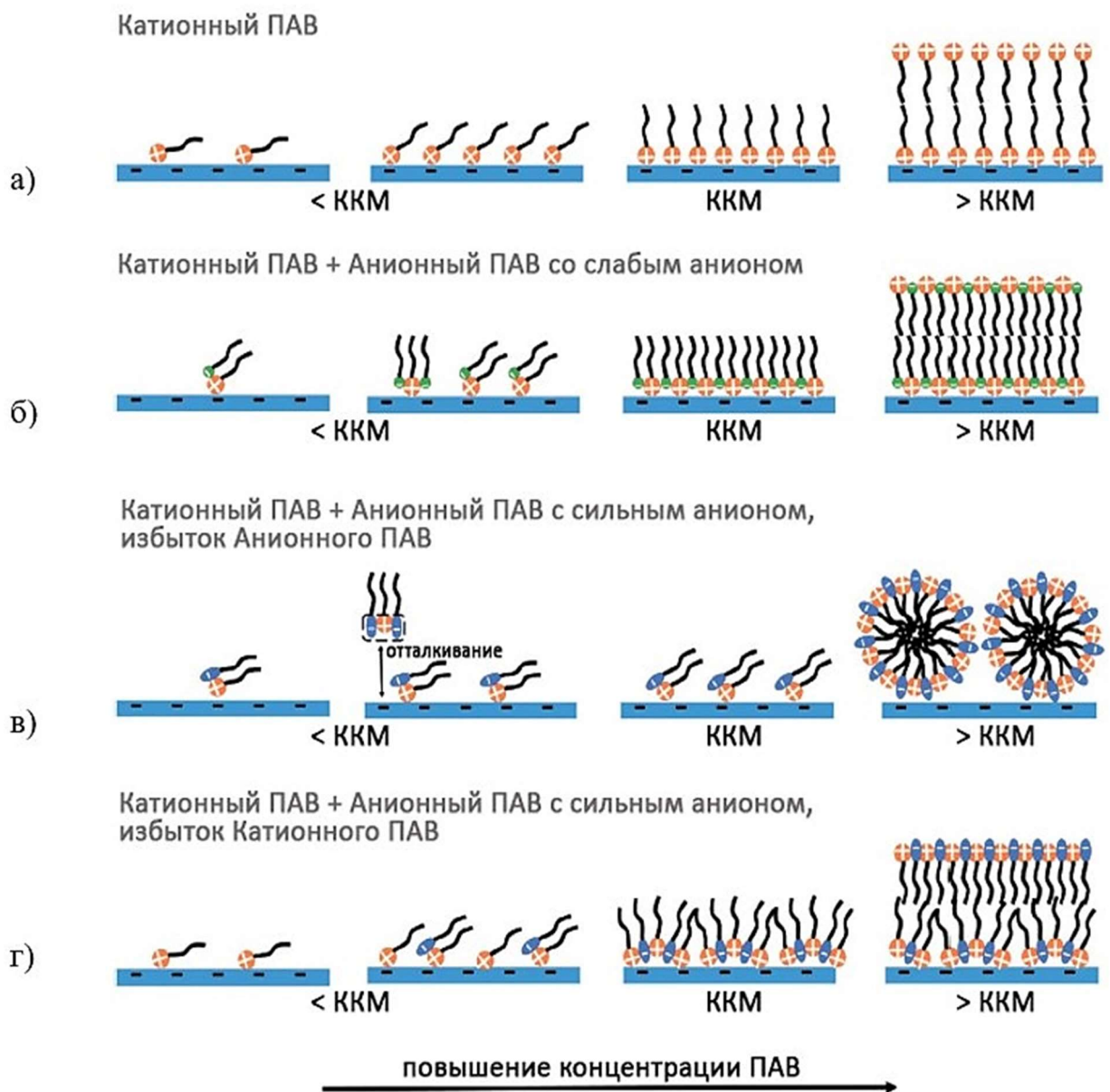


Рисунок 1.16 — Схематическая модель адсорбции катионного ПАВ в смеси с анионным ПАВ на поверхности кварца [98]

Данный пример наглядно демонстрирует возможности влияния на адсорбционную составляющую адгезии путем комбинирования различных типов ПАВ и их применения в необходимой дозировке. Комбинирование разных типов ПАВ в цементных системах представляется особенно актуальным вследствие того, что поверхность цементных зерен имеет положительный заряд, а поверхность наиболее часто применяемого наполнителя – кварца – отрицательный заряд.

В настоящее время практически не существует исследований, посвященных вопросу применения ПАВ для повышения адгезии ССС к основанию. Единственная представляющая практический интерес работа опубликована Dow Global Technologies LLC в патенте US 8962714 (2015 г.) [116], где подробно описан эффект добавки ПАВ на сроки схватывания, прочность сцепления и открытое время клеевой смеси на цементной основе. Повышение открытого времени, позволяющее применять одну партию клеевой смеси для отделки больших площадей, является одной из важнейших задач при разработке клеевых ССС и, как правило, решается за счет введения в рецептуру замедлителей схватывания и твердения. Такой подход приводит к значительному падению скорости гидратации цемента и, как следствие, низкой скорости набора прочности, в том числе и прочности сцепления с основанием. Авторы патента предлагают применять в составе клеевой смеси ПАВ, представляющие собой сульфоалкильные эфиры общей формулы (1.2):



где М – группа, которая может содержать водород, щелочные и щелочноземельные металлы, аммоний; R₁ и R₂ – C₁-C₁₀ - алкилен, который может быть заменен одной и более гидроксил-, галоген-, нитро- или циано-группой; значение n изменяется в пределах от 1 до 10.

В данном исследовании применялся 1,4-бис(2-этилгексокси)-1,4-диоксобутан-2-сульфонат натрия производства Sigma Aldrich (Германия), взятый в дозировке 0,02-0,4 % от массы сухой смеси. Для удобства использования в ССС

авторы рекомендуют распылять раствор ПАВ на водоудерживающую добавку (эфир целлюлозы). При этом предлагается следующая схема обработки:

- 1) промывание эфира целлюлозы горячей водой и ее фильтрование для формирования влажного фильтр-кека;
- 2) приготовление раствора ПАВ в воде;
- 3) распыление раствора ПАВ на фильтр-кек с постоянным перемешиванием последнего в смесителе с целью формирования гранул;
- 4) сушка и помол гранул до порошкообразного состояния.

Вышеназванный ПАВ увеличил легкость нанесения, повысил открытое время при незначительном эффекте на сроки схватывания, увеличил прочность на растяжение при изгибе, повысил стойкость к высолообразованию.

По данным исследования, применение ПАВ в экспериментальном составе клеевой смеси в дозировке 0,05 % привело к:

- повышению прочности сцепления с бетонным основанием после выдерживания в воздушно-сухой среде на 45 %;
- повышению прочности сцепления с бетонным основанием после циклического замораживания и оттаивания – на 38 %;
- не способствовало существенному изменению прочности сцепления после выдерживания в водной среде.

Более значительный эффект введение ПАВ оказало на открытое время, которое возросло на 77 % при приклеивании плитки через 20 мин и на 92 % при приклеивании плитки через 30 мин.

В патенте приведены результаты сравнительных испытаний составов клеевых смесей на цементной основе без применения и с применением ПАВ. Результаты некоторых из них приведены в таблицах 1.5-1.6.

Таблица 1.5 — Экспериментальные составы клеевых смесей [116]

Компонент	Дозировка [%]	
	<i>Клеевая ССС без ПАВ</i>	<i>Клеевая ССС с ПАВ</i>
Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н	35	35
Кварцевый песок фр. 0,125-0,5 мм	32,3	32,3
Кварцевый песок фр. 0,09-0,25 мм	31,3	31,3
РПП DLP 2000 (Dow)	1	1
Эфир целлюлозы Walocel MW 40000 PFV (Dow)	0,4	0,4
ПАВ (Sigma Aldrich)	-	0,05
Вода	0,22	0,245

Таблица 1.6 — Результаты испытаний составов клеевых смесей [116]

Параметр	Значение	
	<i>Клеевая ССС без ПАВ</i>	<i>Клеевая ССС с ПАВ</i>
Вязкость (по Брукфильду, 5 об/мин, 23°C), Па·с	670±60	
Начало/конец схватывания, мин	760 / 861	788 / 861
Прочность сцепления с бетонным основанием (EN 1348), МПа: - воздушно-сухая среда - водная среда - циклическое замораживание и оттаивание	0,95 0,82 0,79	1,38 0,88 1,09
Открытое время (EN 1346), МПа: - через 20 мин - через 30 мин	0,93 0,62	1,65 1,19

1.5 Научная гипотеза, цель и задачи исследования

На основании анализа научно-технической литературы была сформулирована научная гипотеза, заключающаяся в возможности управлением эксплуатационными свойствами при разработке клеевых смесей на основе цементного вяжущего за счет эффективного смачивания при формировании

адгезионного контакта плитка - раствор с применением ПАВ, что в дальнейшем обеспечит высокую адгезию клеевого раствора.

В связи с вышеуказанным, 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.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

По результатам анализа литературных источников по теме диссертационной работы было установлено, что технологические и эксплуатационные свойства

клеевых ССС зависят от выбора природы и количественного содержания вяжущего, заполнителей, наполнителей и модифицирующих добавок.

Наиболее популярным и надежным способом повышения эффективности клеевых смесей является модификация химическими добавками.

Несмотря на широкое распространение ПАВ во многих областях промышленности, в настоящее время практически не существует исследований, посвященных вопросу применения ПАВ для повышения адгезии ССС. Благодаря особенностям строения молекул ПАВ и их свойству влиять на процессы, происходящие на границе раздела фаз, при правильном подборе дозировки, а также совместимости активного вещества с другими компонентами состава, представляется перспективным их введение в состав клеевых ССС с целью улучшения механической и адсорбционной составляющих адгезии.

С применением ПАВ в составах клеевых ССС одновременно возможно добиться улучшенных технологических и эксплуатационных свойств, а также оптимизировать расход дорогостоящих импортных модифицирующих добавок, таким образом снизив себестоимость.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МАТЕРИАЛЫ

2.1 Методология и методы исследования

Методологической основой диссертационной работы являются научные разработки в области строительных материалов, в частности, сухих строительных смесей и сырьевых материалов для их производства, а также модифицирующих добавок различного назначения. Информационную базу составляют опубликованные работы зарубежных и отечественных ученых по исследуемому вопросу.

При проведении исследований были использованы: методы планирования эксперимента, методы регрессионного анализа и статистической обработки экспериментальных данных. При анализе и обработке экспериментальных данных, для построения зависимостей применяли следующие ПО: MS Office (Word, Excel, PowerPoint), CorelDraw, Adobe Photoshop, Agisoft Metashape, Autocad, средства работы с PDF-файлами Adobe Acrobat, среда обработки данных на базе программного обеспечения с открытым исходным кодом Jupyter Notebook (jupyter.org), используемая в Data Science.

Исследования основных свойств сырьевых материалов для производства клеевых ССС на цементном вяжущем, а также испытания составов согласно стандартным методикам, представленным в действующих нормативно-технических документах, проводились с применением средств измерений, испытательного и вспомогательного оборудования на базе Научно-исследовательского института «Строительных материалов и технологий» (НИИ СМиТ НИУ МГСУ).

Определение размера частиц (гранулометрического состава) сырьевых компонентов клеевых смесей определяли методом дифракции лазерного излучения по ГОСТ Р 8.777-2011, ISO 13320:2009.

Сущность данного метода заключается в измерении интенсивности углового рассеяния плоской монохроматической электромагнитной волны на

частицах взвеси при помощи лазерного дифракционного анализатора размеров частиц Fritsch Analysette 22 NanoTec (рис. 2.1).



Рисунок 2.1 — Лазерный анализатор размеров частиц Fritsch Analysette 22 NanoTec

Результаты испытаний оформляются в виде интегральных кривых гранулометрического состава, гистограмм (зависимостей распределения частиц по размерам) и таблиц с данными о максимальных, средних и минимальных размерах частиц в испытуемом образце.

Фазовый состав сырьевых компонентов клеевых смесей проводился с использованием метода рентгеновской дифракции (XRD) на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (рис. 2.2).

Образцы исследуются в порошкообразном состоянии. Метод основан на регистрации дифракции рентгеновского излучения при его отражении от плоских сеток кристаллических структур образца. Дифрактограммы получают при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра симметричной θ - θ геометрии на отражение и рентгеновской трубки с максимальной мощностью 2200 Вт ($\text{CuK}\alpha_{1+2}$). Вращение образца составляет 30 об/мин, ускоряющее напряжение рентгеновской трубки - 40 кВ. Для качественного фазового анализа используется база данных ICDD PDF-2 2022. Анализ проводится по межплоскостным расстояниям в ручном режиме по методу Ханавальта и в

полуавтоматическом режиме с использованием программного обеспечения Crystallographica Search-Match Oxford Cryosystems.



Рисунок 2.2 — Рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA



Рисунок 2.3 — Рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр ARL Optim`X 200W

Бесстандартный количественный рентгенофазовый анализ по методу Ритвельда проводится с использованием программного обеспечения Siroquant 4.0 Sietronics Pty Ltd.

Химический состав сырьевых компонентов клеевых смесей определяли методом рентгеновской флуоресценции (XRF).

Данный метод заключается в спектроскопическом исследовании образца (пробы) при облучении его рентгеновским излучением с целью получения его элементного или оксидного состава. Порошкообразный образец прессуется в борной кислоте в таблетки при помощи автоматизированного лабораторного гидравлического пресса, затем помещаются в круглые прободержатели рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра (рис. 2.3).

Обработка результатов съемки производится при помощи программного обеспечения, использующего градуировочные кривые контрольных образцов с учетом коррекции дрейфа спектрометра. Результаты химического анализа

предоставляются в виде таблицы с перечнем химических элементов (оксидов), входящих в состав каждого образца и их процентным содержанием по массе.

Дзета-потенциал цементных суспензий с поверхностно-активными добавками определяли методом электрофоретического светорассеяния на приборе Анализатор Z-потенциала Brookhaven Zeta Plus (рис. 2.4).



Рисунок 2.4 — Анализатор Z-потенциала Brookhaven Zeta Plus

В качестве основы применяемого метода – электрофоретического светорассеяния – используются оптическая система фокусировки модулированного пучка и система погружаемых электродов (типа Uzgiris). Принцип работы прибора основывается на лазерном луче, который проходит через образец в кювете, где находится два электрода, обеспечивающие электрическое поле. Свет, рассеиваемый частицами, имеет доплеровское смещение, поскольку рассеивающие частицы движутся в электрическом поле, а величина смещения пропорциональна дзета-потенциалу частиц, направление сдвига определяется знаком заряда.

Угол смачивания твердых поверхностей определяли статическим методом лежащей капли. Установка включала в себя комплекс, состоящий из прибора формирования капли, фотоаппарата с высоким разрешением, источника света и компьютера. Процесс измерения состоял из этапов нанесения капли жидкости на подготовленную поверхность из керамики или бетона, фиксации подсвеченного профиля капли при помощи фотоаппарата, загрузки полученных

фотографий в высоком разрешении в компьютер и обработки изображений в программном обеспечении CorelDraw для непосредственного вычисления краевого угла смачивания.

Растровая электронная сканирующая микроскопия.

Сущность метода заключается в применении растрового электронного сканирующего микроскопа FEI Quanta 200 с приставкой для энергодисперсионного химического микроанализа Apollo10-PSU (EDAX) (рис. 2.5), способного анализировать вторичные и отраженные электроны при взаимодействии электронного пучка с исследуемым веществом для съемки поверхностной микроструктуры объекта в высоком разрешении и получения информации о его строении и химическом составе. Для получения изображений сверхвысокого разрешения и работы детекторов сканирующего электронного микроскопа перед началом съёмки исследуемые образцы напыляют тонким слоем углерода или золота в вакуумной напылительной установке SPI-MODULE (рис. 2.6).



Рисунок 2.5 — Растровый электронный сканирующий микроскоп Quanta 200 FP с приставкой энергодисперсионного химического микроанализа



Рисунок 2.6 — Вакуумная напылительная установка SPI-MODULE

Перед проведением испытания исследуемые образцы фиксируют на ровной горизонтальной поверхности металлических шайб при помощи проводящего углеродного скотча. Подготовленные образцы-шайбы устанавливают в камере микроскопа при помощи специального держателя в виде столика с 7-ю

разъёмами. При съёмке используется вольфрамовый катод, ускоряющее напряжение от 15 кВ до 30 кВ и максимальное увеличение до 150000 крат в режиме высокого вакуума.

Результаты исследований представляются в виде микрофотографий исследуемых материалов при разном увеличении.

Фотограмметрия. Определение характера разрушения при проведении испытаний по установлению прочности сцепления облицовочных плиток с основанием при отрыве проводили путем фиксации истинной относительной площади адгезионного и когезионного соединений по методике, представленной в [117]. При исследовании влияния добавок ПАВ в составе клеевых ССС на контактную зону керамической плитки и клеевого раствора (рис. 2.7) характер разрушения количественно оценивался путем создания фотограмметрических моделей плиток после испытания с последующим нахождением площадей свободной поверхности плитки (без следов адгезионного или когезионного соединения) S_c , а также площадей адгезионного S_a и когезионного разрушений S_k (рис. 2.8).



Рисунок 2.7 — Фотограмметрический метод оценки различных характеров разрушения образцов после испытания прочности сцепления

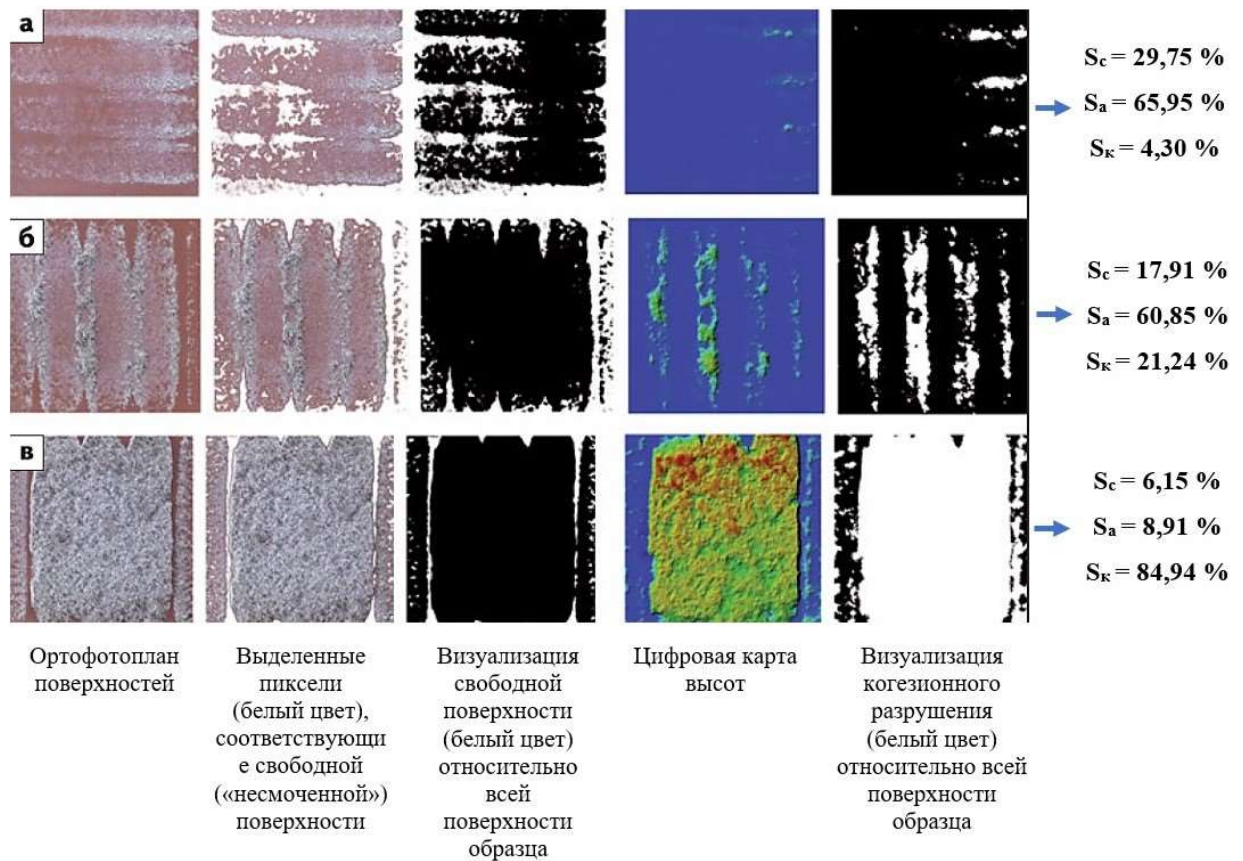


Рисунок 2.8 — Результаты обработки фотограмметрическими методами снимков различных характеров разрушения образцов после испытания прочности сцепления

Оптические свойства поверхностей исследовали при помощи моторизованного оптического инвертированного микроскопа OLYMPUS GX53 с функцией расширенного фокуса (рис. 2.9).



Рисунок 2.9 — Моторизованный оптический инвертированный микроскоп OLYMPUS GX53

Метод изотермической калориметрии применялся для определения тепловыделения при гидратации цементного вяжущего с добавками. Метод позволил определить количественные значения тепловой эмиссии в процессе реакции, а также изучить кинетику экзотермических реакций за счет фиксации изменений интенсивности теплового потока с течением времени.

Определение тепловыделения исследуемых образцов проводили с использованием восьмиканального изотермического калориметра TAM Air (рис. 2.10), действующего в милливаттном диапазоне.



Рисунок 2.10 — Изотермический калориметр TAM Air

После завершения эксперимента данные о тепловыделении образцов цементных паст с добавками экспортировали в приложение Microsoft Excel, где производили их обработку с целью синхронизации времени от момента затворения для всех исследуемых образцов и приведения значений теплового потока к единице массы сухого вещества. На основании скорректированных данных строили графики теплового потока и интегральные графики полного тепловыделения.

Методы исследования физико-механических свойств клеевых смесей. Для оценки эксплуатационных свойств клеевых ССС физико-механические испытания проводили в соответствии с действующими национальными и межгосударственными стандартами и методиками.

Кажущуюся вязкость по Брукфильду определяли по ГОСТ 25271-93 (ИСО 255-89) «Пластмассы. Смолы жидкие, эмульсии или дисперсии.

Определение кажущейся вязкости по Брукфильду» на вискозиметре типа RV шпинделе № 7 при скорости вращения лопастей 5 оборотов в минуту.

Подвижность по расплыву конуса определяли по методике, представленной в п. 2.1 ГОСТ 310.4-81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии».

Способность к смачиванию определяли по методике, приведенной в приложении Б ГОСТ Р 56387-2015 «Смеси сухие строительные клеевые на цементном вяжущем. Технические условия».

Открытое время определяли по методике, приведенной в приложении В ГОСТ Р 56387-2015 «Смеси сухие строительные клеевые на цементном вяжущем. Технические условия».

Прочность клеевого соединения (адгезию) после выдерживания в воздушно-сухой среде, в водной среде, после выдерживания при высоких температурах, циклического замораживания и оттаивания и открытое время определяли по методике, приведенной в приложении В ГОСТ Р 56387-2015 «Смеси сухие строительные клеевые на цементном вяжущем. Технические условия».

Методология анализа экспериментальных данных. При анализе собранных экспериментальных данных применялись следующие основные инструменты:

- среда обработки данных на базе программного обеспечения с открытым исходным кодом Jupyter Notebook (jupyter.org);
- высокоуровневый язык программирования общего назначения Python;
- программные библиотеки NumPy и Pandas для обработки и анализа данных, Matplotlib для графической визуализации данных, Scikitlearn для прогнозных моделей на базе алгоритмов машинного обучения.

Многофакторный регрессионный анализ использовался с целью установления зависимости между адгезионной прочностью клеевой смеси после выдерживания в различных условиях и значениями концентрации комплексной добавки на основе ПАВ и карбонатного наполнителя, концентрации

редиспергируемого полимерного порошка и значением водопоглощения используемой облицовочной керамической плитки.

В качестве функции потерь как меры количества ошибок, которые регрессия делает на наборе данных (оценки адекватности подобранной модели), применялся метод наименьших квадратов, в связи с чем для оценки качества модели машинного обучения `LinearRegression()` библиотеки `Scikit-learn` была использована метрика `r2_score` модуля `sklearn.metrics`, характеризующая коэффициент детерминации R^2 (2.1):

$$R^2 = 1 - \frac{D[y|x]}{D[y]} \quad (2.1)$$

где: $D[y] = \sigma_y^2$ – дисперсия случайной величины y ;

$D[y|x] = \sigma^2$ – дисперсия ошибки модели.

Отражая долю дисперсии зависимой переменной как разницу между единицей и значением дисперсии случайной ошибки модели в дисперсии зависимой переменной коэффициент детерминации R^2 в наилучшем случае способен принимать значение 1,0, что означает наличие функциональной зависимости между переменными. Коэффициент может принимать отрицательные значения, что свидетельствует о неадекватности модели. Достаточно точными при этом, как правило, считают модели с коэффициентом детерминации R^2 более 80 %, что эквивалентно коэффициенту корреляции свыше 90 %.

2.2 Характеристики используемых материалов

Для разработки клеевых смесей на цементном вяжущем в работе использовали следующие сырьевые материалы:

- портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н по ГОСТ 31108-2016;
- карбонатные тонкомолотые наполнители (тонкоизмельченные мраморы) `Отуасcarb 15-UR` и `40-UR`;
- кварцевый песок ПБ-150-1 по ГОСТ 22551-2019;

- кристаллическая кварцевая мука Silverbond 4EW и 30EW;
- минеральный порошок неактивированный МП-1 по ГОСТ Р 52129-2003;
- модифицирующие добавки:

- эфир целлюлозы НРМС 100000 (водорастворимая гидроксипропилметилцеллюлоза, модифицированная) SUZHOU MERRID NEW MATERIALS CO., LTD;

- редиспергируемый полимерный порошок ELOTEX 60W Celanese Switzerland AG;

- анионные, неионные, катионные и амфотерные жидкие поверхностные активные вещества.

Качество сырьевых материалов оценивалось в соответствии с действующими нормативно-техническими документами и паспортами качества.

Портландцемент. В работе использовался портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н производства ОАО «Новоросцемент», соответствующий ГОСТ 31108-2016 с нормальной плотностью цементного теста – 27,7 %, началом схватывания – 138 мин, окончанием схватывания – 187 мин, равномерностью изменения объема (расширением) – 0 мм, прочностью на сжатие в возрасте 28 суток – 52,2 МПа.

Фазовый состав портландцемента представлен в таблице 2.1 и на рисунке 2.11.

Таблица 2.1 — Фазовый состав образца портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н

Определяемый показатель		Содержание, %
Алит	C_3S	71,0
Белит	C_2S	7,2
Трехкальциевый алюминат	C_3A	7,7
Четырехкальциевый алюмоферрит	C_4AF	7,2
Ангидрит	$CaSO_4$	4,6
Полуводный гипс	$CaSO_4 \times 0,5H_2O$	2,2

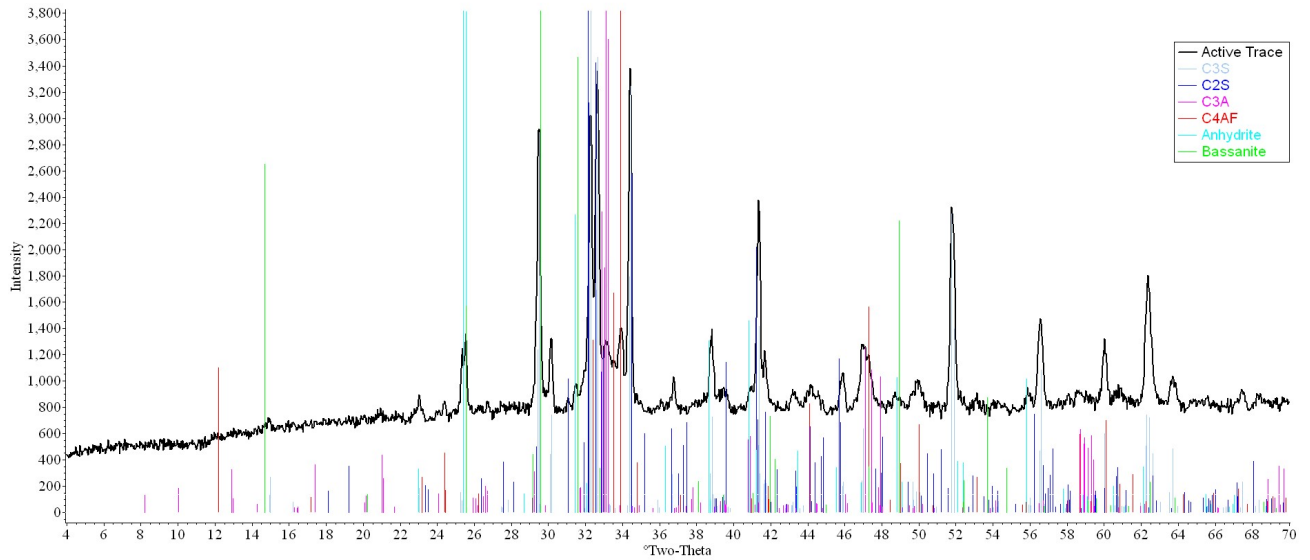


Рисунок 2.11 — Зарегистрированная дифрактограмма образца портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н

Фазовый состав образца портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н представлен преимущественно кристаллическими фазами портландцементного клинкера алита C_3S (71,0 %), белита C_2S (7,2 %), трехкальциевого алюмината C_3A (7,7 %), четырехкальциевого алюмоферрита C_4AF (7,2 %), ангидрита $CaSO_4$ (4,6 %) и полуводного гипса $CaSO_4 \times 0,5H_2O$ (2,2 %).

Удельная поверхность портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н, определенная по ГОСТ 310.2-76 (метод Блейна), составила 3635 cm^2/g .

Гранулометрический состав портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н определяли по ГОСТ Р 8.777-2011, ISO 13320:2009 методом лазерной дифракции. Результаты гранулометрического анализа представлены в таблице 2.2 и на рисунке 2.12.

Таблица 2.2 — Гранулометрический состав методом лазерной дифракции образца портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н

Объемная доля частиц Q3(d), %	Размер частиц d, мкм
10	4
50	18
90	40

Содержание частиц в образце в зависимости от их размера

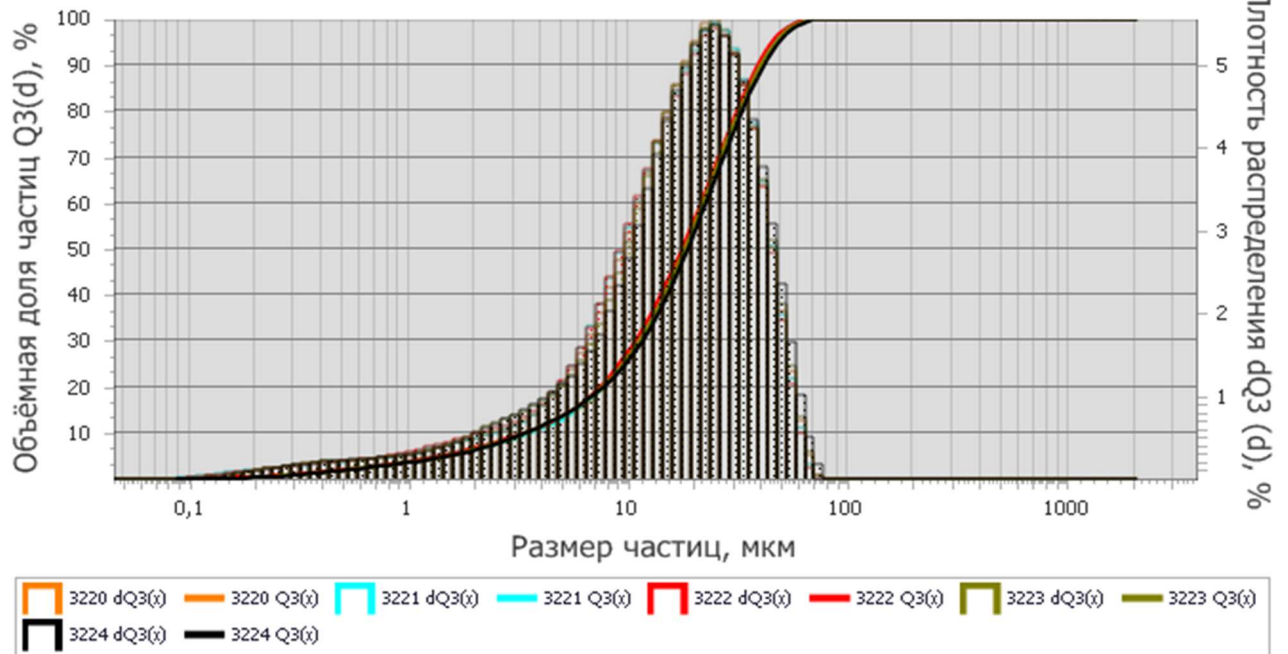


Рисунок 2.12 — Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц образца портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н по размерам

На рисунках 2.13-2.14 представлены микроснимки частиц портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н, полученные с применением растрового электронного микроскопа.

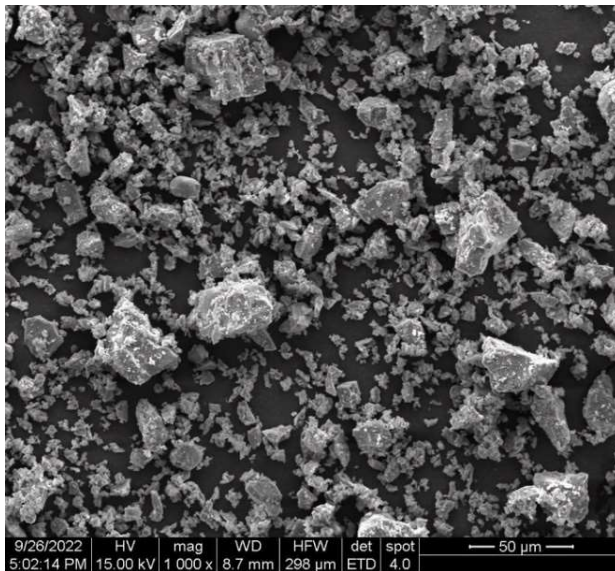


Рисунок 2.13 — Микрофотография образца ЦЕМ I 42,5 Н, ув. 1000 крат

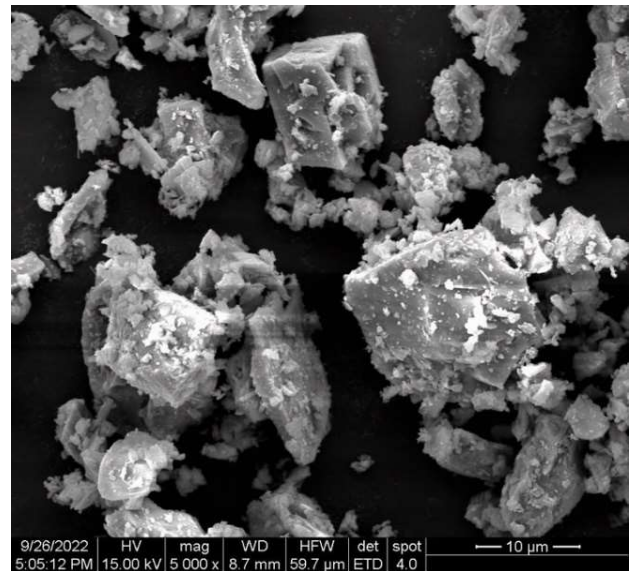


Рисунок 2.14 — Микрофотография образца ЦЕМ I 42,5 Н, ув. 5000 крат

Карбонатные тонкомолотые наполнители. В работе были исследованы тонкоизмельченные мраморы Отукарб 15-UR и 40-UR производства ООО «ОМИА УРАЛ», Субутак, Челябинская обл.

Фазовый состав карбонатных тонкомолотых наполнителей представлен в таблице 2.3 и на рисунках 2.15-2.16.

Таблица 2.3 — Фазовый состав образцов карбонатных наполнителей методом рентгеновской дифрактометрии

Наименование минерала		Массовая доля, %	
		15-UR	40-UR
Кальцит	CaCO_3	94,3	94,0
Доломит	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	5,7	6,0

Фазовый состав образца 15-UR представлен кристаллическими фазами кальцита CaCO_3 (94,3 %) и доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (5,7 %). Фазовый состав образца 40-UR представлен кристаллическими фазами кальцита CaCO_3 (94,0 %) и доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (6,0 %).

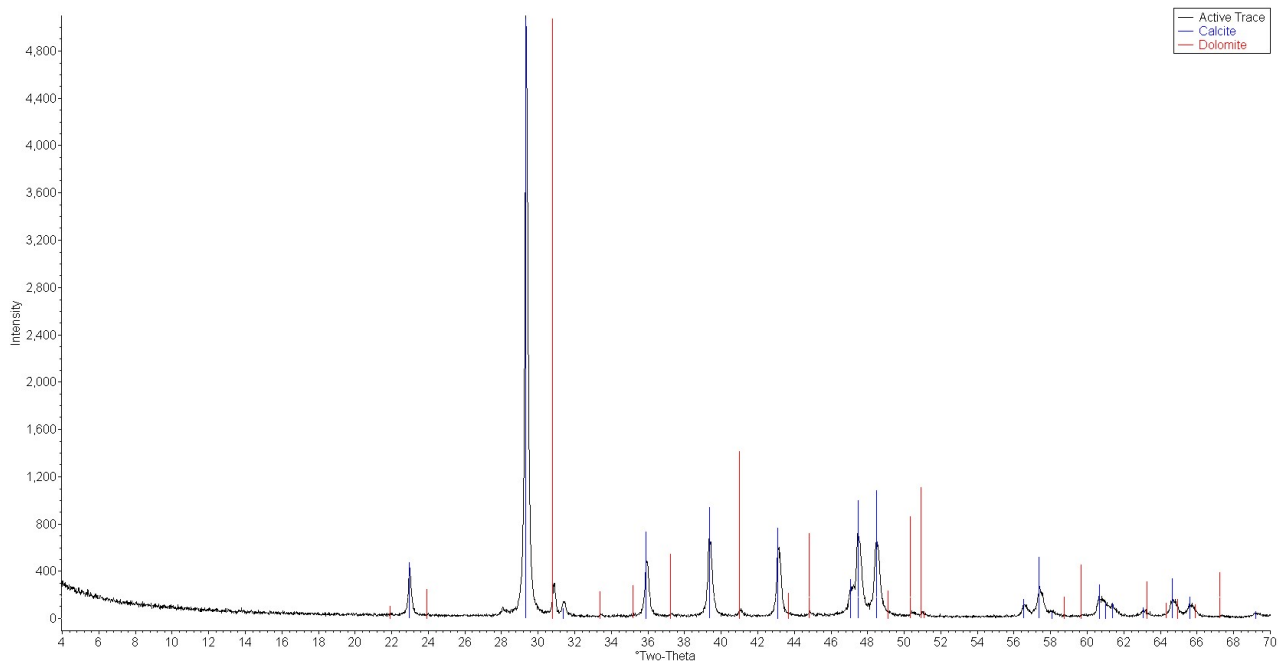


Рисунок 2.15 — Зарегистрированная дифрактограмма образца 15-UR

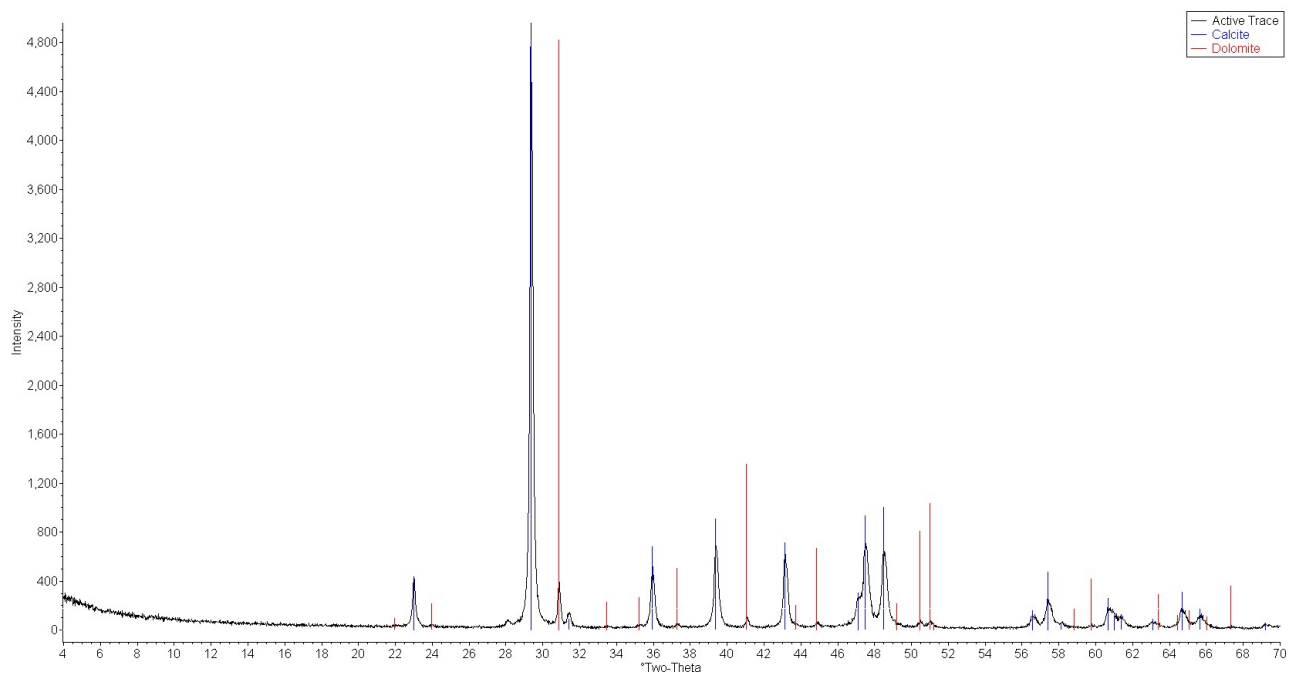


Рисунок 2.16 — Зарегистрированная дифрактограмма образца 40-UR

Результаты гранулометрического анализа методом лазерной дифракции карбонатных тонкомолотых наполнителей представлен в таблице 2.4 и на рисунках 2.17-2.18.

Таблица 2.4 — Гранулометрический состав образцов карбонатных наполнителей методом лазерной дифракции

Объемная доля частиц Q3(d), %	Размер частиц d, мкм	
	15-UR	40-UR
10	1,6	1,9
50	15,7	20,3
90	48,0	72,8
95	58,1	86,8
99	75,7	110,5

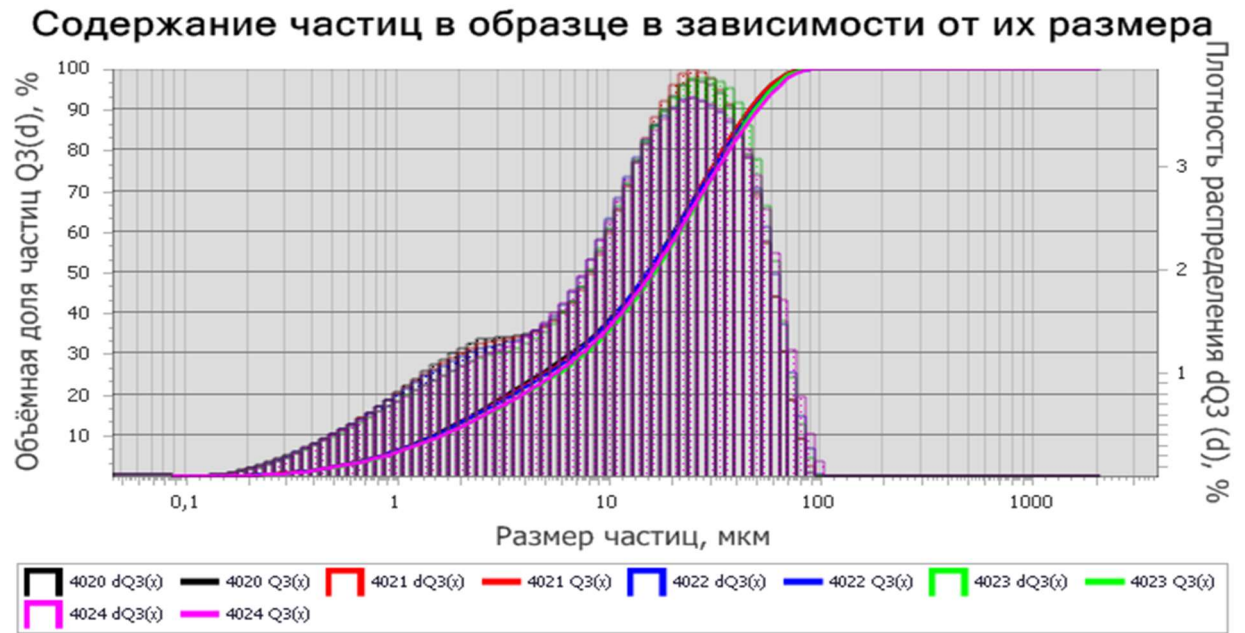


Рисунок 2.17 — Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц образца 15-UR по размерам

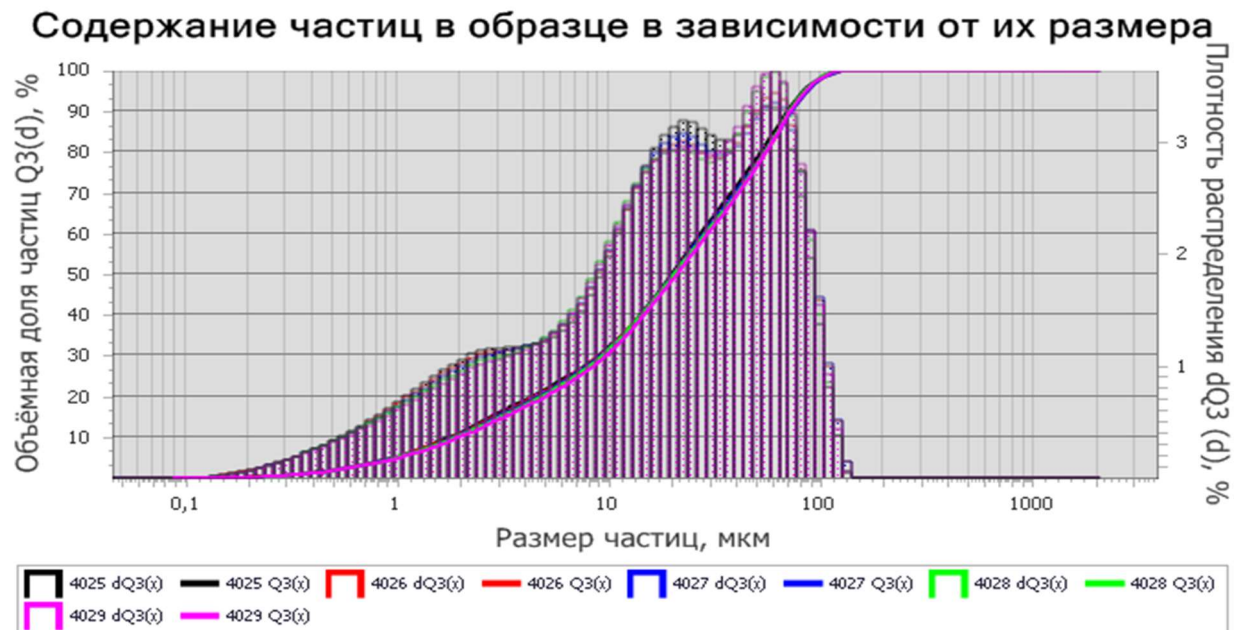


Рисунок 2.18 — Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц образца 40-UR по размерам

Песок. В работе был исследован образец кварцевого песка ПБ-150-1 по ГОСТ 22551-2019, Чулковского месторождения, производства ОАО «Раменский ГОК», г. Раменское, Россия.

Результаты определения гранулометрического состава методом лазерной дифракции образца песка представлен в таблице 2.5 и на рисунке 2.19.

Таблица 2.5 — Гранулометрический состав образца песка ПБ-150-1 методом лазерной дифракции

Объемная доля частиц Q3(d), %	Размер частиц d, мкм
10	23,5
50	214,9
90	336,2
95	374,8
99	673,0

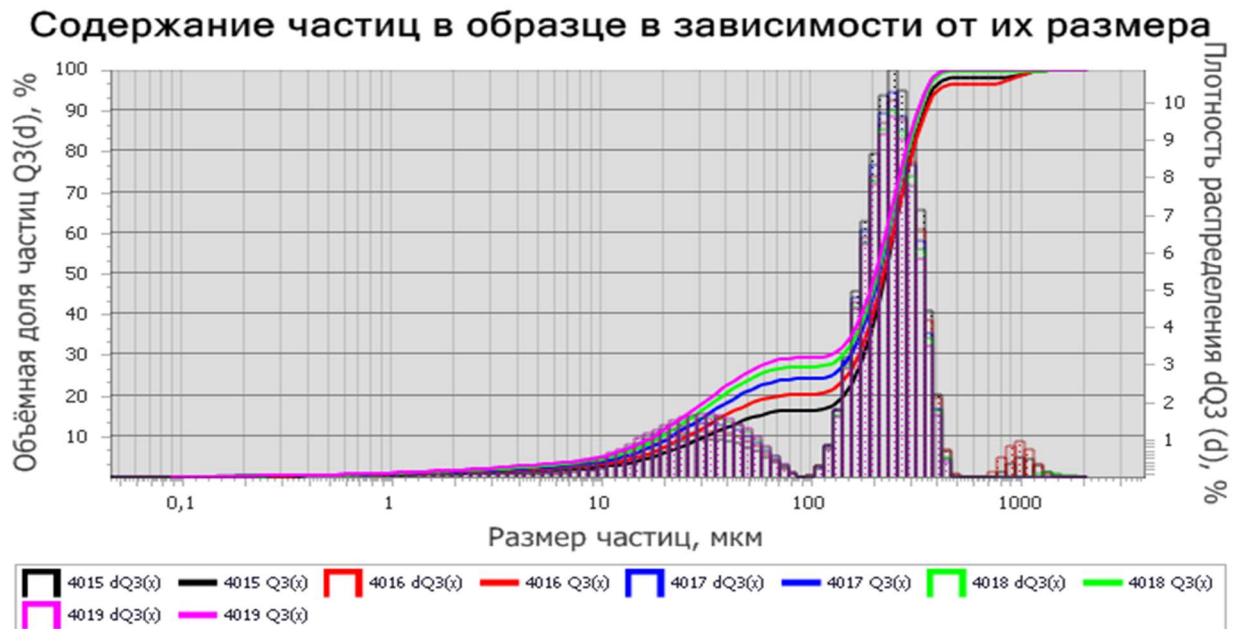


Рисунок 2.19 — Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц образца песка ПБ-150-1 по размерам

На рисунках 2.20-2.21 представлены форма и размеры частиц образца песка ПБ-150-1, полученные с применением растрового электронного микроскопа.

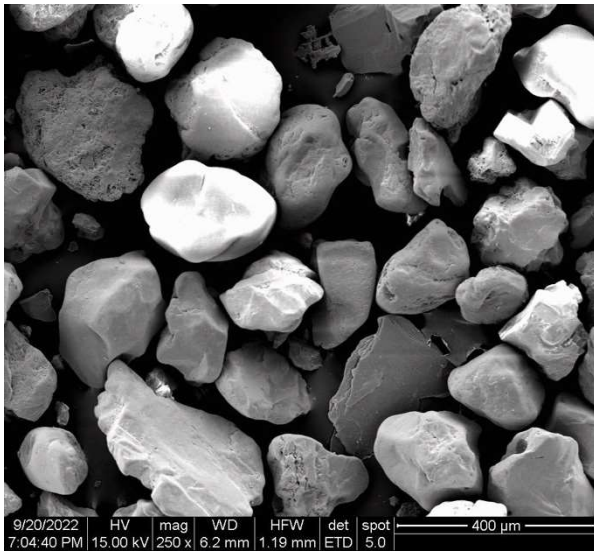


Рисунок 2.20 — Микрофотография образца песка ПБ-150-1, ув. 250 крат

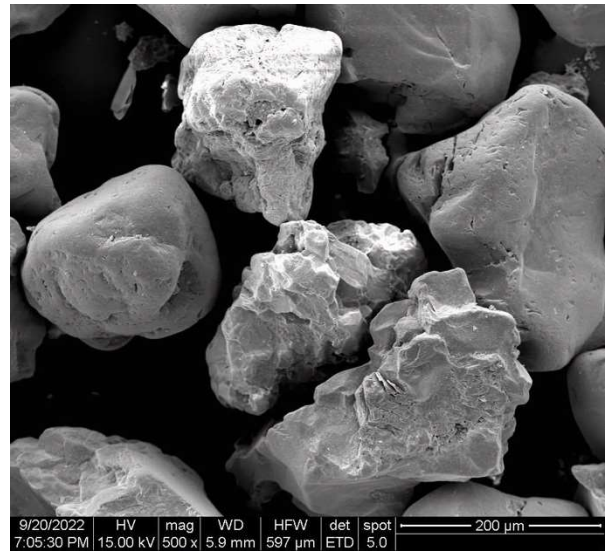


Рисунок 2.21 — Микрофотография образца песка ПБ-150-1, ув. 500 крат

Кварцевая мука. В работе были исследованы образцы кристаллической кварцевой муки Silverbond 4EW и 30EW производства ООО «Раменский ГОК», Еганово, Московская обл.

Фазовый состав образцов кварцевой муки Silverbond 4EW и 30EW представлен 100 % содержанием кварца SiO_2 . Зарегистрированные дифрактограммы показаны на рисунках 2.22-2.23.

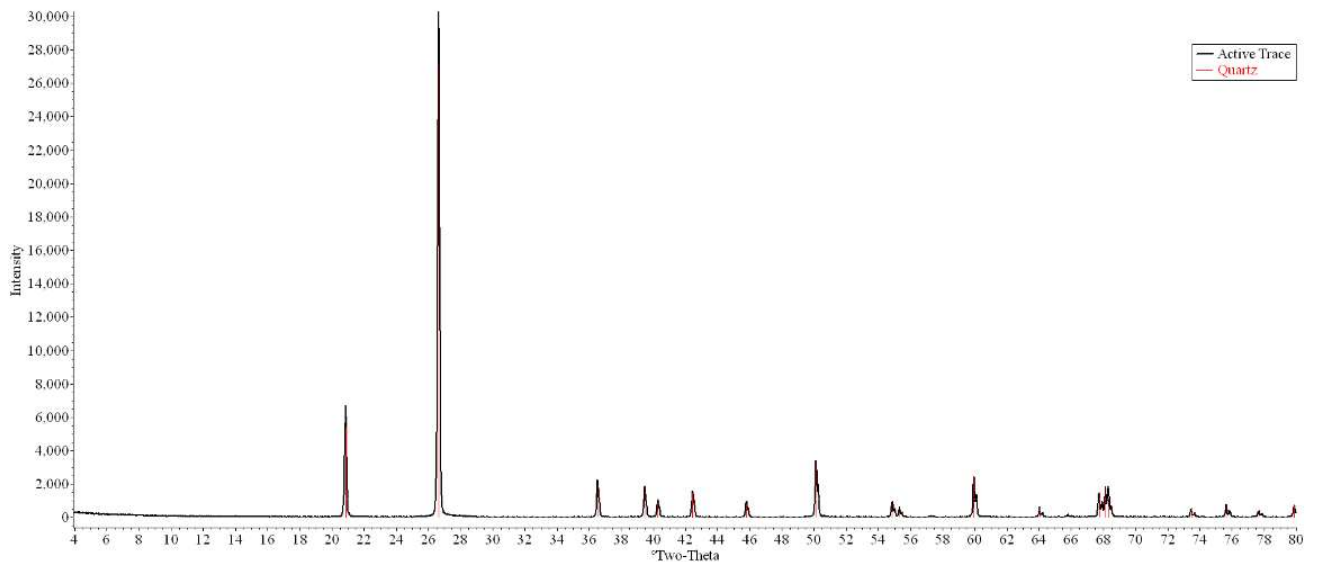


Рисунок 2.22 — Зарегистрированная дифрактограмма образца 4EW

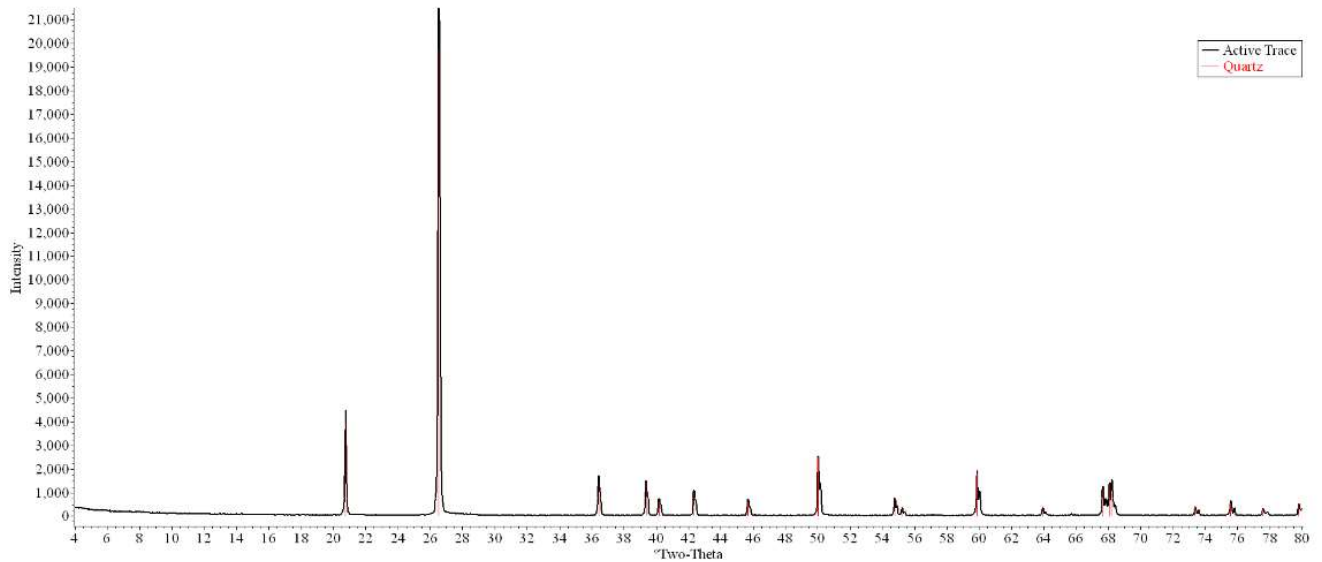


Рисунок 2.23 — Зарегистрированная дифрактограмма образца 30EW

Гранулометрический состав кристаллической кварцевой муки, определенный методом лазерной дифракции, представлен в таблице 2.6 и на рисунках 2.24-2.25.

Таблица 2.6 — Гранулометрический состав образцов кварцевой муки методом лазерной дифракции

Объемная доля частиц Q3(d), %	Размер частиц d, мкм	
	4EW	30EW
10	1,0	2,9
50	6,3	27,5
90	19,7	74,3
95	23,5	86,5
99	30,3	107,7

Содержание частиц в образце в зависимости от их размера

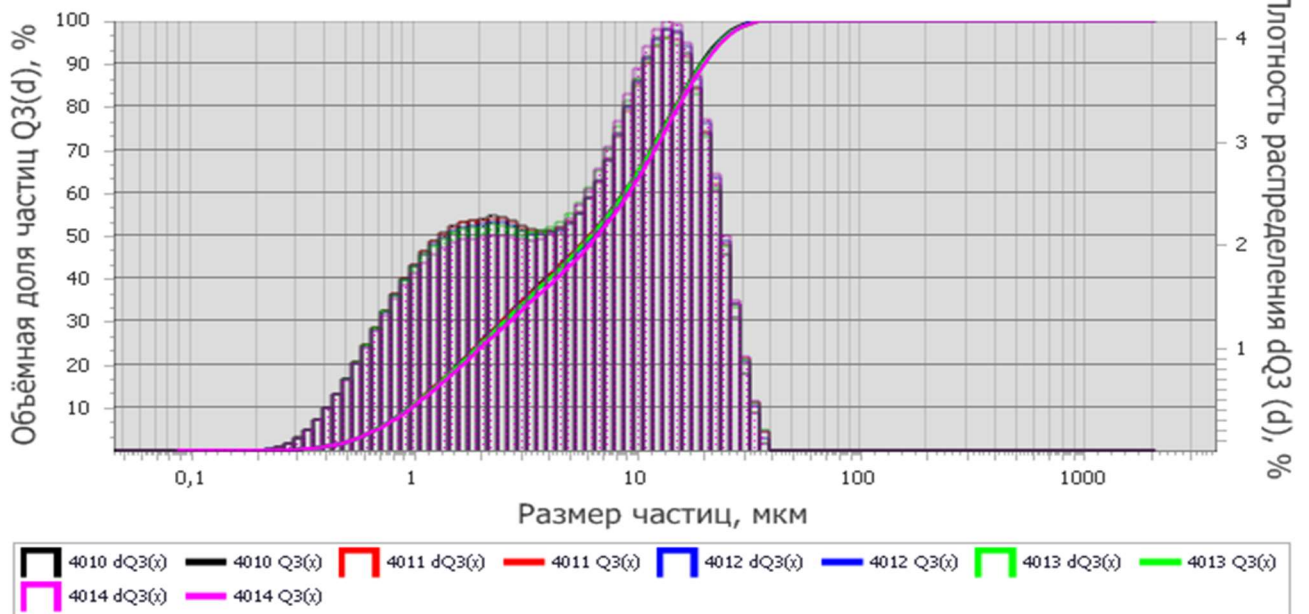


Рисунок 2.24 — Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц образца 4EW по размерам

Содержание частиц в образце в зависимости от их размера

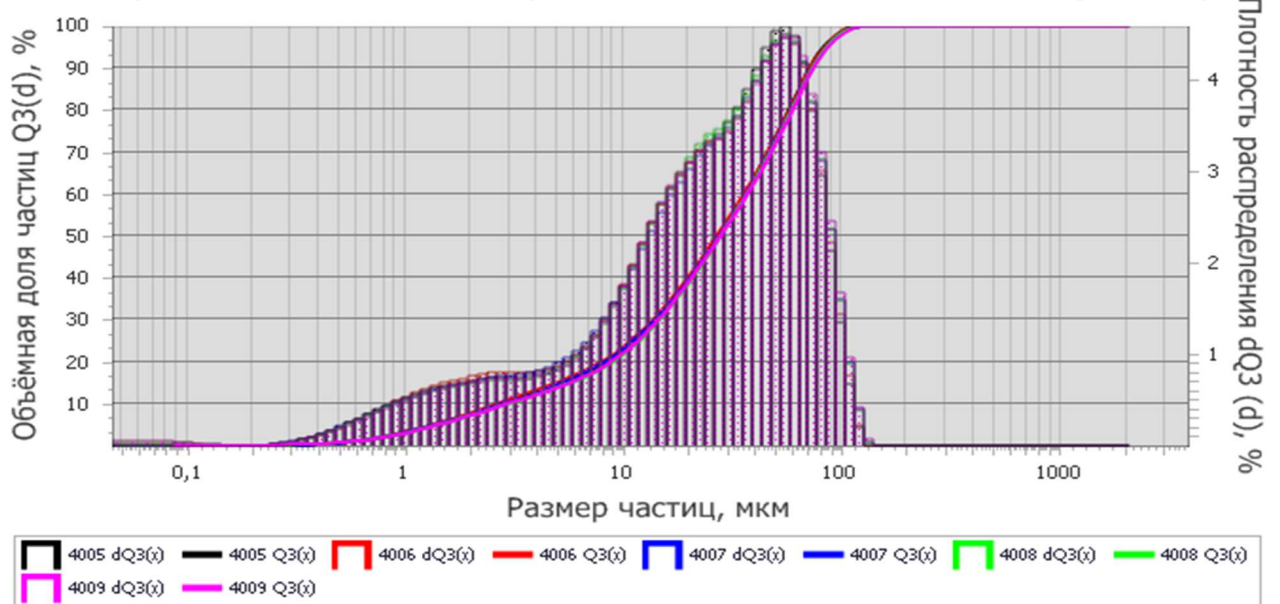


Рисунок 2.25 — Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц образца 30EW по размерам

Минеральный порошок. В работе был исследован образец минерального порошка неактивированного МП-1 по ГОСТ Р 52129-2003, производства ООО «Полотнянозаводское карьероуправление 1», Калужская обл., Россия.

Гранулометрический состав минерального порошка неактивированного МП-1, определенный методом лазерной дифракции, представлен в таблице 2.7 и на рисунке 2.26.

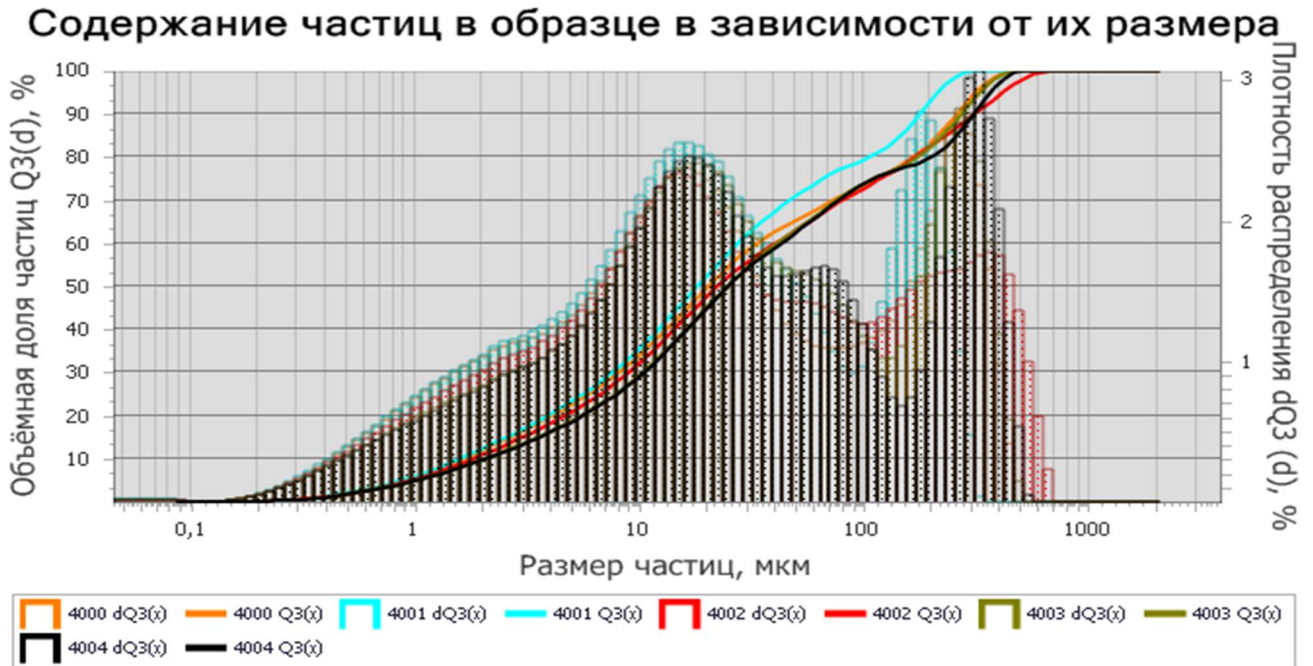


Рисунок 2.26 — Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц МП-1 по размерам

Таблица 2.7 — Гранулометрический состав минерального порошка МП-1 методом лазерной дифракции

Объемная доля частиц $Q_3(d)$, %	Размер частиц d , мкм
10	1,9
50	22,1
90	270,4
95	332,7
99	422,6

Модифицирующие добавки. В работе использовали эфир целлюлозы НРМС 100000 производства SUZHOU MERRID NEW MATERIALS CO., LTD и релдиспергируемый полимерный порошок ELOTEX 60W производства Celanese Switzerland AG.

Основные свойства модифицирующих добавок представлены в таблицах 2.8-2.9.

Таблица 2.8 — Основные свойства эфира целлюлозы

Внешний вид	Порошок белого цвета
Тип основы	Водорастворимая модифицированная гидроксипропилметилцеллюлоза
Растворимость	Растворим в холодной воде
Влажность	≤ 4,0 %
Вязкость при температуре 20 °С, NDJ-1/20 об/мин	100000 мПа·с (1 % водный раствор)
рН	5,0-7,5

Таблица 2.9 — Основные свойства релдиспергируемого полимерного порошка

Внешний вид	Порошок белого цвета
Тип основы	Сополимер винилацетата и этилена
Защитный коллоид	Поливиниловый спирт
Плотность	400-700 г/л
Зольность при 950 °С	9,0-12,0 %
рН (10 % водный раствор)	6,0-9,0
Минимальная температура стеклования	+ 12 °С

Поверхностно-активные добавки. В работе были исследованы образцы ПАВ анионных, неионных, катионных и амфотерных видов. Информация об их маркировках и химических строениях приведена в таблице 2.10.

Таблица 2.10 — Виды поверхностных активных веществ и их строение

Маркировка	Вид ПАВ	Строение, химическое название	Активное вещество, %	pH	Производитель
Ан-1	анионный	Эфир многоосновной карбоновой кислоты	49,5	5,8	Завод Синтанолов, Россия
Ан-2	анионный	Смесь моно- и диэфиров фосфорной кислоты и этоксилатов EO5 спиртов C ₁₂ -C ₁₅ [R-O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₅] ₂ PO ₂ - Na ⁺ и R-O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₅ -PO ₃ -2Na ⁺ (R = C ₁₂ – 19-25 %, C ₁₃ – 28-34 %, C ₁₄ – 27-33 %, C ₁₅ – 15-21 %)	90,9	2,9	Завод Синтанолов, Россия
Ни-3	неионный	C ₉ /C ₁₁ Парет-5 R-(O-CH ₂ -CH ₂) ₅ -OH, где R – алкильный радикал синтетических жирных спиртов, C ₉ – 30-50 %, C ₁₁ – 50-70 %	99,4	7,6	Завод Синтанолов, Россия
Ни-4	неионный	ППГ-15/ПЭГ-5 C ₁₆ -C ₁₇ спирты R-O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₅ -(CH(CH ₃)-CH ₂ -O) ₁₅ H, где R – алкильный радикал синтетических жирных спиртов C ₁₆ -C ₁₇	92,4	3,5	Завод Синтанолов, Россия

Окончание таблицы 2.10 — Виды поверхностных активных веществ и их строение

Маркировка	Вид ПАВ	Строение, химическое название	Активное вещество, %	pH	Производитель
Кат-5	катионный	Метосульфат этоксильированного амина R-N-(CH(CH ₂) ₉ OH) ₂ - CH ₃ SO ₄ ⁻	99,8	7,7	Поставщик - ООО «СЗЛП», Россия
Амф-6	амфотерный	Водный раствор алкиламин карбоксилата моносоли щелочного металла Натрий N-(2- карбоксиэтил)-N-(2- этилгексил)- β- аланинат C ₁₄ H ₂₅ NNa ₂ O ₄	39,5	8,5	Lakeland Laboratories Ltd, Англия

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

Для исследования свойств сырьевых материалов, используемых при разработке клеевых ССС на цементном вяжущем, использовались стандартные методики, представленные в действующих нормативно-технических документах с применением средств измерений, испытательного и вспомогательного оборудования Научно-исследовательского института «Строительных материалов и технологий» (НИИ СМиТ НИУ МГСУ). При этом для оценки характера разрушения клеевых соединений при проведении испытаний по установлению прочности сцепления, впервые использовалась специально разработанная методика фотограмметрии [117].

При анализе и обработке экспериментальных данных, построения зависимостей, использовались стандартные ПО MS Office (Word, Excel, PowerPoint), CorelDraw, Photoshop, среда обработки данных на базе программного обеспечения с открытым исходным кодом Jupyter Notebook (jupyter.org), используемая в Data Science, высокоуровневый язык программирования общего назначения Python v.3.8, программные библиотеки NumPy и Pandas на языке Python для обработки и анализа данных, программная библиотека Matplotlib на языке Python, а также программная библиотека Scikit-learn для прогнозных моделей на базе алгоритмов машинного обучения.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАВ НА АДГЕЗИЮ КЛЕЕВЫХ ССС

3.1 Влияние заряда полярной части ПАВ на технологические и эксплуатационные свойства клеевых ССС

На первом этапе исследования проводили испытания базовой рецептуры клеевой ССС с добавлением различного количества ПАВ, отличающихся между собой зарядом полярной группы, т.е. способностью к диссоциации в водных растворах. Жидкие поверхностно-активные добавки вводили в базовую рецептуру клеевой смеси с водой затворения в количествах 0,5 и 2,5 масс. %. ПАВ с маркировками «Ан-1» и «Ан-2» представляли собой анионные (отрицательно заряженные), «Ни-3» и «Ни-4» - неионные (недиссоциирующие в растворах на ионы), «Кат-5» - катионный ПАВ (положительно заряженный) и «Амф-6» - амфотерный ПАВ (в зависимости от рН обладающий анионактивными или катионактивными свойствами). Водотвердое отношение (В/Т) подбирали для базовой рецептуры по результатам определения подвижности по расплыву конуса $P_{рк} = (150 \pm 5)$ мм. В/Т оставалось неизменным для всех исследуемых составов и составляло 0,19. Количество воды, необходимое для затворения исследуемых составов с добавками ПАВ, пересчитывали, исходя из расчета содержания активного вещества в жидкой поверхностно-активной добавке.

Базовая рецептура клеевой смеси включала в себя портландцемент в количестве 35,0 %, кварцевый песок ПБ-150 в количестве 59,8 %, наполнитель - минеральный порошок МП-1 в количестве 5,0 % и эфир целлюлозы в количестве 0,2 % (табл. 3.1). Сухую часть отвешивали на весах с точностью до 0,001 г., затем все тщательно перемешивали так, чтобы смесь приобрела гомогенное состояние. В первую очередь, оценивали технологические свойства клеевых смесей.

Таблица 3.1 — Базовая рецептура и исследуемые составы клеевых растворов и их технологические свойства

Маркировка состава	база	0,5 %	2,5 %	0,5 %	2,5 %	0,5 %	2,5 %	0,5 %	2,5 %	0,5 %	2,5 %	0,5 %	2,5 %
		Ан-1	Ан-1	Ан-2	Ан-2	Ни-3	Ни-3	Ни-4	Ни-4	Кат-5	Кат-5	Амф-6	Амф-6
Компонент	Расход на 1 кг ССС												
Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, г	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350
Кварцевый песок ПБ-150-1, г	598	598	598	598	598	598	598	598	598	598	598	598	598
Минеральный порошок МП-1, г	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Эфир целлюлозы НРМС 100000, г	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
РПП 60W, г	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ПАВ, г	-	0,95	4,75	0,95	4,75	0,95	4,75	0,95	4,75	0,95	4,75	0,95	4,75
Количество воды затворения, г	190	189,52	187,60	189,91	189,57	189,99	189,97	189,93	189,64	190,00	189,99	189,43	187,13
ВТ	0,19												
Характеристика	Значение												
Качество смешивания и смачивания	легко смешивается - умеренно смачивается	легко смешивается - быстро смачивается	легко смешивается - быстро смачивается	плохо смешивается - плохо смачивается	умеренно смешивается - умеренно смачивается	плохо смешивается - плохо смачивается	легко смешивается - умеренно смачивается						
Консистенция во время работы	стабильная	стабильная кремовая	рыхлая, высокое воздухо-вовлечение	рыхлая, высокое воздухо-вовлечение	рыхлая, высокое воздухо-вовлечение	рыхлая, высокое воздухо-вовлечение	не держит форму, высокое воздухо-вовлечение	стабильная кремовая					
Технологичность	средняя липкость, умеренное нанесение	средняя липкость, комфортное нанесение	средняя липкость, умеренное нанесение	«кинетический песок», невозможное нанесение	средняя липкость, среднее нанесение	«кинетический песок», сложное нанесение	хорошая липкость, хорошее нанесение						

По результатам оценок качества смешивания и смачивания ССС при затворении водой, консистенции во время работы, а также липкости и удобоносимости (заглаживания зубчатым шпателем) клеевых смесей, представленных в таблице 3.1, отмечается, что у составов с ПАВ «Ан-2», «Ни-3», «Ни-4» и «Кат-5» были отмечены отрицательные качества: в случае применения «Ни-3» и «Кат-5» при смешивании и во время работы (рыхлая консистенция, невозможность нанесения), в случае применения «Ан-2» и «Ни-4» – при определении консистенции во время работы (рыхлая консистенция, высокое воздухововлечение). На рисунке 3.1 представлены фотографии борозд клеевых растворов с добавками анионных, неионных и катионных ПАВ, заглаженные зубчатым шпателем при нанесении на бетонное основание.

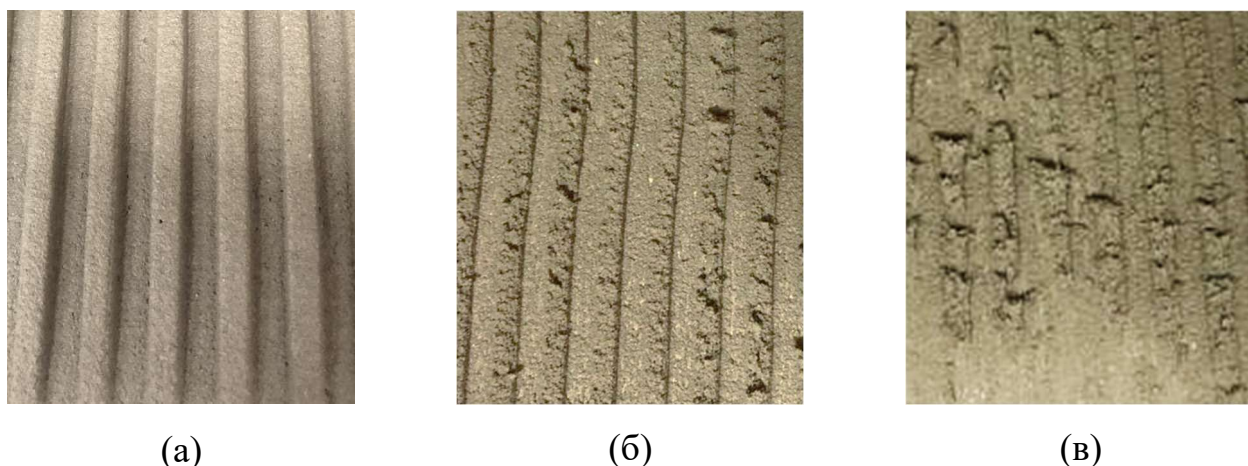


Рисунок 3.1 — Внешний вид борозд клеевых растворов с добавлением 0,5 % ПАВ: (а) «Ан-1», (б) «Ни-3», (в) «Кат-5»

Стоит отметить, что внешний вид борозд сильно варьируется: у состава с добавлением анионного ПАВ «Ан-1» (рис. 3.1 а) борозды непрерывные и ровные, у состава с добавлением неионного ПАВ «Ни-3» (рис. 3.1 б) - прерывистые и пористые, а у состава с добавлением катионного ПАВ «Кат-5» (рис. 3.1 в) - неоднородные и рыхлые.

Для оценки влияния на адгезию после выдерживания в воздушно-сухих условиях заряда полярной части ПАВ, а также его содержания в составе базовой рецептуры клеевой смеси, жидкие поверхностно-активные добавки вводили в воду затворения в количествах 0,5 %, 1,5 %, 2,5 % и 5,0 %. На рисунке 3.2

представлена зависимость адгезии после выдерживания в воздушно-сухих условиях клеевых смесей от знака заряда полярной части ПАВ и его количества.

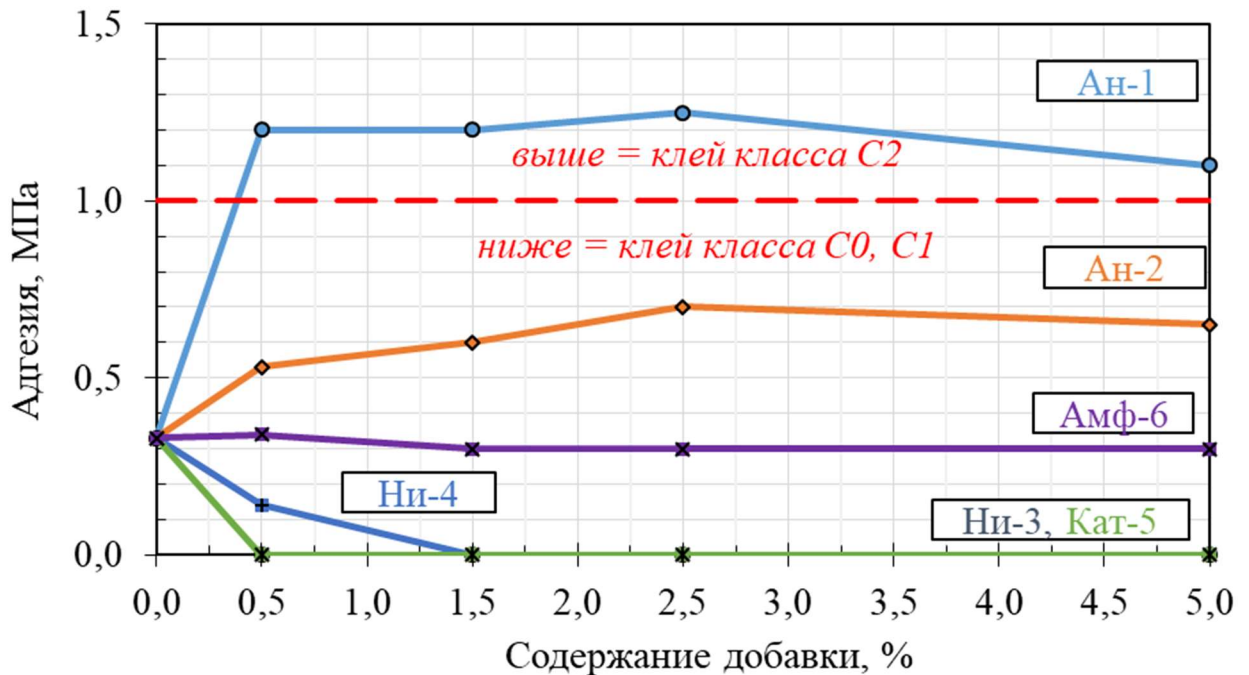


Рисунок 3.2 — Зависимость адгезии клеевых растворов от знака заряда полярной части ПАВ и его количества

Из представленной на рисунке 3.2 зависимости следует, что:

- введение анионных ПАВ «Ан-1» и «Ан-2» в минимальной дозировке 0,5 % повышает адгезию после выдерживания в воздушно-сухих условиях в 4,0 и 1,6 раз соответственно; при повышении количества данных добавок в воде затворения до 5 % прочность сцепления практически не изменилась;
- введение неионных и катионного ПАВ приводит к критическому снижению прочности сцепления между клеевым раствором и керамической плиткой и полному отсутствию адгезии, что ограничивает их применение в качестве добавок, повышающих адгезию;
- добавка амфотерного ПАВ значительным образом не повлияла на величину адгезии, однако, с повышением ее количества в составе раствора, отмечалось незначительное снижение прочности сцепления.

На основании полученных результатов для дальнейших исследований свойств клеевых смесей с добавками ПАВ в качестве оптимальных дозировок поверхностно-активных добавок были приняты 0,5 и 2,5 %. Основные свойства

клеевых смесей исследовали по результатам определения кажущейся вязкости по вискозиметру Брукфильда при скорости вращения шпинделя RV7 5 об/мин и температуре $(23,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ по ГОСТ 25271, подвижности по расплыву конуса по ГОСТ 310.4, способности к смачиванию и площади поверхности смоченной раствором смеси в % от общей площади пластины через 0, 10, 20 и 30 минут по Приложению Б ГОСТ Р 56387, прочности сцепления (адгезии) после выдерживания в воздушно-сухих условиях через 28 суток по Приложению В ГОСТ Р 56387 (табл. 3.2). Характер разрушения испытанных образцов при определении прочности клеевого соединения оценивали согласно п. В.5 ГОСТ Р 56387. Преобладающие характеры разрушения схематично представлены на рисунках 3.3-3.4, где: 1 - металлический штамп, 2 - керамическая плитка, 3 - клеевой раствор, 4 - бетонное основание.

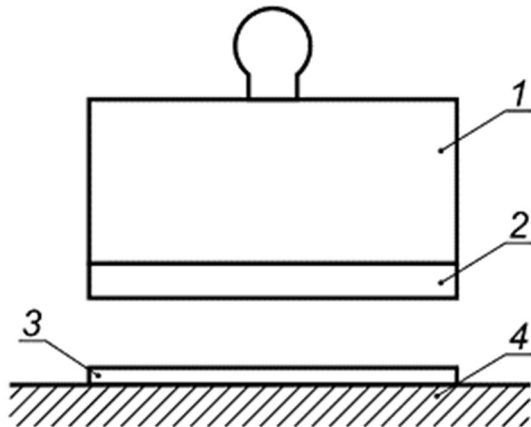


Рисунок 3.3 — Адгезионное разрушение (AF-T) на границе между поверхностью керамической плитки (2) и клеевым раствором (3)

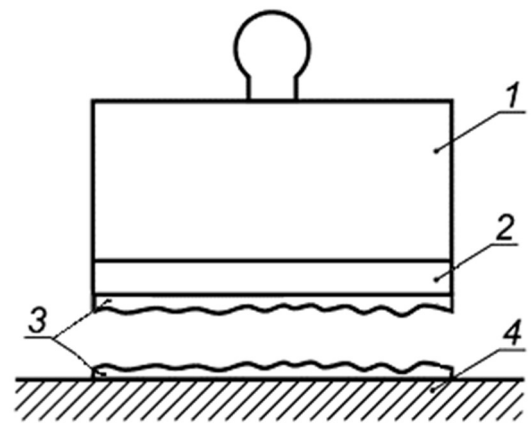


Рисунок 3.4 — Когезионное разрушение (CF/A) внутри слоя клеевого раствора (3)

На рисунках 3.5-3.8 представлены зависимости основных свойств клеевых растворов от содержания ПАВ с разными зарядами полярных частей. Результаты расчета эффективности добавок представлены на рисунке 3.7.

Таблица 3.2 — Основные свойства базовой рецептуры и исследуемых составов клеевых смесей с ПАВ

№	Определяемый показатель	Ед. изм.	база	0,5 % Ан-1	2,5 % Ан-1	0,5 % Ан-2	2,5 % Ан-2	0,5 % Ни-3	2,5 % Ни-3	0,5 % Ни-4	2,5 % Ни-4	0,5 % Кат-5	2,5 % Кат-5	0,5 % Амф-6	2,5 % Амф-6	
1	Кажущаяся вязкость по вискозиметру Брукфильда (RV/7/5) при $t = (23,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$	Па·с	313	226	203	271	265	229	236	385	381	387	405	348	356	
2	Подвижность по расплыву конуса	мм	146	148	152	156	158	144	135	145	147	147	145	143	145	
3	Способность к смачиванию	мин	10	20	20	10	10	0	0	0	0	0	0	10	10	
4	Площадь поверхности смоченной растворной смесью в % от общей площади пластины через	0 мин	%	70	95	100	95	95	45	30	60	50	75	70	85	85
		10 мин		50	65	70	55	70	25	10	35	20	45	30	55	60
		20 мин		20	50	60	15	30	0	0	10	0	10	5	35	40
		30 мин		0	20	35	0	5	0	0	0	0	5	0	10	15
5	Прочность сцепления (адгезия) после выдерживания в воздушно-сухих условиях	МПа	0,3	1,2	1,3	0,5	0,7	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	
	Характер разрушения		CF/A; AF-T	CF/A; AF-T	CF/A; AF-T	CF/A; AF-T	CF/A; AF-T	AF-T	AF-T	AF-T	AF-T	AF-T	AF-T	CF/A; AF-T	CF/A; AF-T	

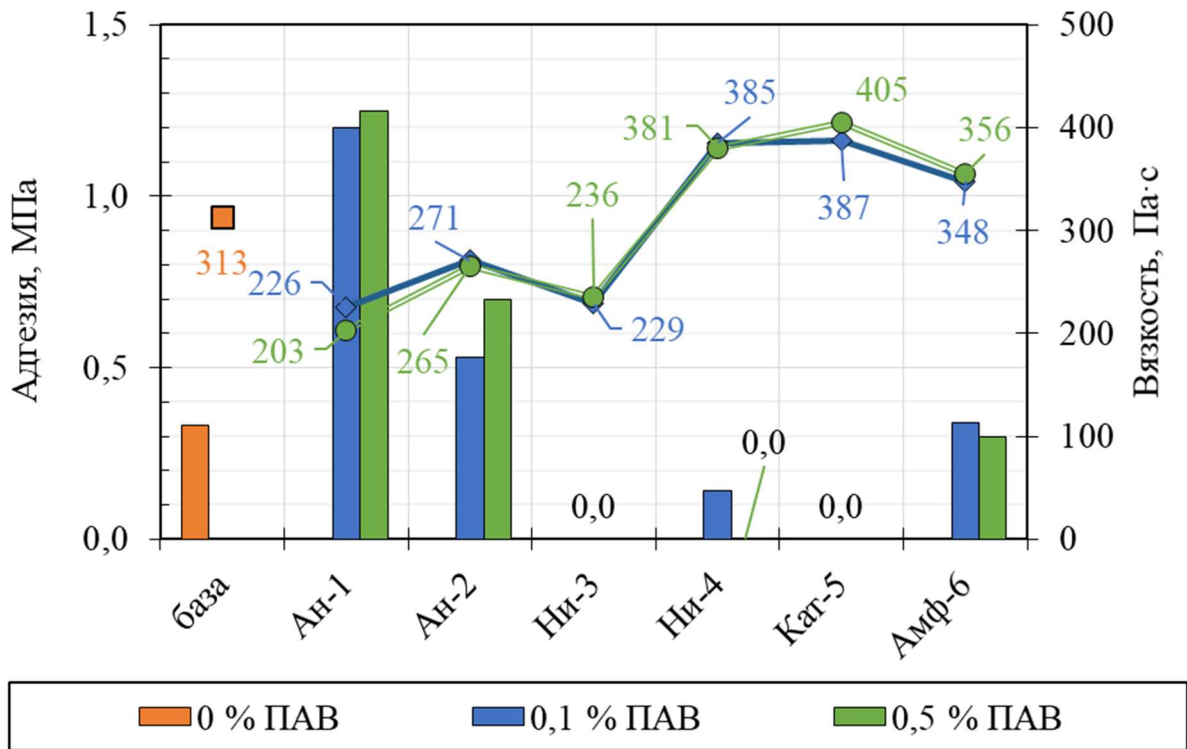


Рисунок 3.5 — Зависимость вязкости и адгезии клеевых растворов от содержания ПАВ с разными зарядами полярных частей

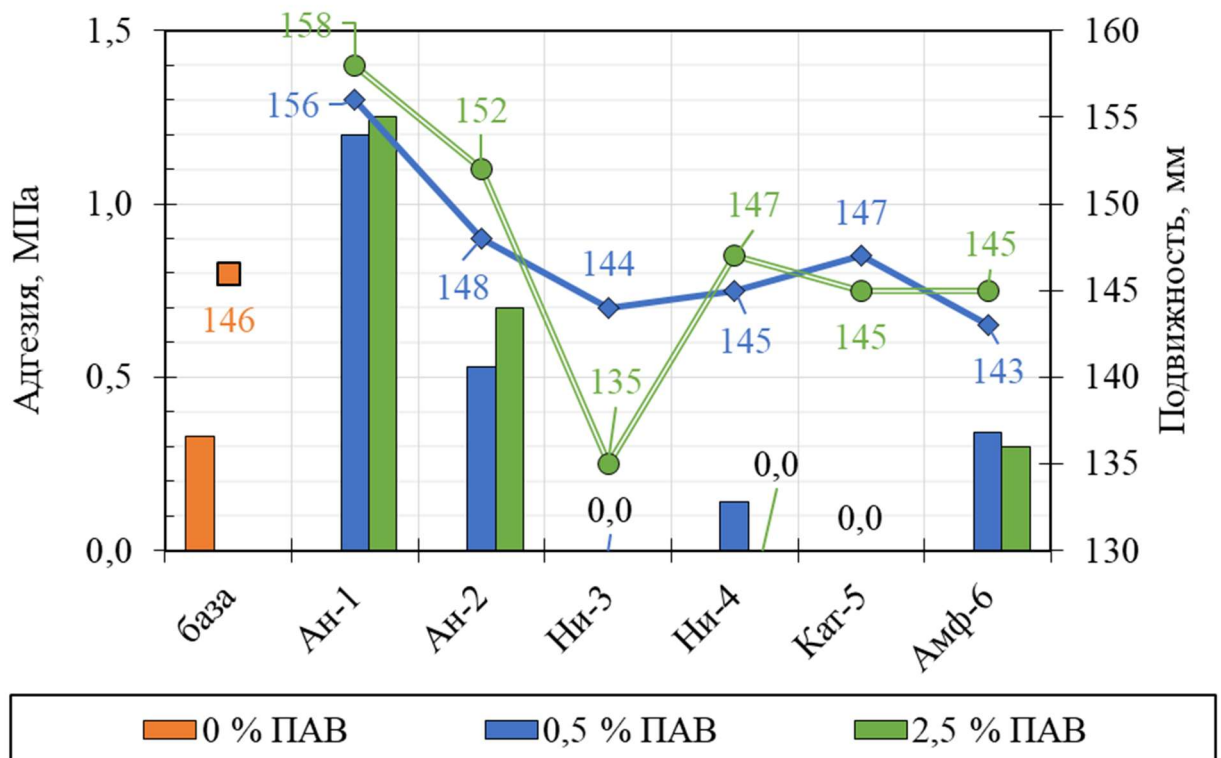


Рисунок 3.6 — Зависимость подвижности и адгезии клеевых растворов от содержания ПАВ с разными зарядами полярных частей

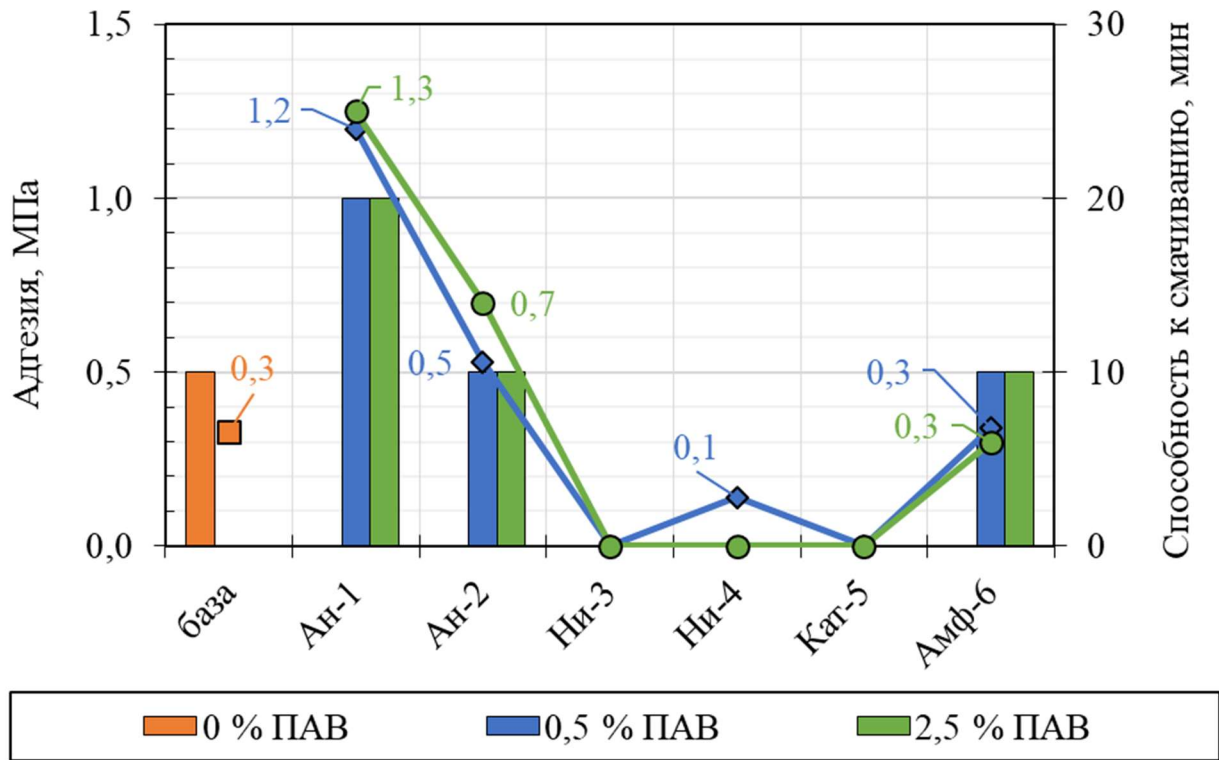


Рисунок 3.7 — Зависимость способности к смачиванию и адгезии клеевых растворов от содержания ПАВ с разными зарядами полярных частей

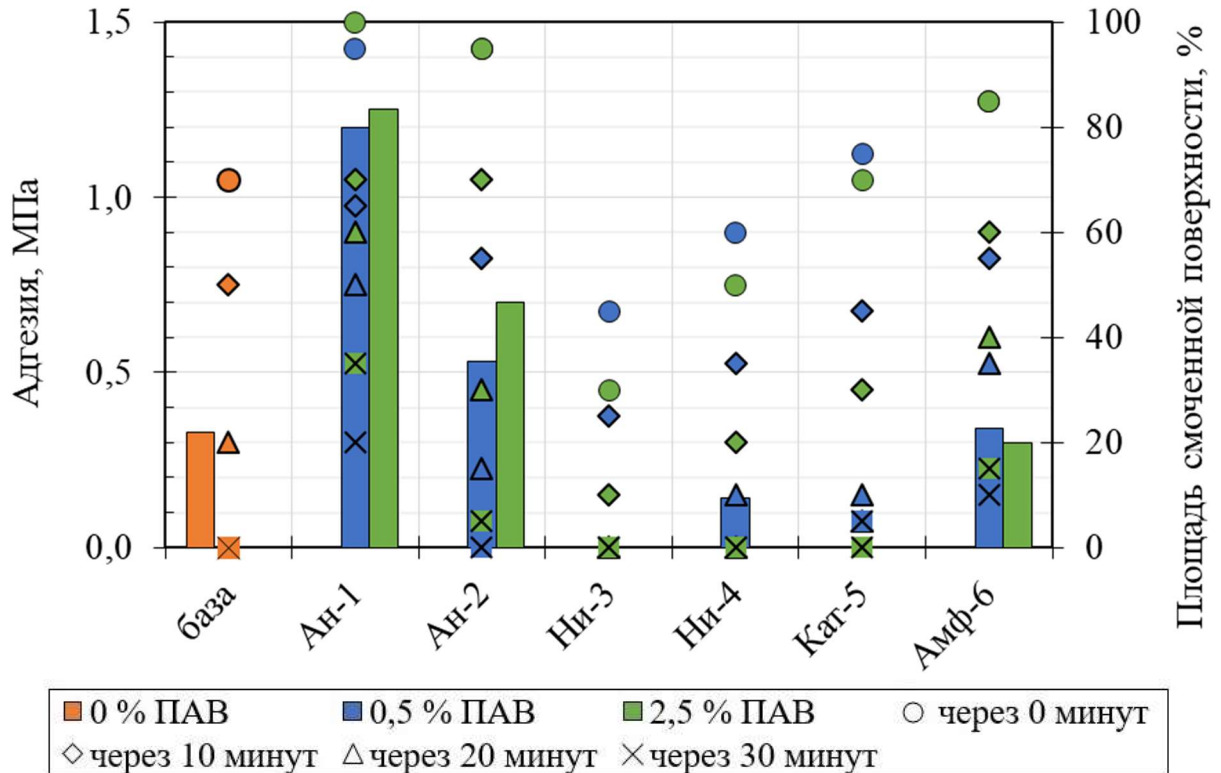


Рисунок 3.8 — Зависимость площади смоченной поверхности и адгезии клеевых растворов от содержания ПАВ с разными зарядами полярных частей

Для количественной оценки возможности применения исследуемых ПАВ в качестве добавок, повышающих адгезию, рассчитывали эффективность, η , в %, по результатам определения адгезии после выдерживания в воздушно-сухих условиях согласно формуле (3.1):

$$\eta = \frac{R_k - R_i}{R_k} \cdot 100 \quad (3.1)$$

где R_k – прочность сцепления (адгезия) базового состава клеевой смеси без добавок;

R_i – прочность сцепления (адгезия) исследуемого состава клеевой смеси с добавкой ПАВ.

В случае, если $R_k \geq R_i$, результат принимали равным 0.

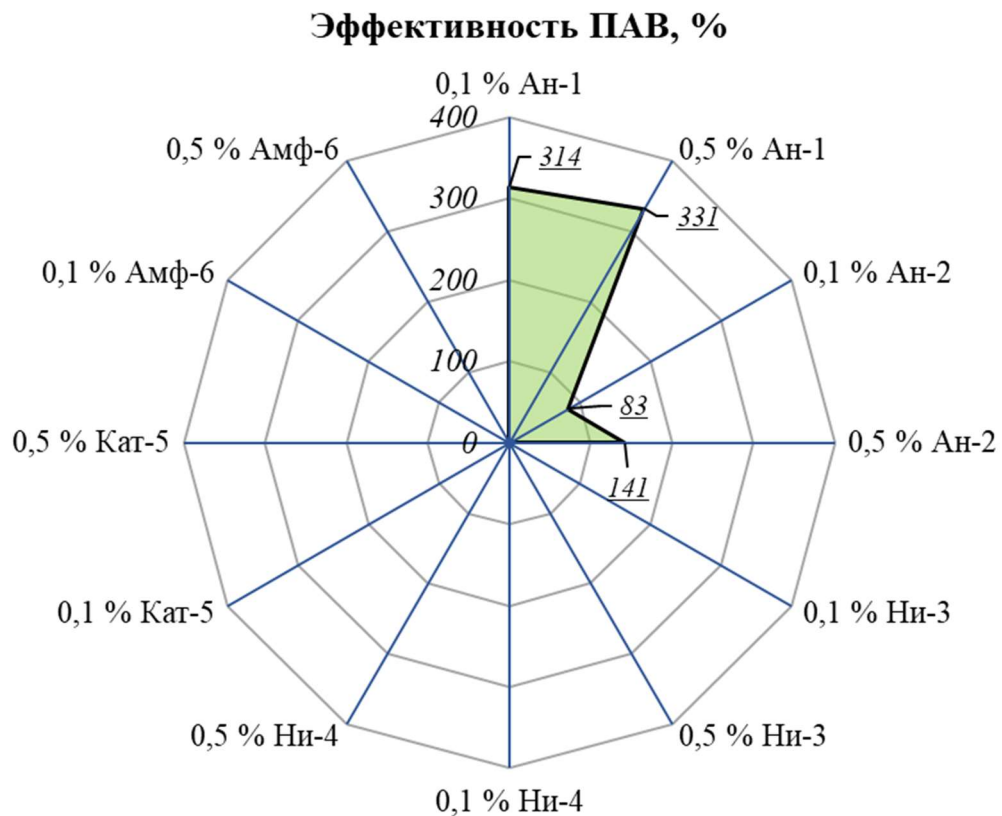


Рисунок 3.9 — Эффективность ПАВ с разными зарядами полярных частей в составе клеевых растворов

Анализ зависимостей, представленных на рисунках 3.5 – 3.9, показал:

- неионные, катионный и амфотерный ПАВ повышают вязкость клеевых растворов, за исключением ПАВ «Ни-3», с увеличением дозировки которого наблюдается снижение вязкости с 313 Па·с (у базового состава) до 229 и 236 Па·с

(у составов с дозировками 0,5 % и 2,5 % соответственно); анионные ПАВ снижают вязкость раствора в среднем на 13-35 %;

- для клеевых составов с анионными добавками отмечается влияние вязкости раствора на адгезионную прочность: чем ниже вязкость, тем выше адгезия; не смотря на эффективное снижение вязкости неионный ПАВ «Ни-3» не повышает адгезию;

- 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, за исключением неионного ПАВ «Ни-3», при добавлении которого в количестве 2,5 % наблюдается значительное снижение подвижности до 135 мм; анионное ПАВ «Ан-1» эффективнее всего пластифицирует цементный раствор, и подвижность смеси повышается в среднем на 7 %;

- неионные и катионный ПАВ в дозировках 0,5 % и 2,5 % снижают способность к смачиванию клеевого раствора до 0 мин; амфотерный ПАВ и анионный ПАВ «Ан-2» в дозировках до 2,5 % влияния на данный показатель не оказывают; анионный ПАВ «Ан-1» в дозировках 0,5 % и 2,5 % повышает способность к смачиванию клеевого раствора до 20 мин (в сравнении с базовым составом клеевой смеси этот параметр соответствует 10 мин);

- неионные и катионный ПАВ сразу же сильно снижают площадь поверхности смоченной растворной смесью; данная тенденция наблюдается и через 10-30 мин; увеличение их дозировок в рецептуре клеевой смеси до 2,5 % приводит к еще большему снижению площади смоченной поверхности; введение амфотерного ПАВ незначительно повышает площадь смоченной поверхности растворной смесью через 0-30 мин;

- анионные ПАВ повышают площадь смоченной поверхности через 0-30 мин: ПАВ «Ан-1» показал значительно лучший результат и в дозировке 0,5 % увеличивал площадь смачивания на 36 %, 30 % и 150 % через 0, 10 и 20 мин соответственно, в дозировке 2,5 % на 43 %, 40 % и 200 %; через 30 мин этот показатель для клеевой смеси с «Ан-1» составил 20 % и 35 % для дозировок 0,5 и 2,5 % соответственно (у базового состава смачивание через 30 мин

отсутствовало); ПАВ «Ан-2» в дозировке 0,5 % повышал площадь на 36 %, 10 % и 25 % через 0, 10 и 20 минут соответственно, в дозировке 2,5 % на 36 %, 40 % и 50 %; через 30 мин этот показатель для клеевой смеси с «Ан-2» составил 0 % и 5 % для дозировок 0,5 и 2,5 % соответственно;

- 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, увеличивалась адгезионная прочность;

- только анионные ПАВ «Ан-1» и «Ан-2» показали эффективность среди различных типов поверхностно-активных добавок; эффективность от их применения в клеевых растворах в дозировке 2,5 % составила 331 % и 141 % соответственно; добавка «Ан-1» также была эффективна и в меньшей дозировке: при ее содержании в количестве 0,5 % эффективность составила порядка 314 %.

Таким образом, результаты исследований основных технологических и эксплуатационных свойств клеевых смесей с добавлением ПАВ показали, что наиболее перспективными добавками в части повышения адгезионной прочности клеевых растворов являются ПАВ с отрицательно заряженным анионом. Эффективность их применения определяется путем подбора их оптимальной дозировки в смеси. Разработанный клеевой состав должен обладать оптимальным соотношением между вязкостью и продолжительностью схватывания, чтобы обеспечить полное заполнение пор субстрата (смачивание + механическое закрепление).

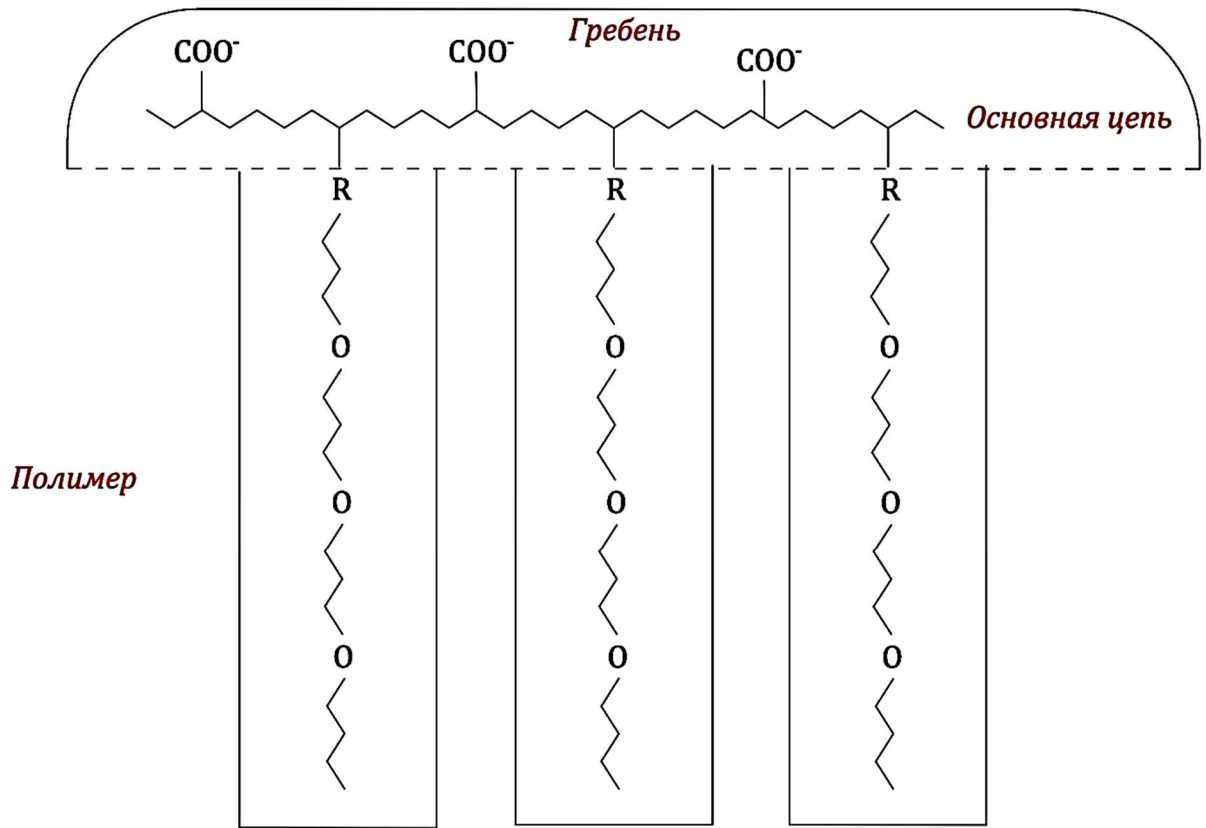
3.2 Влияние полярных и функциональных групп анионных ПАВ на механизм формирования структуры адгезионного контакта керамической плитки и клеевого раствора

Для исследования механизма формирования структуры адгезионного контакта керамической плитки и клеевого раствора, содержащего анионное ПАВ,

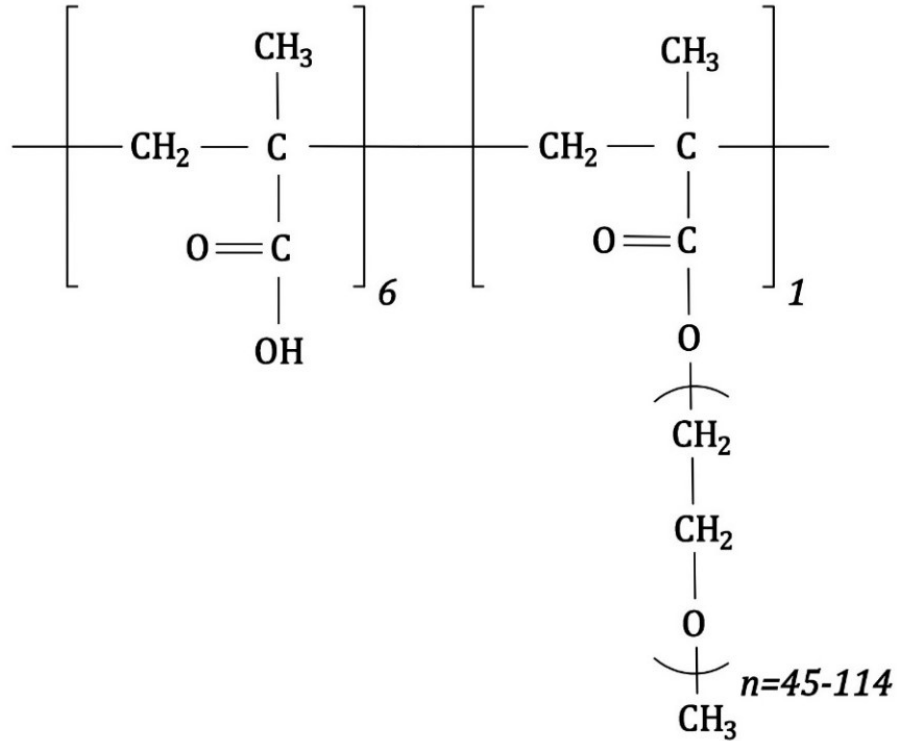
на данном этапе проводилось изучение электро-поверхностных явлений протекающих процессов твердения клеевой смеси.

В исследовании использовали два разных по химической структуре анионных ПАВ: «Ан-1», представляющее собой водорастворимый эфир многоосновной карбоновой кислоты, полученный методом радикальной полимеризации в водном растворе метакриловой кислоты и метоксиполиэтиленгликолевого эфира метакриловой кислоты, а также ПАВ «Ан-2», представляющее собой смесь моно- и диэфиров фосфорной кислоты и этоксилированных жирных спиртов C_{12-15} при следующем соотношении: C_{12} – 19-25 %, C_{13} – 28-34 %, C_{14} – 27-33 %, C_{15} – 15-21 %, полученное по реакции взаимодействия спиртов с пятиокисью фосфора P_2O_5 .

Исследуемые добавки диссоциировали в воде с образованием поверхностно-активного аниона и отличались тем, что «Ан-1» представлял собой гребнеобразный сополимер (рис. 3.10 а), состоящий из основной цепи с карбоксильными отрицательно заряженными группами и метоксиполиэтиленгликольными боковыми цепями (рис. 3.10 б), а «Ан-2» - ПАВ дифильного строения (рис. 3.11 а) с водорастворимой (гидрофильной) частью, представленной фосфатной группой, и нерастворимым (гидрофобным) концом, представленным многоатомными спиртами $C_{12}-C_{15}$ (рис. 3.11 б).



(a)



(б)

Рисунок 3.10 — Строение ПАВ «Ан-1»: (а) - общий вид, (б) - химическая структура

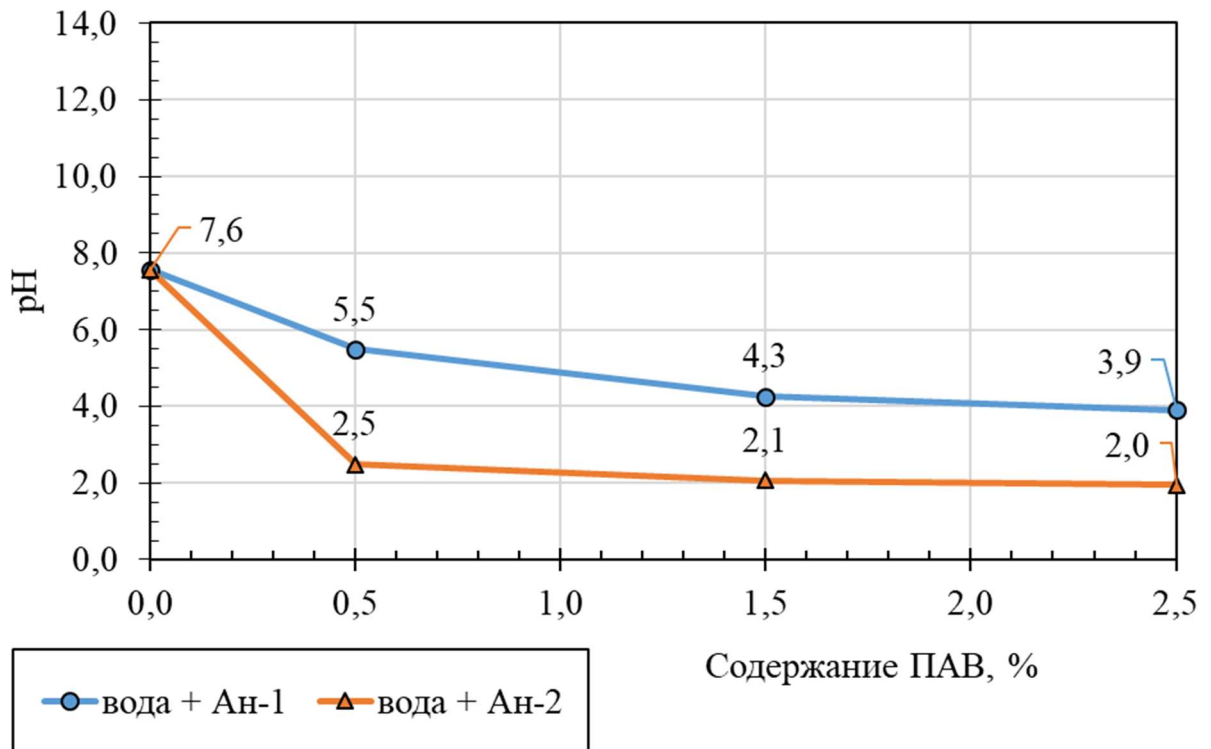


Рисунок 3.12 — Водородный показатель воды затворения в присутствии ЭЦ с различным содержанием ПАВ «Ан-1» и «Ан-2»

Характерным признаком процесса твердения цемента является то, что в воде, присутствующей в капиллярах и порах цементного камня, находятся в растворенном виде различные вещества, основными из которых являются гидраты окисей кальция, натрия, калия и др. в связи с чем наблюдается высокая щелочность среды. По мнению авторов, [118-119] нарушение равновесия в образующейся системе, особенно изменение величины pH, может негативно отразиться на образующейся цементной структуре и показателях прочности.

Так как процесс гидратации цемента представляет собой сложную химическую реакцию, на протекание которой могут оказывать влияние различные факторы, в том числе свойства воды затворения [120], было принято решение для исследования электро-поверхностных явлений проводить ряд экспериментов в жидкости, моделирующей pH среды твердения цемента или цементно-поровом растворе (ЦПР).

ЦПР получали путем приготовления цементной пасты с В/Ц=0,54 в лабораторном смесителе с перемешиванием в течение 5 минут и дальнейшем фильтровании в вакууме на воронке Бюхнера в течении 10 минут.

На рисунке 3.13 приведены результаты определения водородного показателя ЦПР в присутствии 1,1 % ЭЦ и различных концентраций исследуемых анионных ПАВ «Ан-1» и «Ан-2». Результаты испытаний показывают, что при введении обеих добавок в ЦПР рН среды гидратации цемента снижается. Более сильное влияние на снижение рН оказывает добавка «Ан-2», при повышении концентрации которой свыше 1,5 % изменение водородного показателя воды становится не существенным и варьируется в пределах от 2,3 до 2,1. При дозировке добавки «Ан-1» около 1,2 % среда гидратации цемента нейтральна (рН = 7).

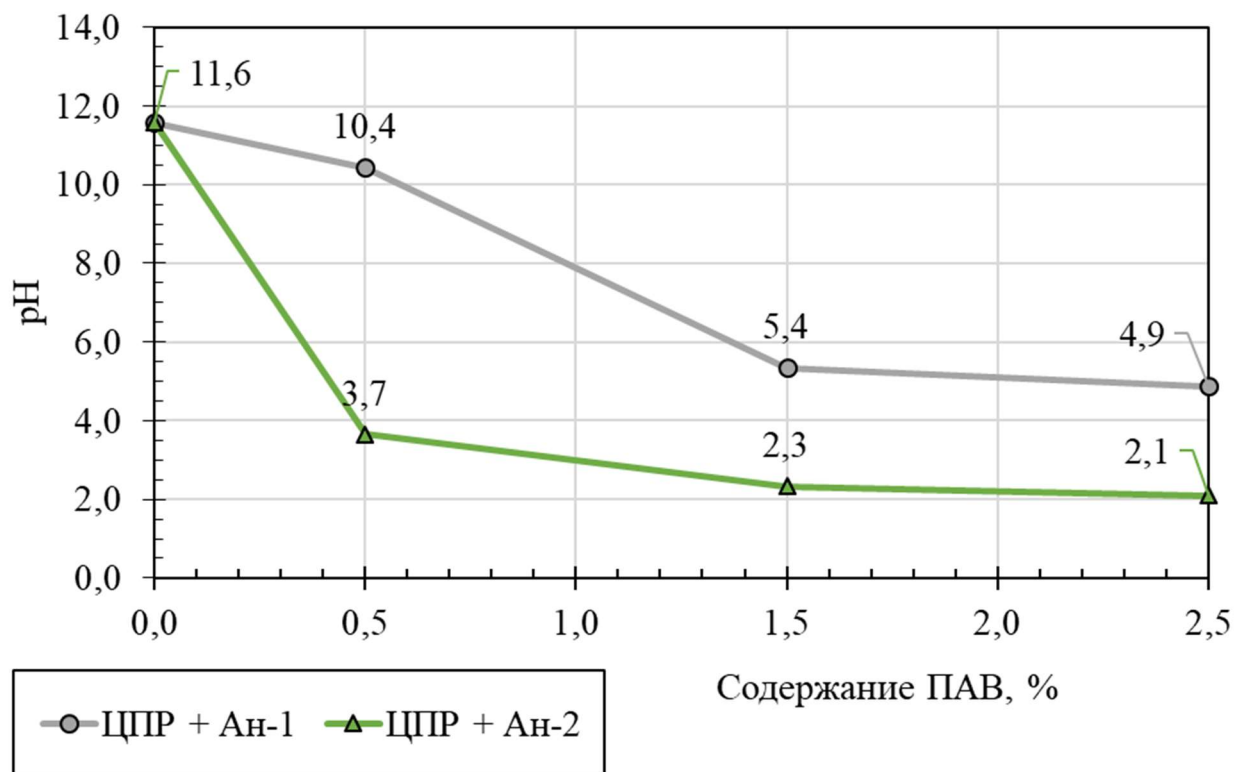


Рисунок 3.13 — Водородный показатель ЦПР в присутствии ЭЦ с различным содержанием ПАВ «Ан-1» и «Ан-2»

Известно [121-122], что поверхность твердой фазы в водных растворах приобретает заряд вследствие диссоциации поверхностных ионов или адсорбции ионов H^+ и OH^- . Знак заряда и его численное значение для поверхности твердой

фазы зависят от кристаллохимических особенностей соединения. Для силикатных материалов портландцементного клинкера и его гидратных новообразований заряд поверхности в водных растворах отрицательный. Гидроксилированная поверхность силикатных минералов клинкера в общем случае описывается группами: $\equiv\text{SiO}^- + \text{Ca}^{+2} + \text{O}^{-2}$.

Напротив, все алюмосодержащие фазы клинкера и их гидраты, в том числе этtringит, имеют положительный заряд поверхности. Это обуславливает активную адсорбцию на поверхности частиц алюмосодержащих минералов анионоактивных ПАВ [122].

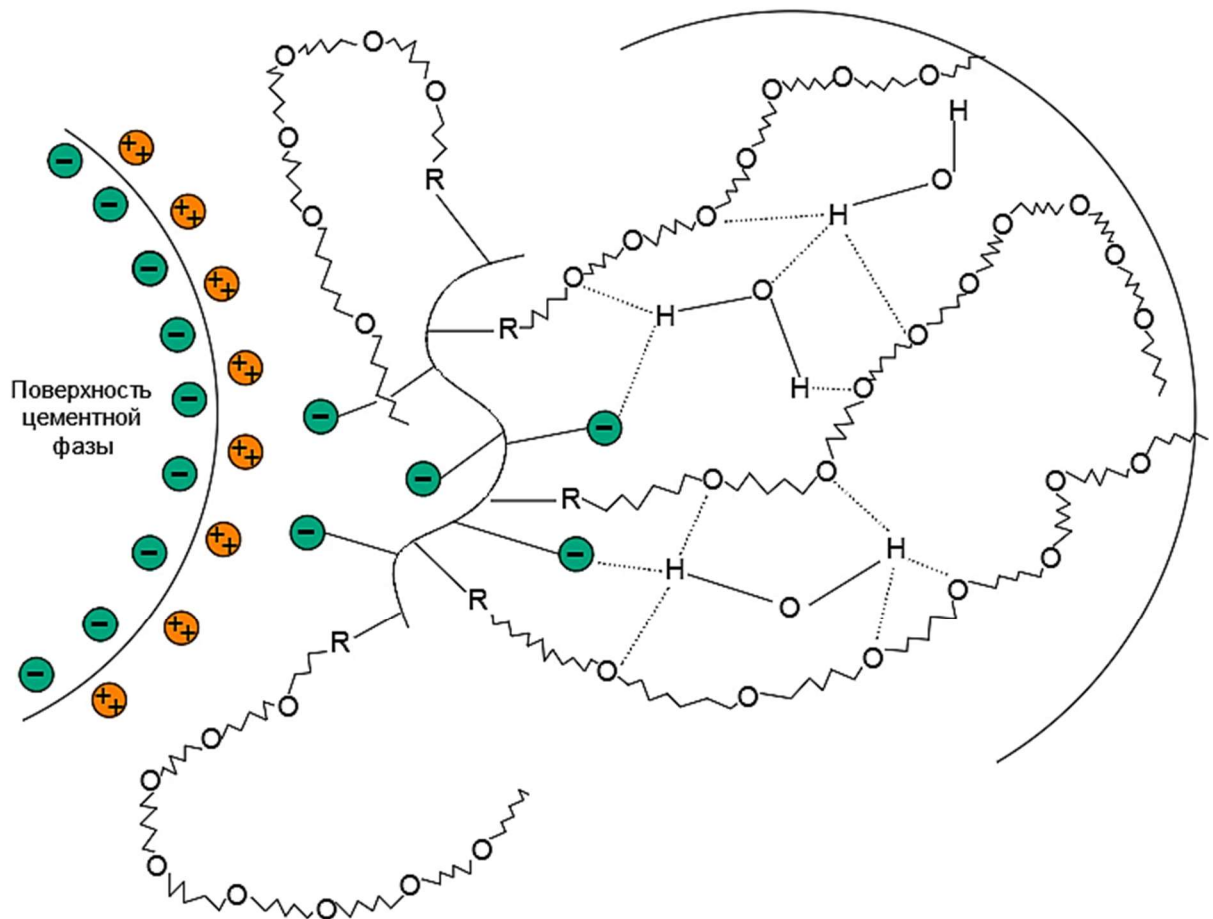


Рисунок 3.14 — Механизм адсорбции анионного ПАВ «Ан-1» на положительно заряженных алюмосодержащих фазах клинкера и их гидратах

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. Как представлено на рисунке 3.14, анионные добавки адсорбируются на

поверхностях положительно заряженных алюмосодержащих фаз клинкера и их гидратов и создают отрицательно заряженную поверхность. Зерна цемента отталкиваются друг от друга вследствие одноименных зарядов на их поверхности (электростатическое отталкивание). Стерический (физический) эффект (как в случае добавки «Ан-1») может достигаться благодаря боковым цепям молекулы ПАВ, которые становятся преградами для повторного группирования рассеянных частиц цемента. В результате цементные зерна взаимно отталкиваются и приводят в движение цементный раствор, что препятствует повторной агломерации его частиц.

От времени и скорости адсорбции добавки зависит в какой промежуток времени данная добавка будет действовать и сохранять пластифицирующий эффект, а также влиять на изменение реологических свойств [123-127].

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 параметрами при выборе ПАВ для обеспечения хорошего смачивания керамической поверхности клеевым раствором на цементном вяжущем. Для адсорбции анионного ПАВ необходим положительный дзета-потенциал. Среди ранних фаз гидратации цемента положительным дзета-потенциалом обладают фазы этtringита, моносульфата и сингениита [128]. Таким образом, принимая во внимание, что изменение электрокинетического потенциала (дзета-потенциала) модифицированной цементной пасты могут служить индикатором изменений характера фазообразования в присутствии модификаторов [129], а также что - потенциал ранних продуктов гидратации цемента является ключевым фактором адсорбции суперпластификаторов [128], описанные далее исследования были проведены с целью определения возможного влияния анионных ПАВ на электрокинетический потенциал цементной пасты.

Дзета-потенциал измеряли при температуре 23 °С при помощи анализатора дзета-потенциала ZetaPlus, изготовленного компанией Brookhaven Instruments Corporation, Inc., Нью-Йорк, США. В анализаторе используется метод

электрофоретического светорассеяния (ELS) или так называемого лазерного измерения скорости с помощью эффекта Доплера (LDV), в котором исследуемый материал помещают в жидкую среду под подходящее электрическое поле постоянного тока. Когда частицы перемещаются в жидкой среде к соответствующему электроду, измеряется скорость перемещения, из которой рассчитывается ζ материала в соответствии с формулой Смолуховского (3.2):

$$\zeta = \frac{\mu_e \cdot \eta}{\varepsilon} \quad (3.2)$$

где:

ζ — величина электрокинетического потенциала;

η — вязкость жидкой среды (воды) при температуре t ;

ε — диэлектрическая проницаемость жидкой среды при температуре t (произведение диэлектрической проницаемости воды, равной 78,54, на диэлектрическую проницаемость вакуума, равную $8,8542 \cdot 10^{-12}$ Ф/м);

μ_e — величина электрофоретической подвижности.

Были проведены 3 этапа эксперимента:

1) Цементную пасту с В/Ц = 0,54 при помощи лабораторного смесителя перемешивали в течение 5 минут, после чего фильтровали в вакууме на воронке Бюхнера. Затем через 15 минут 5 мл фильтрата "восстанавливали", добавляя 2 капли исходной пасты из капиллярной стеклянной трубки. Восстановленный цементно-поровый раствор немедленно заливали в кювету анализатора и проводили измерения -потенциала в интервале от 15 до 90 мин (каждые 15 мин).

2) Использовали ту же последовательность работ, что и в 1) случае, за исключением того, что на этот раз в ЦПР вводили добавку эфира целлюлозы в количестве 1,1 %.

3) Использовали ту же последовательность работ, что и в 2) случае за исключением того, что теперь ЦПР получали путем затворения водой с добавлением жидких анионных ПАВ «Ан-1» и «Ан-2» в количествах 0,5 % или 2,5 %.

На рисунке 3.15 представлены результаты эксперимента. Считается [127], что участки с постоянным значением ζ -потенциала описывают адсорбцию ПАВ: первый прямой участок на кривой зависимости изменения ζ -потенциала во времени - на поверхности цементного зерна, а второй – на поверхности первичных продуктов гидратации.

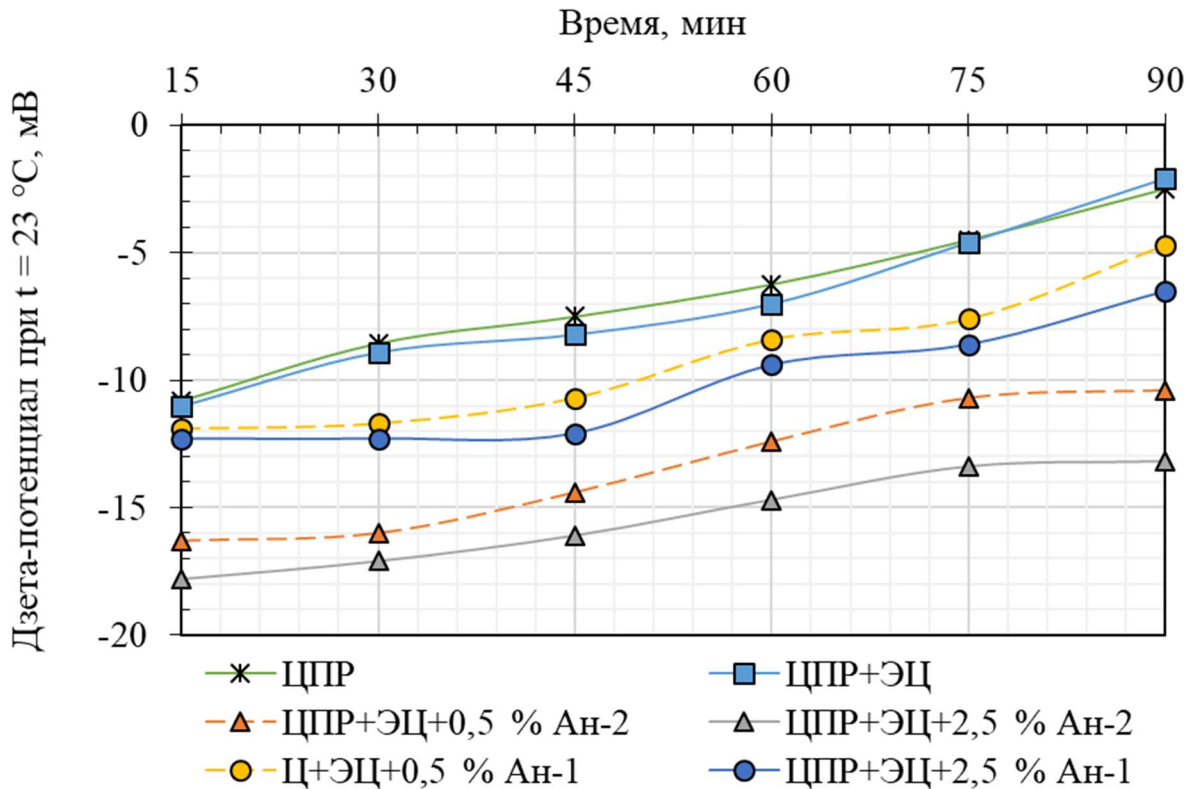


Рисунок 3.15 — Дзета-потенциал ЦПР в присутствии ЭЦ с различным содержанием ПАВ «АН-1» и «АН-2» при температуре $23\text{ }^{\circ}\text{C}$

Анализ результатов, представленных на рисунке 3.15 показал:

- в начале гидратации ζ -потенциал цементного теста характеризуется отрицательным зарядом, но с течением времени он увеличивается, что связано с образованием первичных кристаллогидратов, имеющих положительный заряд;
- зависимость электрокинетического потенциала гидратирующего портландцемента в присутствии эфира целлюлозы от времени гидратации схожа с зависимостью гидратирующего портландцемента без добавок; в первые минуты взаимодействия с водой при температуре окружающей среды $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ζ -потенциал находится в пределах $-10\text{...}-11\text{ мВ}$ и со временем увеличивается в связи с появлением в системе продуктов гидратации цемента, имеющих положительный

заряд;

- общая тенденция зависимости электрокинетического потенциала гидратирующего портландцемента в присутствии анионных ПАВ от времени гидратации показывает, что анионные добавки, адсорбируясь на цементных поверхностях, блокируют положительные заряды продуктов гидратации;

- анионная добавка с маркировкой «Ан-1» в количестве 0,5 % к 15 мин гидратации снижает -потенциал системы на 8 %, при увеличении содержания данной добавки в 5 раз - на 12 %; в интервале времени от 15 до 45 мин наблюдается первый участок с постоянным ζ -потенциалом -11...-12 мВ, характерный процессу адсорбции анионных ПАВ на положительно заряженных поверхностях цементных зерен; к 60 мин электрокинетический потенциал интенсивно начинает повышаться в связи с образованием новых продуктов гидратации с положительным зарядом, что приводит к образованию в интервале времени от 60 до 75 мин второго участка, с постоянным -потенциалом -8...-9 мВ, характерного процессу адсорбции ПАВ на поверхности первичных продуктов гидратации;

- анализ -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 (рис. 3.10);

- анионная добавка с маркировкой «Ан-2» в количестве 0,5 % к 15 мин гидратации снижает -потенциал системы на 48 %, при увеличении содержания данной добавки до 2,5 % - на 62 %;

- анализ -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 процессов гидратации, вызванного адсорбцией на поверхности зерен добавки с длинными гидрофобными «хвостами», представленными многоатомными спиртами (рис. 3.11), препятствующими доступу воды к гидратирующимся центрам;

- слабовосходящий характер кривой изменения -потенциала во времени (стабилизация величины заряда) цементно-порового раствора с добавкой «Ан-2» указывает на сильное влияние данной добавки на агрегативную устойчивость суспензии цемента в воде, за счет создания сольватного слоя-оболочки из поверхностно-активных веществ вокруг частиц дисперсной фазы, препятствующего коагуляции.

Таким образом, исследования электрического потенциала цементных систем в присутствии анионных поверхностно-активных добавок показали их непосредственное влияние на процессы раннего схватывания и твердения клеевых смесей. Процесс твердения клеевого раствора неразрывно связан с процессом формирования адгезионного контакта. После нанесения клеевой смеси, в результате испарения и впитывания основанием воды из раствора, на поверхности клеевого слоя сначала образуется тонкая «кожица», а затем толстая «корка» из продуктов гидратации цемента и высохшего эфира целлюлозы, препятствующая дальнейшему налипанию раствора на поверхность керамической плитки и снижающая прочность сцепления клеевого раствора с основанием. Обеспечение увеличенного индукционного периода при твердении, наряду с эффективным смачиванием, позволило бы значительно улучшить эксплуатационные свойства клеевой смеси. В работах школы П.А. Ребиндера было показано, что процессы, происходящие в первые сроки взаимодействия цемента с водой (характер возникающих при этом структур, кинетика их образования и др.) во многом определяют свойства получаемого впоследствии цементного камня [130]. Поэтому для изучения влияния анионных ПАВ различной химической модификации на кинетику процесса гидратации и твердения цементных систем была проведена изотермическая калориметрия на 8-канальном калориметре TAM AIR с воздушным термостатом при постоянной

температуре внутри изотермического канала равной (20 ± 1) °С согласно методике, описанной в [131-133].

Составы для исследования представлены в таблице 3.3. Анионные добавки «Ан-1» и «Ан-2» вводили в воду затворения в количестве 0,5 %. Водоцементное отношение для всех составов составляло 0,54. Для интерпретации данных, полученных методом изотермической калориметрии, руководствовались [134].

Таблица 3.3 — Составы для исследования гидратации цемента в присутствии анионных ПАВ

Компонент	№ 1 - Ц	№ 2 - Ц + ЭЦ	№ 3 - Ц + ЭЦ + Ан-1	№ 4 - Ц + ЭЦ + Ан-2
	Содержание, г			
ЦЕМ I 42,5 Н	20	20	20	20
Ан-1	-	-	0,06	-
Ан-2	-	-	-	0,06
НРМС 100000	-	0,11	0,11	0,11
Количество воды	10,9	10,9	10,8	10,9

Как показано на рисунке 3.16 тепловыделения при гидратации портландцемента можно разделить на следующие этапы: I - преиндукционный период, II - индукционный период, III - период ускоренной гидратации, IV - период замедления гидратации (снижение тепловыделений) и V - период спада.

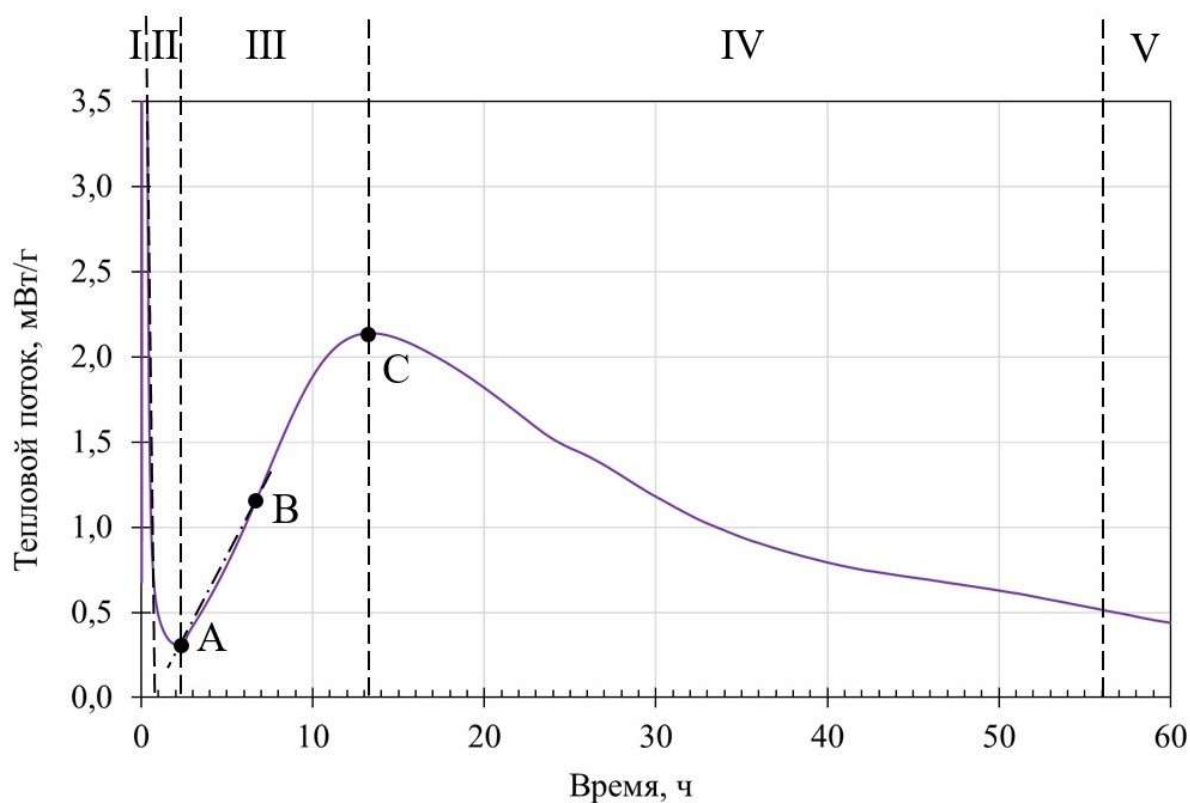


Рисунок 3.16 — Тепловой поток гидратации исследуемого портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н при $(В/Ц) = 0,54$

В прединдукционном периоде наблюдаются интенсивные тепловыделения, связанные с процессами смачивания поверхности частиц цемента, адсорбцией на них молекул воды и ПАВ и возникновением хемосорбционных связей с формированием первичных гидратов, состоящих из гидросиликатного геля [135-136]. Индукционный период гидратации рассматривают как период, когда гидратация цемента протекает с очень низкой скоростью, и при этом различные ионы медленно диффундируют из минеральных фаз цемента в водную фазу [128]. Также исследователями [134] отмечается, что тепловой поток при гидратации в индукционном периоде и продолжительность периода индукции t_A связаны со скоростью диффузии различных ионов из минеральных фаз в водную фазу. Причем скорость диффузии ионов в основном определяется поверхностью контакта минеральных фаз с водой. Адсорбированные полимеры, несомненно, препятствуют обмену воды и ионов между гидратирующими зернами цемента и водной фазой за счет их покрытия поверхностью цемента [137], тем самым снижая скорость гидратации и удлиняя индукционный период. Интенсивность

тепловыделений в индукционном периоде косвенно отражает количественную характеристику образования первичного гидросиликатного геля [138].

Для детального анализа зависимости тепловых потоков от времени (рис. 3.17-3.20) и суммарных тепловых энергий от времени, полученных интегрированием теплового потока методом трапеций (рис. 3.21), рассчитывали 7 параметров, представленных в таблице 3.4:

- t_A - момент окончания индукционного периода (в точке А);
- $(dQ/dt)_A$ - тепловой поток на начало периода ускоренной гидратации Q_A ;
- t_C - момент времени с максимальным тепловым потоком (в точке С);
- $(dQ/dt)_C$ - максимальный тепловой поток в период ускоренной гидратации и суммарные тепловыделения Q_{A-C} в этом периоде;
- t_B - момент времени на кривой тепловыделения с максимальным ускорением теплового потока в точке перегиба между точками А и С (в точке В);
- K_{A-B} - наклон секущей линии между точками А и В, характеризующий собой интенсивность ускорения гидратации на ранней стадии периода III или скорость роста центров кристаллизации гидрата силиката кальция (С–S–Н) [134].

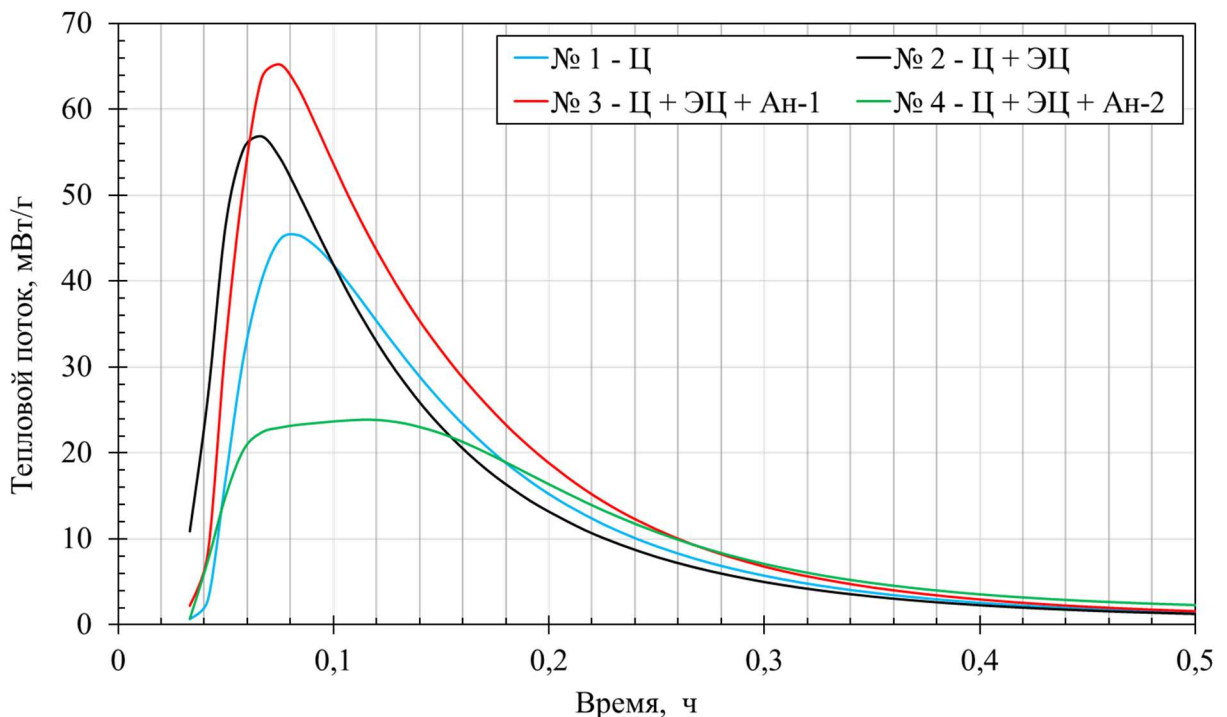


Рисунок 3.17 — Тепловой поток в интервале времени от 0 до 0,5 ч (предындукционный период)

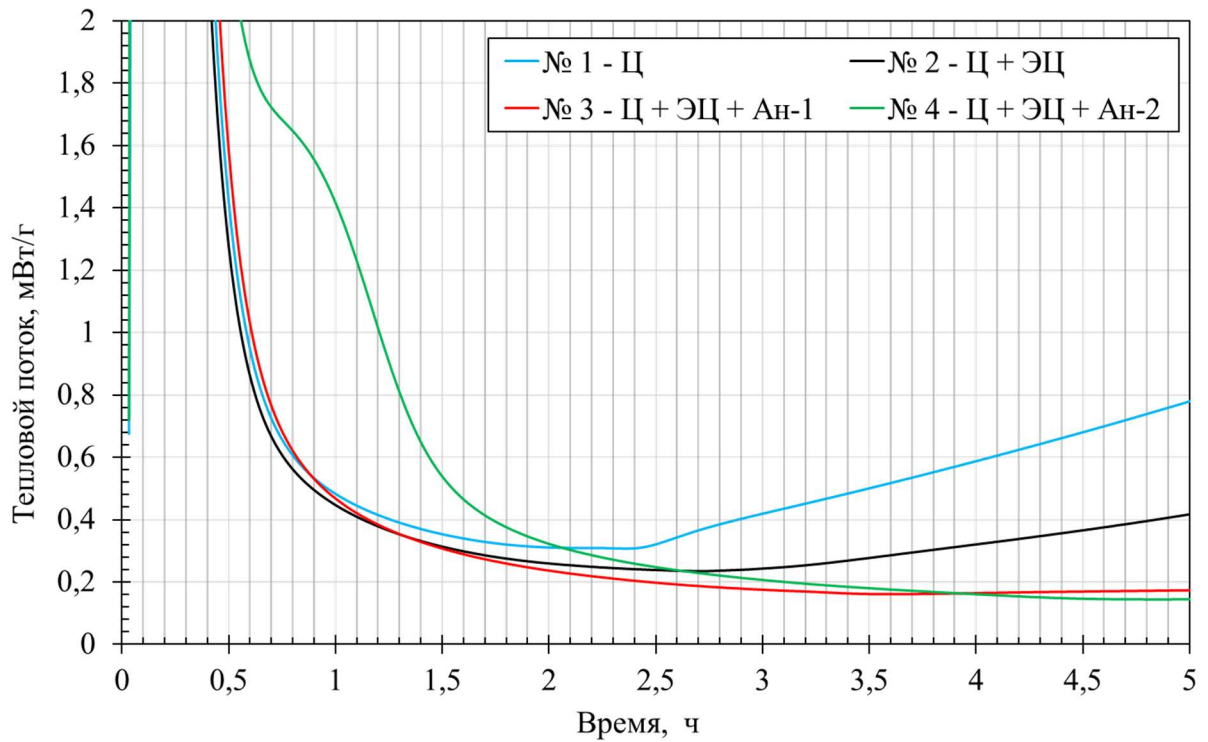


Рисунок 3.18 — Тепловой поток в интервале времени от 0 до 5 ч (индукционный период)

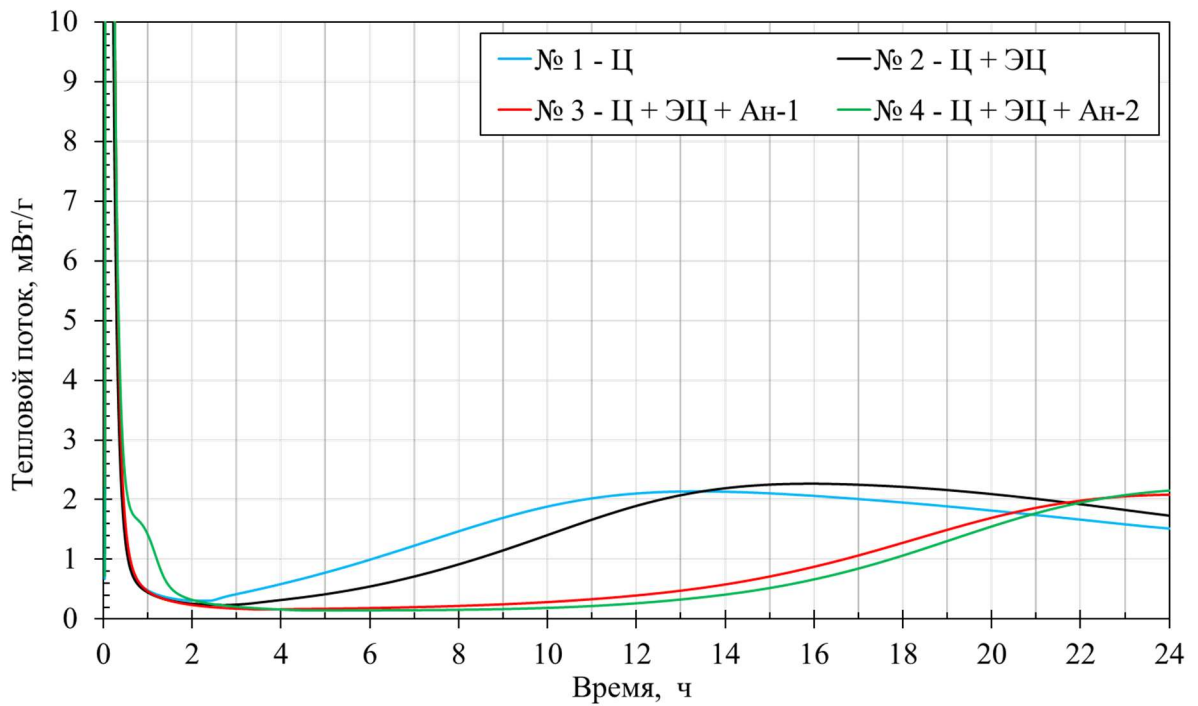


Рисунок 3.19 — Тепловой поток в интервале времени от 0 до 24 ч

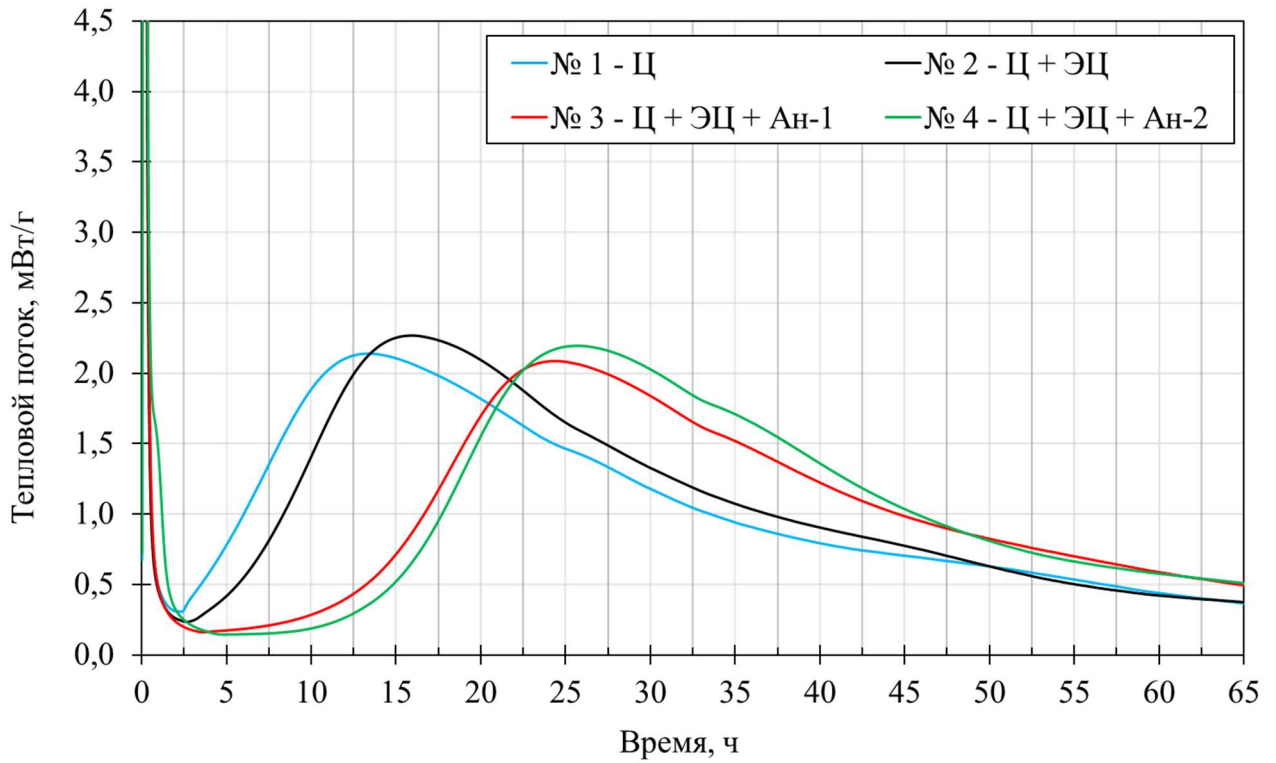


Рисунок 3.20 — Тепловой поток в интервале времени от 0 до 65 ч

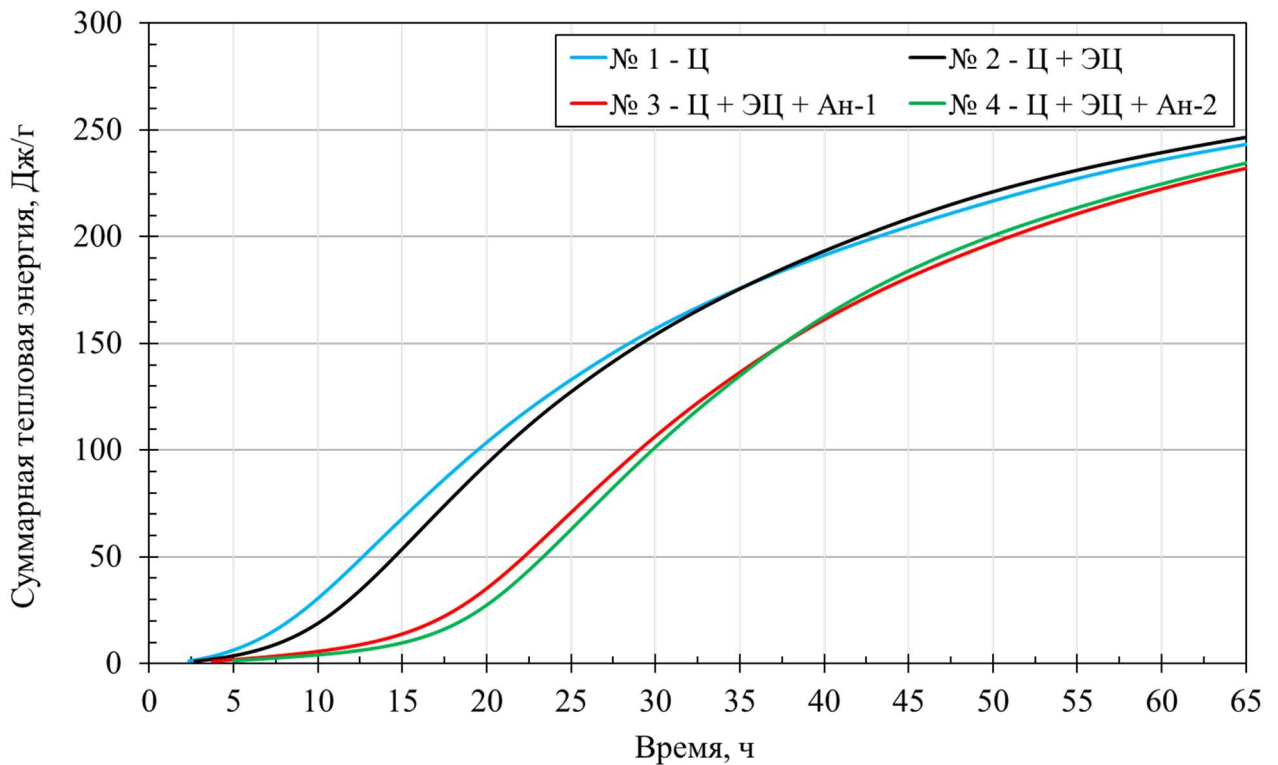


Рисунок 3.21 — Интегральные тепловыделения при гидратации цемента в интервале времени от 0 до 65 ч

Таблица 3.4 — Характеристики гидратации цемента в присутствии анионных ПАВ, полученные по результатам анализа данных изотермической калориметрии

Наименование состава	t_A , ч	$(dQ/dt)_A$, мВт/г	Q_A , Дж/г	t_C , ч	K_{A-B} , мВт/(г·ч)	$(dQ/dt)_C$, мВт/г	Q_{A-C} , Дж/г
№ 1 - Ц	2,36	0,31	1,31	13,38	0,20	2,14	54,34
№ 2 - Ц + ЭЦ	2,71	0,23	1,14	15,94	0,17	2,27	60,31
№ 3 - Ц + ЭЦ + Ан-1	3,69	0,16	1,09	24,48	0,07	2,09	65,89
№ 4 - Ц + ЭЦ + Ан-2	4,81	0,14	1,25	25,71	0,08	2,19	67,19

Как отмечается в таблице 3.4, влияние добавки эфира целлюлозы на параметры тепловыделения при гидратации цемента не значительно, что связано с невозможностью ее адсорбции на частицах цемента. Добавки «Ан-1» и «Ан-2», продлевают индукционный период и снижают тепловой поток при гидратации $(dQ/dt)_A$ в индукционном периоде, вероятнее всего, ввиду замедления диффузионных процессов, вызванного значительной адсорбцией данных добавок на поверхности цементных зерен. Кроме того, «Ан-2» вызывает более заметное замедление гидратации цемента, чем «Ан-1», что хорошо согласуется с результатами исследования электрокинетического потенциала.

После индукционного периода гидратация цемента переходит в период ускорения с началом быстрого зарождения и роста гидратов силиката кальция (С-S-H). В таблице 3.4 видно, что K_{A-B} и $(dQ/dt)_C$ снижаются при добавлении «Ан-1», тогда как при добавлении «Ан-2» в цементное тесто $(dQ/dt)_C$ практически не изменяется, что позволяет предположить, что «Ан-1» оказывает более заметное влияние на подавление образования зародышей гидратов. По мере роста гидратов на поверхности зерен цемента постепенно образуется гидратный слой, что еще больше затрудняет обмен воды и ионов и в конечном итоге приводит к периоду замедления гидратации цемента (реакция, контролируемая диффузией) в момент

времени t_c . Более того, обе анионные добавки увеличивают суммарные тепловыделения Q_{A-C} в период ускорения.

Можно сделать вывод, что анионные добавки «Ан-1» и «Ан-2» продлевают индукционный период, однако, «Ан-1» дополнительно задерживает и подавляет пик гидратации. Высокое количество адсорбции «Ан-1» снижает скорость диффузии ионов и воды между цементной и водной фазами и дополнительно подавляет процесс зародышеобразования гидратации цемента.

Минимальный пик теплового потока в прединдукционном периоде у цемента с добавкой «Ан-2» (рис. 3.17) может указывать на ограничение процессов смачивания частиц цемента, вызванное образованием гелеобразных пленок из высокомолекулярных веществ, препятствующих возникновению хемосорбционных связей и формированию первичных гидратов. В тоже время наличие дополнительного слабовыраженного пика на кривой теплового потока цемента с добавкой «Ан-2» (рис. 3.18) в интервале времени от 0,5 ч до 2,0 ч в индукционном периоде может свидетельствовать о замедленном продолжении процессов, характерных для прединдукционного периода твердения цемента.

Таким образом, исследования процессов, протекающих в цементных системах в присутствии анионных ПАВ на ранних стадиях гидратации и твердения, необходимы для правильного подбора поверхностно-активных добавок, введение которых позволит управлять процессами раннего структурообразования цементных систем и разрабатывать более эффективные клеевые смеси.

Помимо электрических и адсорбционных явлений, происходящих при введении анионных ПАВ в цементную систему, при нанесении клеевого раствора и приклеивания к нему керамических плит, на границе адгезионного контакта плитка-раствор возникают другие поверхностные явления, связанные с гидрофильно-гидрофобным состоянием поверхности.

По мнению авторов, [139] свойство поверхности сцепляться с водой на границе контакта трех фаз - воды, твердого тела и воздуха отражают понятия гидрофильность (сильная адгезия) и гидрофобность (слабая адгезия). Сильное

сцепление с водой характерно гидрофильной поверхности, а слабое - гидрофобной. Состояние поверхности всегда соответствует определенному соотношению долей гидрофильности и гидрофобности. Эти доли можно увеличивать или уменьшать. Краевой угол смачивания θ используется для качественной и количественной оценки гидрофильности и гидрофобности поверхности в состоянии равновесия трех фаз [139-140]. Различают следующие варианты гидрофильно-гидрофобного состояния поверхности:

1) поверхность неограниченно смачивается - если капля растекается по поверхности в тонкую пленку, θ не определяется;

2) поверхность ограниченно смачивается - если $90^\circ > \theta > 0^\circ$, капля частично растекается по поверхности;

3) поверхность не смачивается водой - если $180^\circ > \theta > 90^\circ$, капля остается на поверхности в виде шарика.

Из закона Юнга [141-142] следует, что работа адгезии тем больше, чем меньше поверхностное натяжение на границе «твердое тело-жидкость». Для определения степени влияния исследуемых ПАВ на поверхностное натяжение на границе адгезионного контакта керамической плитки и клеевого раствора были проведены исследования статическим методом лежащей капли [143] и определены краевые углы смачивания керамической поверхности при различном содержании анионных добавок «Ан-1» и «Ан-2».

При определении краевого угла смачивания использовали неглазурованную керамическую плитку с водопоглощением менее 0,5 % по массе с плоской поверхностью для приклеивания, применяемую для испытаний прочности клеевого соединения клеевых ССС по ГОСТ Р 56387.

Угол смачивания определяли статическим методом лежащей капли, основанном на измерении геометрических параметров капли, форма которой определяется соотношением плотности и поверхностного натяжения жидкости. Каплю исследуемого раствора фиксированного и постоянного объема наносили при помощи автоматической пипетки на поверхность, освещали сбоку и фотографировали. На снимках отмечали высоту и диаметр капли, а также

проводили касательную наклона через точку пересечения 3-х фаз. Измеряли краевой угол смачивания θ в градусах при помощи программного обеспечения CorelDraw (рис. 3.22).

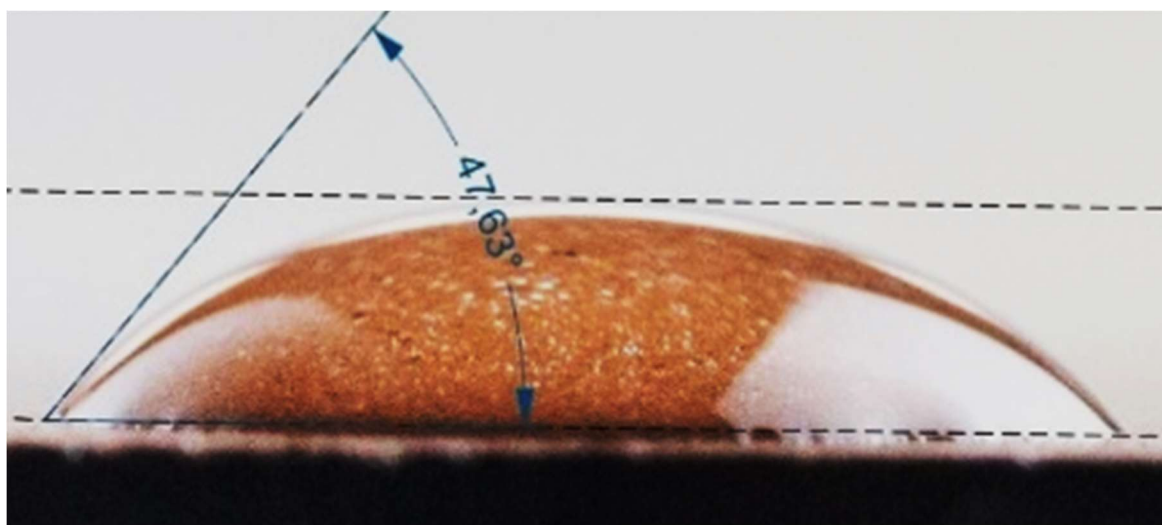


Рисунок 3.22 — Определение краевого угла смачивания керамической поверхности ЦПР без добавления ЭЦ и ПАВ

Эксперимент включал в себя следующие этапы:

1) Для получения цементно-порового раствора (ЦПР) цементную пасту с $V/C = 0,54$ при помощи лабораторного смесителя перемешивали в течение 5 минут, после чего в течении 10 минут фильтровали в вакууме на воронке Бюхнера.

2) Затем в ЦПР вводили ЭЦ в количестве 1,1 %.

3) К ЦПР с добавкой ЭЦ вводили анионные ПАВ с маркировками «Ан-1» и «Ан-2» в количествах 0,5 %, 1,5 % и 2,5 %.

Таблица 3.5 — Краевой угол смачивания керамической поверхности ЦПР в присутствии ЭЦ и различного содержания ПАВ «Ан-1» и «Ан-2»

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°

Как видно из представленных данных (табл. 3.5), керамическая плитка является гидрофильной поверхностью. Краевой угол смачивания керамической поверхности ЦПР без добавления ЭЦ составляет $47,6^\circ$.

Введение эфира целлюлозы в ЦПР в количестве 1,1 % приводит к повышению краевого угла смачивания керамики на 37 %, что связано с проявлением загущающих свойств и влиянием данной добавки на вязкость и водоудерживающую способность раствора.

При добавлении к ЦПР с ЭЦ анионной добавки «Ан-2» наблюдается значительное снижение краевого угла смачивания. В количестве 2,5 % ПАВ «Ан-2» показывает максимальный «разжижающий» эффект, при котором угол смачивания снижается на 35 % по сравнению с ЦПР с ЭЦ.

Анионная добавка «Ан-1» оказывает меньший эффект на краевой угол смачивания, чем добавка «Ан-2». В количестве от 0,5 до 2,5 % «Ан-1» угол смачивания ЦПР с добавкой ЭЦ снижается в среднем на 2-5 %.

Можно сделать вывод, что обе добавки оказывают влияние на поверхностное натяжение на границе адгезионного контакта керамической плитки и клеевого раствора, снижая краевой угол смачивания керамической поверхности. Следует отметить, что анионная добавка «Ан-2» снижает краевой угол смачивания керамической поверхности на 11 % и лучше смачивает поверхность в сравнении с ЦПР без добавления ЭЦ, что объясняется высоким содержанием в ней углеводородных радикалов (неполярная жидкость имеет слабые межмолекулярные силы).

Однако, не смотря на сильное влияние добавки «Ан-2» на снижение поверхностного натяжения на границе контакта, способность к смачиванию клеевого раствора с добавкой «Ан-1» была выше. Процент площади смоченной поверхности через 20 минут клеевым раствором с добавкой ЭЦ и ПАВ «Ан-2» в количестве 2,5 %, в 2 раза меньше, чем с добавкой «Ан-1», а через 30 минут - в 7 раз меньше (табл. 3.6, рис. 3.23). При определении способности к смачиванию отмечалось отрицательное влияние добавки «Ан-2» на удобство нанесения и заглаживание клеевого раствора, фиксировалось расслаивание смеси и появление

водяных капель на внутренних сторонах плиток, в то время как технологические свойства раствора с добавкой «Ан-1» отвечали всем необходимым требованиям для качественного производства работ (рис. 3.24).

Таким образом, можно сделать вывод, что влияние анионного ПАВ на снижение поверхностного натяжения жидкостью затвердения на границе адгезионного контакта не является решающим фактором в обеспечении лучшего смачивания керамической поверхности клеевым раствором.

Таблица 3.6 — 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

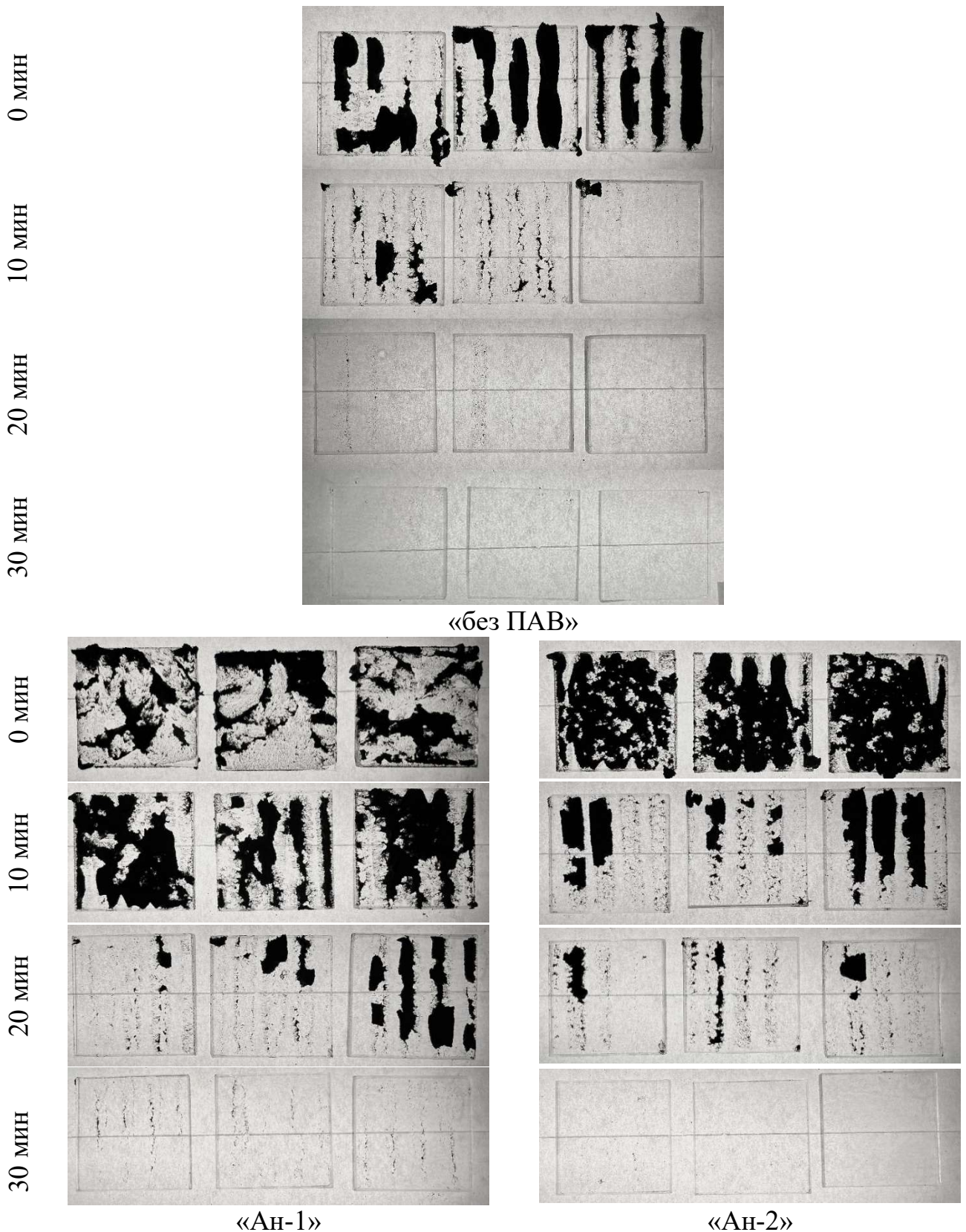


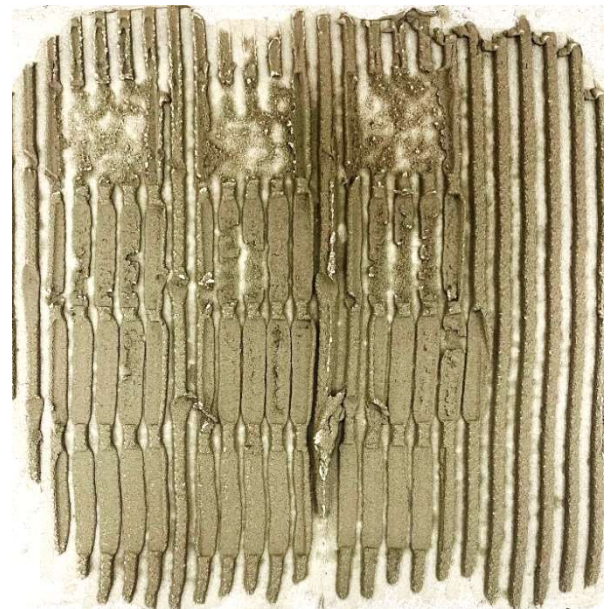
Рисунок 3.23 — Определение площади смоченной поверхности клеевыми растворами без ПАВ и с добавлением 0,5 % «Ан-1» и «Ан-2»



«без ПАВ»



«Ан-1»



«Ан-2»

Рисунок 3.24 — Внешний вид борозд клеевых растворов без ПАВ и с добавлением 0,5 % «Ан-1» и «Ан-2» через 30 мин после нанесения

Полученные результаты позволили сформулировать механизм структурообразования адгезионного контакта керамической плитки и клеевого раствора. При затворении водой клеевой сухой строительной смеси на цементном вяжущем запускается реакция гидратации компонентов смеси, при которой минеральные составляющие цемента (двухкальцевый силикат C_2S , трехкальцевый силикат C_3S , трехкальцевый алюминат C_3A и четырехкальцевый алюмоферрит C_4AF) вступают в физико-химическую

реакцию (рис. 3.25). Объем, представляющий собой цементные частицы, окруженные водой затворения, заполняется новообразованиями, составляющими впоследствии прочную структуру (алюминатную и силикатную) цементного камня.

C_3A реагирует с гипсом в присутствии воды, образуя гидросульфоалюминат кальция (ГСАК) или этtringит. C_3S (алит) гидратируется с получением гидратов силиката кальция (C-S-H) и гидроксид кальция $Ca(OH)_2$. После того как гипс полностью прореагировал, этtringит реагирует с оставшимся C_3A с образованием моносульфата. C_2S (белит) гидратируется с образованием гидратосиликатов кальция. C_4AF вступает в две последовательные реакции с гипсом: сначала реагирует с гипсом, образуя кристаллогидраты этtringита, гидроксиды кальция и алюминия, далее алюмоферрит кальция реагирует с образованием гидрогранатов кальция [144]. Таким образом, сцепление плитки и клеевого раствора в основном происходит за счет продуктов гидратации цементного вяжущего.

Так как анионные ПАВ добавляются в жидком виде в воду затворения, их влияние на процессы гидратации проявляется незамедлительно. Строение молекул анионных ПАВ во многом определяет механизм их действия в цементных системах и роль в структурообразовании адгезионного контакта на границе плитка-раствор. Введение анионной добавки «Ан-1» в воду затворения оказывает значительное влияние на кинетику твердения и характер структурообразования в индукционном периоде, замедляя возникновение кристаллизационной структуры гидроалюминатов и продлевая индукционный период в тем большей степени, чем выше дозировка добавки, за счет стабилизирующего влияния адсорбционных слоев на поверхности цементных частиц. Полярные карбоксильные группы, адсорбированные на положительно заряженных продуктах гидратации цемента (ГСАК, моносульфат и сингенит ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$)), обеспечивают электростатическое отталкивание цементных зерен, а их боковые цепи - стерическое (рис. 3.26).

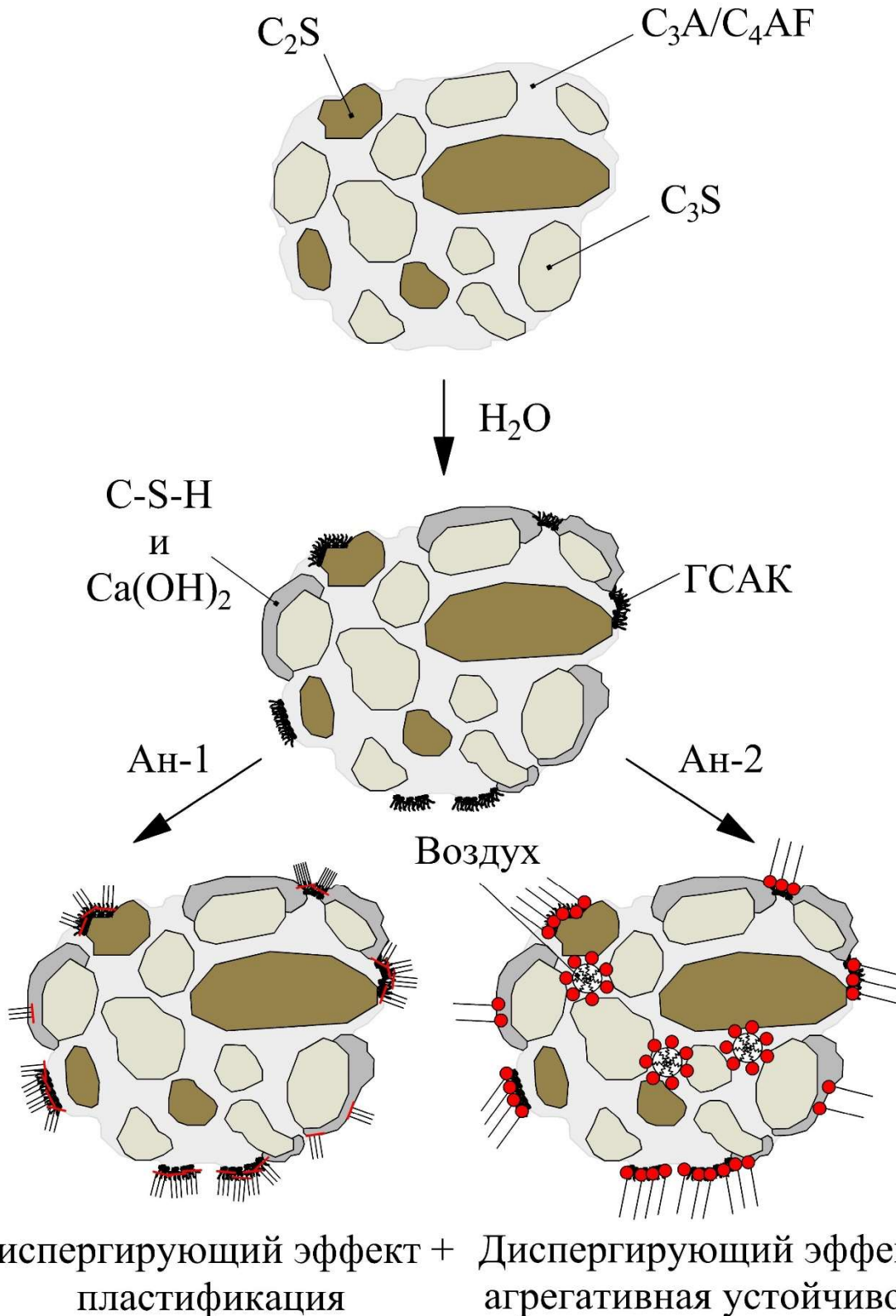


Рисунок 3.25 — Механизм действия анионных ПАВ «Ан-1» и «Ан-2» в клеевых растворах на цементном вяжущем

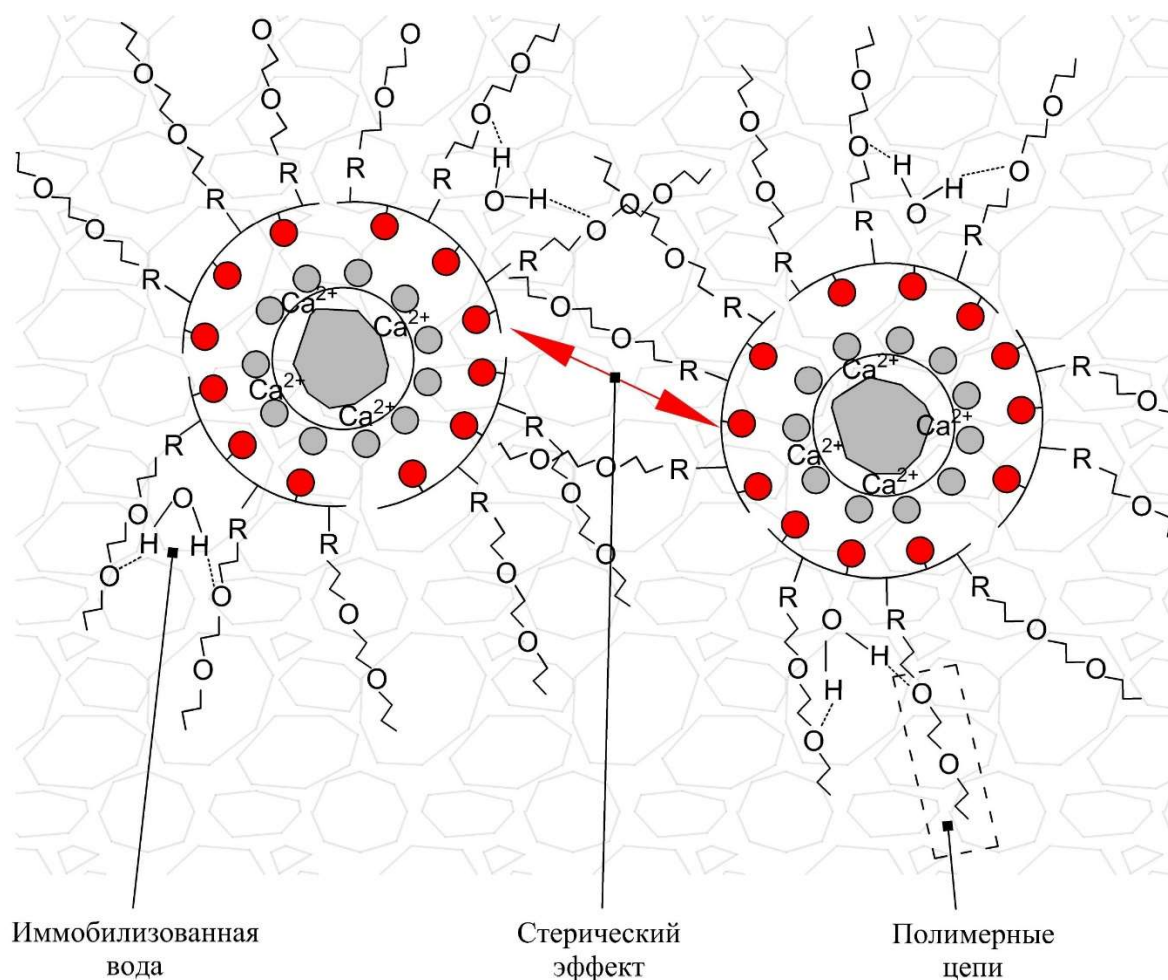


Рисунок 3.26 — Схематическое изображение диспергирующего эффекта и пластификации клеевой смеси с добавкой «Ан-1»

Образующиеся электростатические барьеры препятствуют флокуляции цемента и действуют как механизм диспергирования, обеспечивая пластифицирующий эффект на цементное тесто. Повышение прочности сцепления клеевого раствора с добавкой «Ан-1» с керамической плиткой на границе адгезионного контакта (рис. 3.27) объясняется не только значительным увеличением площади контакта керамической плитки и раствора за счет эффективного смачивания на границе раздела, но также и благодаря химической природе и строению взаимодействующих фаз: керамической плитки и клеевого раствора с добавкой «Ан-1».

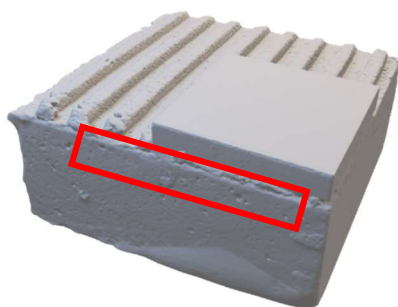


Рисунок 3.27 — Граница адгезионного контакта керамическая плитка - клеевой раствор

Керамическая плитка представляет собой стеклообразную матрицу, соединенную между собой $(\text{SiO}_4)^{4-}$ тетраэдрами с полярными (гидрофильными) силанольными группами $(\text{Si}-\text{OH})$, ориентированными преимущественно на поверхности [145-146]. Молекулы «Ан-1» при нанесении клеевого раствора и приклеивания к нему керамической плитки адсорбируются полярными частями на гидрофильных участках аморфной силикатной поверхности с образованием прочных водородных связей между карбоксильными группами, силанольными группами и межслойной не связанной водой наноразмерного С-S-H геля (рис. 3.28).

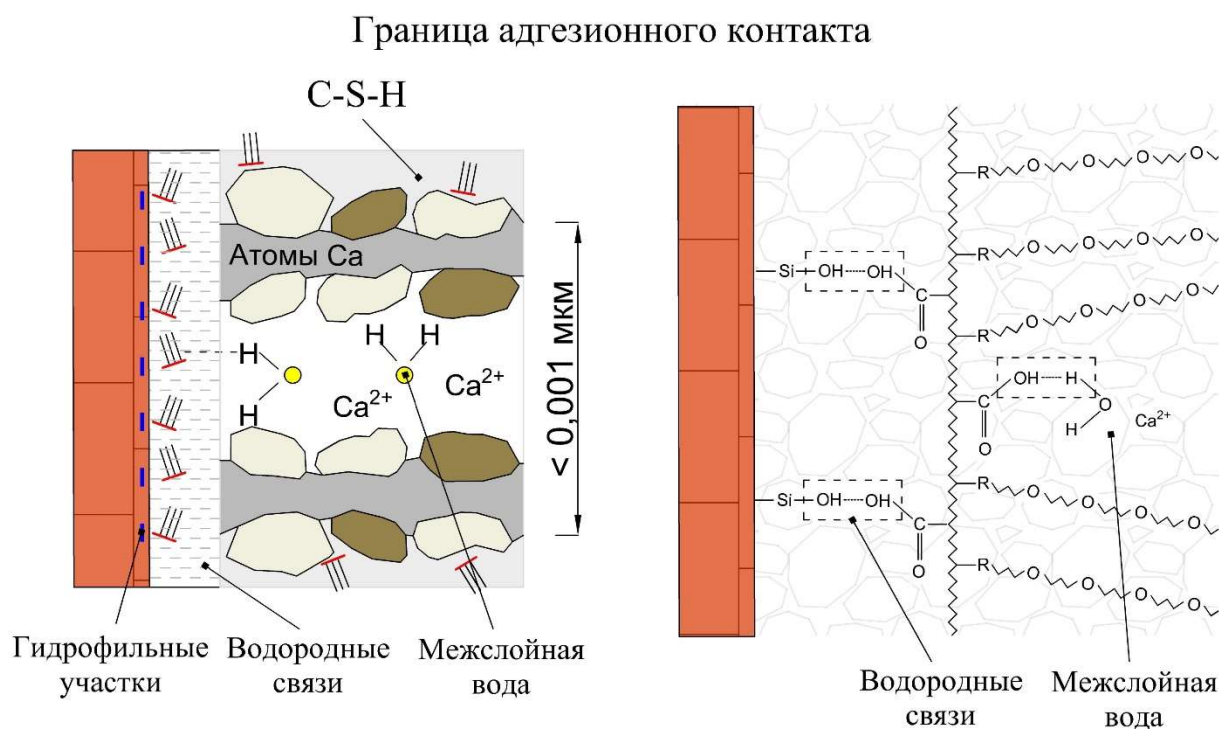


Рисунок 3.28 — Схематическое изображение модели адгезионного контакта на границе раздела плитка-раствор в присутствии добавки «Ан-1»

При добавлении ПАВ «Ан-2» в клеевой раствор на цементном вяжущем наблюдается воздухововлекающий эффект по причине первоначальной ориентации полярных (анионных) групп на границе раздела воздух-вода в сторону водной фазы, снижающей поверхностное натяжение на границе раздела и увеличивающей количество вовлеченных пузырьков (рис. 3.25). Попадая в цементный раствор, полярные группы адсорбируются на положительно заряженных продуктах гидратации цемента, а их неполярные (гидрофобные) углеводородные «хвосты» разворачиваются в сторону воды, делая поверхности гидратов цемента гидрофобными (рис. 3.29).

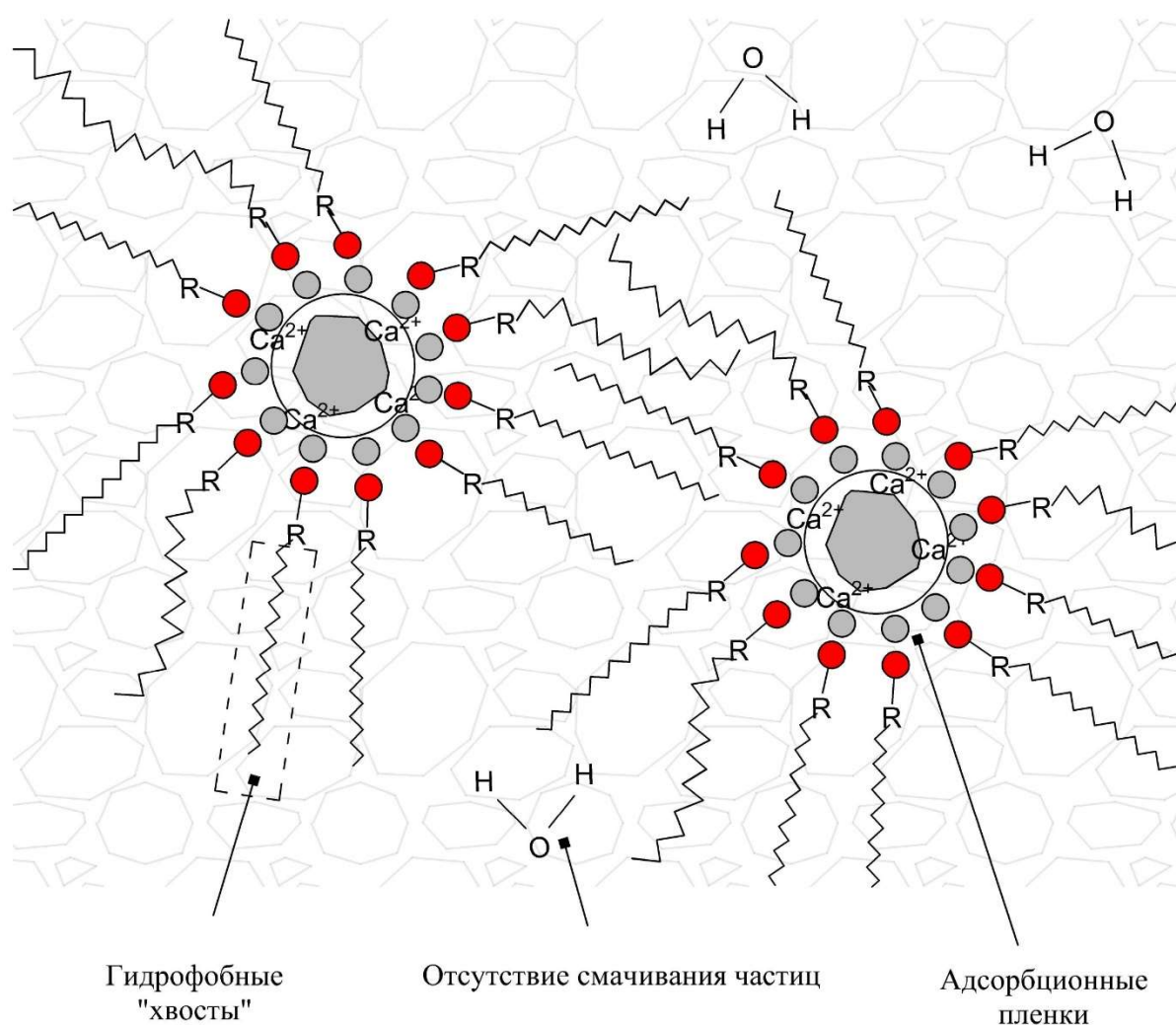


Рисунок 3.29 — Схематическое изображение диспергирующего эффекта и агрегативной устойчивости цементного раствора с добавкой «Ан-2»

Незначительный положительный эффект добавки «Ан-2» на повышение адгезии при испытании прочности сцепления соединения керамической плитки и клеевого раствора может быть связан с влиянием дифильного ПАВ на

диспергирование гидратов цемента, что приводит к повышению подвижности по расплыву конуса в период схватывания, снижению вязкости и улучшению смачиваемости поверхности керамической плитки. Однако, при адсорбции добавки «Ан-2» полярными (анионными) группами на границе раздела плитка-раствор получается модифицированная поверхность с ориентированными в сторону раствора углеводородными группами, обладающая гидрофобными свойствами. В последствии не смачиваемая и не склеиваемая полярными молекулами поверхность плитки обуславливает невозможность дальнейшего повышения адгезии на границе плитка-клеевой раствор за счет введения данного вида анионной добавки (рис. 3.30).

Граница адгезионного контакта

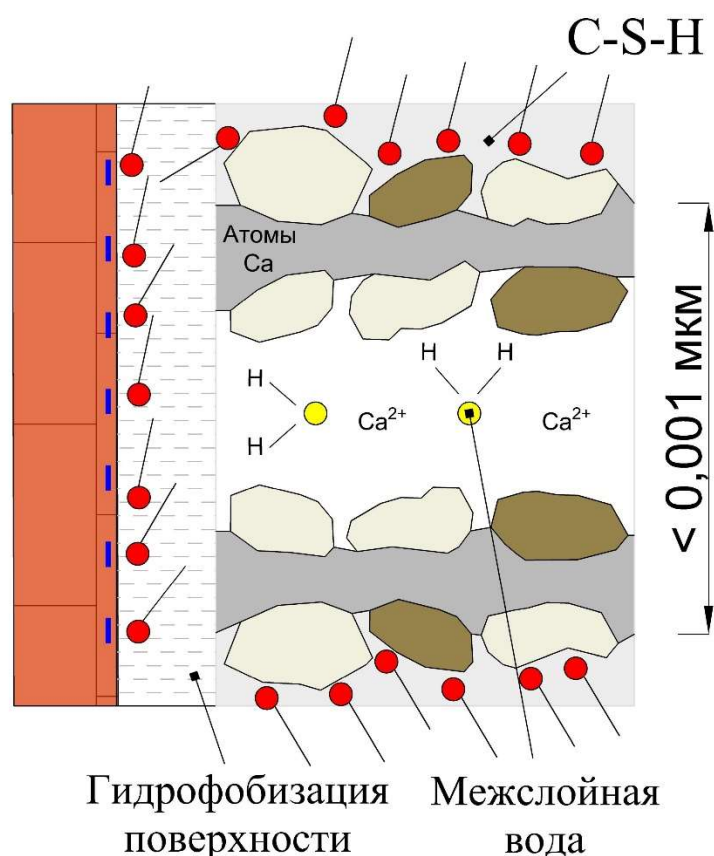


Рисунок 3.30 — Схематическое изображение модели адгезионного контакта на границе раздела плитка-раствор в присутствии добавки «Ан-2»

При изучении механизма формирования структуры адгезионного контакта плитка - раствор с применением ПАВ были получены результаты, анализ которых позволил заключить, что при введении анионного ПАВ «Ан-1» 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 и строению взаимодействующих фаз, 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. Вместе с тем при введении анионного ПАВ «Ан-2» с водорастворимой (гидрофильной) частью, представленной фосфатной группой, и нерастворимым (гидрофобным) концом, представленным многоатомными спиртами C₁₂-C₁₅, 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. 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 прочности сцепления.

Несмотря на различный механизм структурообразования адгезионного контакта установлено, что клеевые смеси с поверхностно-активными добавками, обладающими анионными свойствами с разными функциональными группами, могут обеспечить получение клеевых растворов с повышенной адгезией к керамической плитке. При этом эффективность добавок определяется химической модификацией их полярных и неполярных частей и величиной дозировки.

3.3 Анионный ПАВ в составе клеевых ССС для различных условий применения

Прочность клеевого соединения в зависимости от условий применения клеевой растворной смеси должна соответствовать требованиям действующего нормативного документа ГОСТ Р 56387. Поэтому для клеевой смеси с применением анионного ПАВ «Ан-1», показавшего наибольшую эффективность в качестве добавки, повышающей прочность сцепления, исследовали адгезию после выдерживания в различных средах:

- после выдерживания в воздушно-сухой среде (28 суток при температуре (20 ± 2) °С и влажности воздуха (60 ± 10) %);
- после выдерживания в водной среде (7 суток при температуре (20 ± 2) °С и влажности воздуха (60 ± 10) %, 21 сутки в воде при температуре (20 ± 2) °С);
- после выдерживания при высоких температурах (14 суток при температуре (20 ± 2) °С и влажности воздуха (60 ± 10) %), 14 суток при температуре (70 ± 3) °С;
- после циклического замораживания и оттаивания (7 суток при температуре (20 ± 2) °С и влажности воздуха (60 ± 10) %), 21 сутки в воде при температуре (20 ± 2) °С, 25 циклов замораживания и оттаивания).

Базовая рецептура клеевой смеси включала в себя портландцемент в количестве 35,0 %, кварцевый песок ПБ-150 в количестве 59,8 %, наполнитель - минеральный порошок МП-1 в количестве 5,0 % и эфир целлюлозы в количестве 0,2 %. Сухую часть отвешивали на весах с точностью до 0,001 г., затем тщательно перемешивали так, чтобы смесь приобрела гомогенное состояние. ВТ подбирали по результатам определения подвижности по расплыву конуса $Pr_k = (150 \pm 5)$ мм. ВТ оставалось неизменным для всех исследуемых составов ССС и составляло 0,19.

Жидкую поверхностно-активную добавку вводили в базовую рецептуру клеевой смеси с водой затворения в количестве 0,5 % по массе воды.

Адгезию клеевого раствора с добавлением ПАВ сравнивали с адгезией клеевой смеси с добавлением редиспергируемого полимерного порошка (РПП) на основе сополимера винилацетата и этилена в количествах 1, 2 и 3 % по массе сухой части.

Испытания полученных составов проводили на соответствие требованиям ГОСТ Р 56387. Для определения максимального периода времени (открытого времени) после нанесения на основание слоя растворной смеси заданной прочности сцепления с основанием, в течение которого на нанесенную растворную смесь допускается укладывать облицовочную плитку, проводили испытания открытого времени через 10, 20 и 30 минут.

Таблица 3.7 — Базовая рецептура и исследуемые составы клеевых растворов с добавками РПП или ПАВ «Ан-1»

Маркировка состава Компонент	0,5 % Ан-1	база	1 % РПП	2 % РПП	3 % РПП
	Расход на 1 кг ССС				
Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, г	350	350	350	350	350
Кварцевый песок ПБ-150-1, г	598	598	588	578	568
Минеральный порошок МП-1, г	50	50	50	50	50
Эфир целлюлозы НРМС 100000, г	2	2	2	2	2
РПП 60W, г	-	-	10	20	30
ПАВ «Ан-1», г	1,0	-	-	-	-
<i>Количество воды затворения, г</i>	189,52	190	190	190	190
ВТ	0,19				

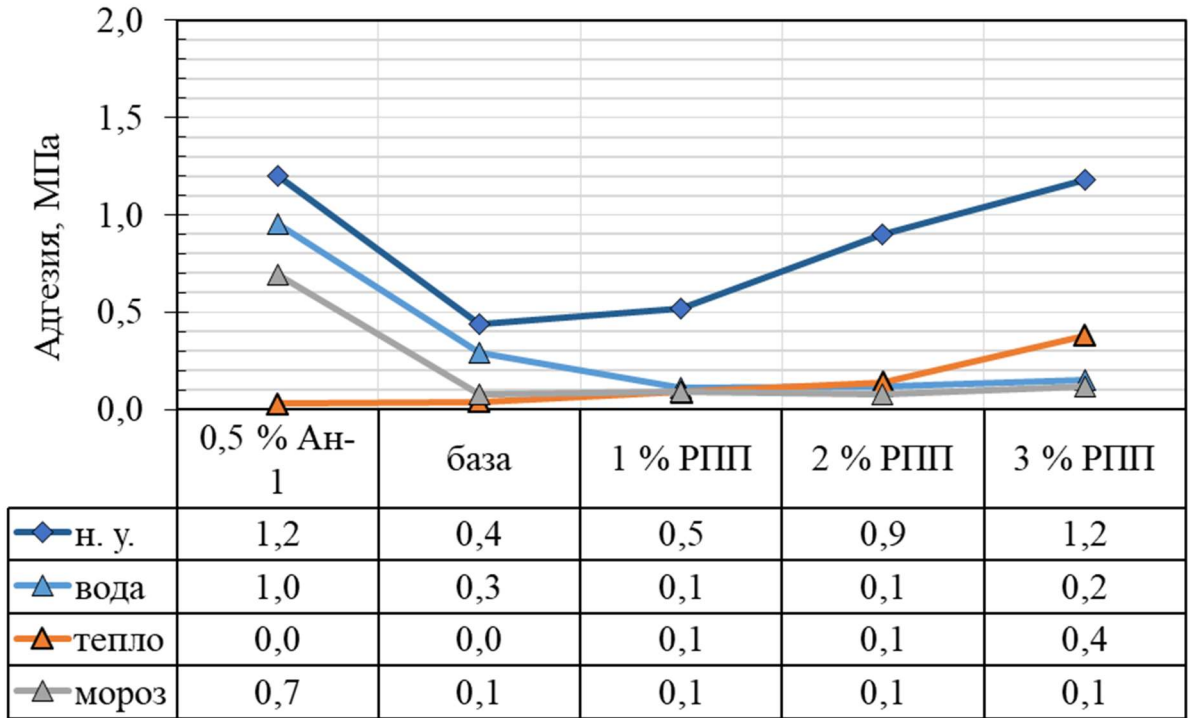


Рисунок 3.31 — Адгезия клеевой смеси в различных условиях применения в зависимости от содержания РПП или ПАВ «Ан-1»

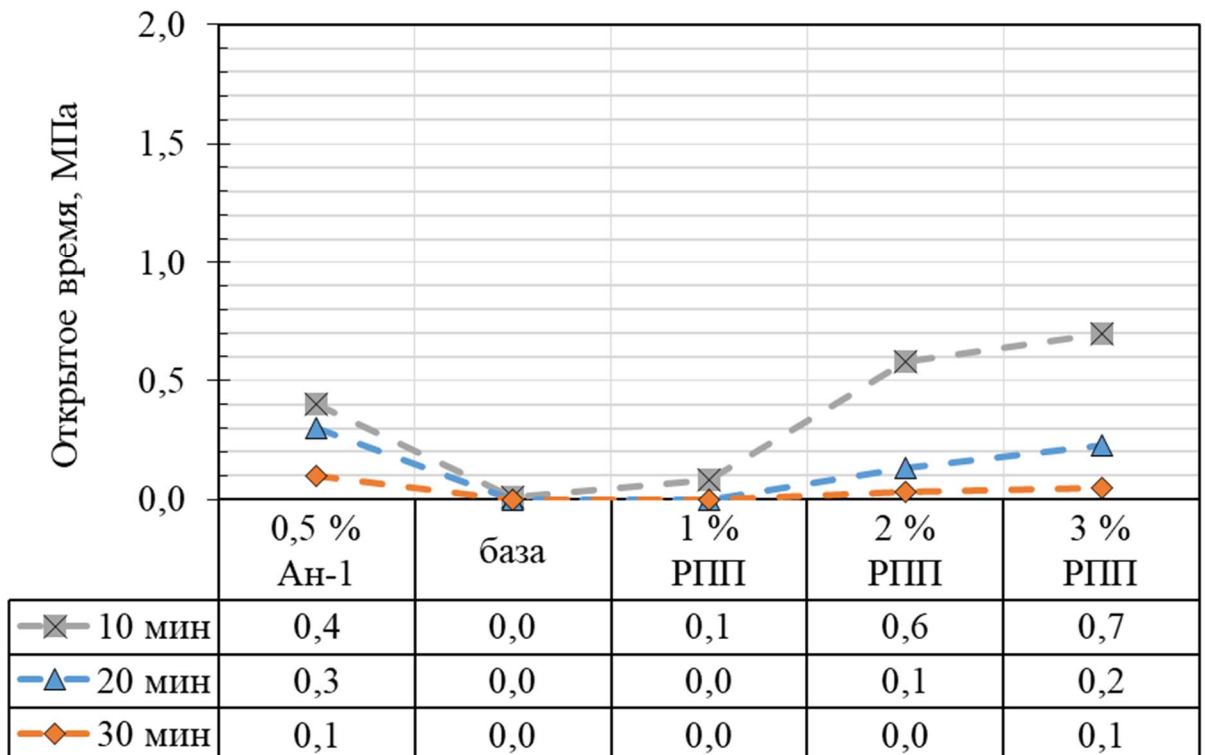


Рисунок 3.32 — Открытое время клеевых смесей в различных условиях применения в зависимости от содержания РПП или ПАВ «Ан-1»

Анализ результатов, представленных на рисунках 3.31-3.32 показал:

- базовый клеевой состав характеризуется не высокими значениями адгезии после выдерживания в воздушно-сухих условиях и водной среде, при этом, адгезия после теплового воздействия и замораживания/оттаивания у данного состава практически отсутствует;

- введение в базовый состав клеевой смеси РПП в количестве 1 % по массе сухой смеси незначительно (на 0,1 МПа) повышает адгезию после выдерживания в воздушно-сухих условиях и после теплового старения, но снижает адгезию после выдерживания в водной среде на 0,2 МПа, что может быть связано с невозможностью данного полимера образовывать водостойкую пленку во влажных условиях; увеличение количества РПП в составе до 3 % повышает адгезию после выдерживания в воздушно-сухих условиях и после теплового старения - на 0,8 МПа и на 0,4 МПа соответственно по сравнению с базовым составом;

- введение РПП в состав клеевой смеси благоприятно сказывается на увеличении открытого времени; отмечается тенденция, что чем выше дозировка РПП, тем дольше по времени на нанесенный клеевой раствор можно укладывать облицовочную плитку с обеспечением на требуемом уровне прочности сцепления (адгезии);

- анионный ПАВ «Ан-1» в количестве 0,5 % по массе воды повышает прочность сцепления клеевого раствора после воздушно-сухих условий, водной среды и замораживания/оттаивания на 0,8, 0,7 и 0,6 МПа соответственно, однако, после теплового старения на адгезию влияния не оказывает;

- введение ПАВ «Ан-1» в количестве 0,5 % по массе воды в состав клеевой смеси повышает открытое время на 0,4, 0,3 и 0,1 МПа по сравнению с базовым составом.

Введение анионного ПАВ «Ан-1» в количестве 0,5 % по массе воды обеспечивает соответствие клеевой смеси классу С0, применяемому для укладки плитки с нормальным водопоглощением (не менее 5 % по массе) только для выполнения работ внутри помещений. Однако, клеевые растворные смеси

повышенных классов должны обеспечивать адгезию после теплового старения не менее 0,5 МПа для клеев класса С1 и не менее 1,0 МПа для клеев класса С2.

Принимая во внимание положительное влияние добавки РПП на стойкость к тепловому воздействию и анионного ПАВ «Ан-1» на адгезию после воздушно-сухих условий, водной среды и замораживания/оттаивания, представляется актуальным проведение исследования зависимости адгезионных свойств клеевой смеси от введения различных комбинаций данных добавок. Базовую рецептуру клеевой ССС, содержащую 0,2 % эфира целлюлозы и 1 % РПП, затворяли водой с добавкой анионного ПАВ «Ан-1» в различных концентрациях (табл. 3.8). Адгезию клеевого раствора с добавлением 1 % РПП и ПАВ сравнивали с адгезией клеевой смеси с добавлением 3 % РПП по массе сухой части.

Таблица 3.8 — Базовые рецептуры с добавками РПП и исследуемые составы клеевых смесей с комбинациями 1 % РПП и ПАВ «Ан-1»

Маркировка состава Компонент	3 % РПП	база (1 % РПП)	1 % РПП + 0,5 % Ан-1	1 % РПП + 1,5 % Ан-1	1 % РПП + 2,5 % Ан-1	1 % РПП + 5 % Ан-1
	Расход на 1 кг ССС					
Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, г	350	350	350	350	350	350
Кварцевый песок ПБ-150-1, г	568	588	588	588	588	588
Минеральный порошок МП-1, г	50	50	50	50	50	50
Эфир целлюлозы НРМС 100000, г	2	2	2	2	2	2
РПП 60W, г	30	10	10	10	10	10
ПАВ «Ан-1», г	-	-	1,0	2,9	4,75	9,5
<i>Количество воды затворения, г</i>	190	190	189,52	188,56	187,60	185,20
ВТ	0,19					

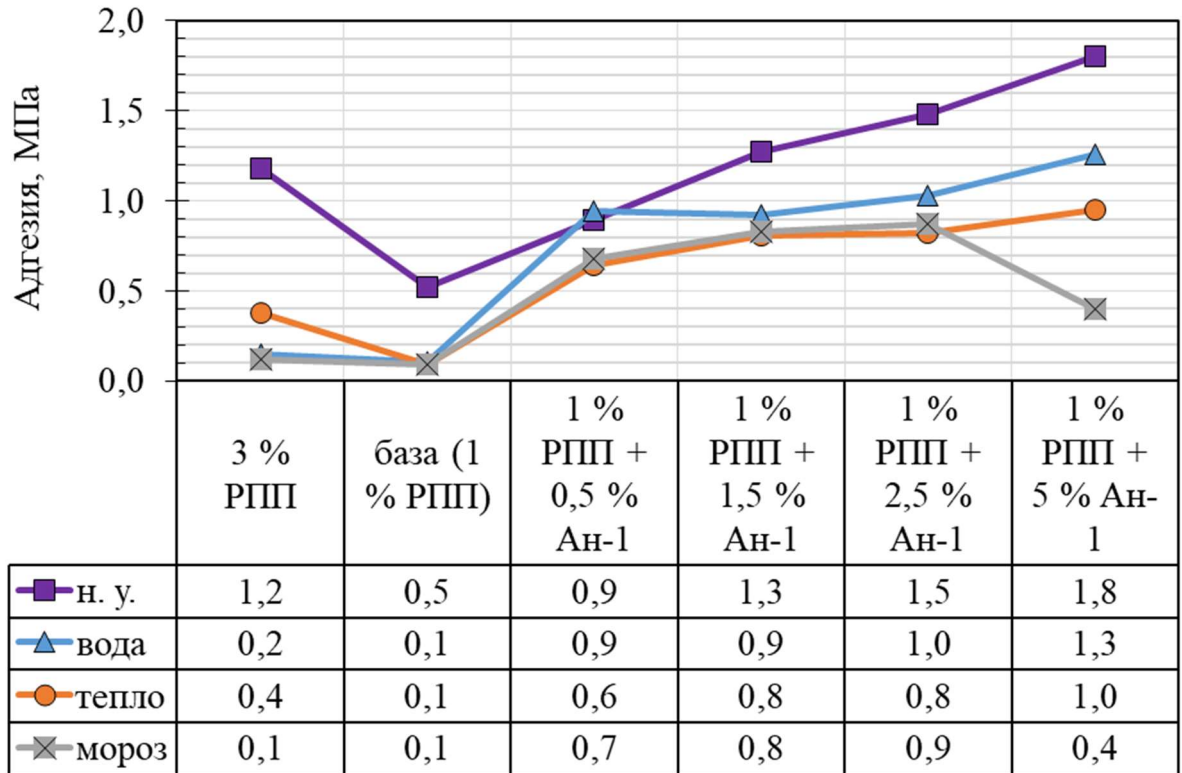


Рисунок 3.33 — Адгезия клеевой смеси в различных условиях применения в зависимости от содержания комбинации 1 % РПП и ПАВ «АН-1»

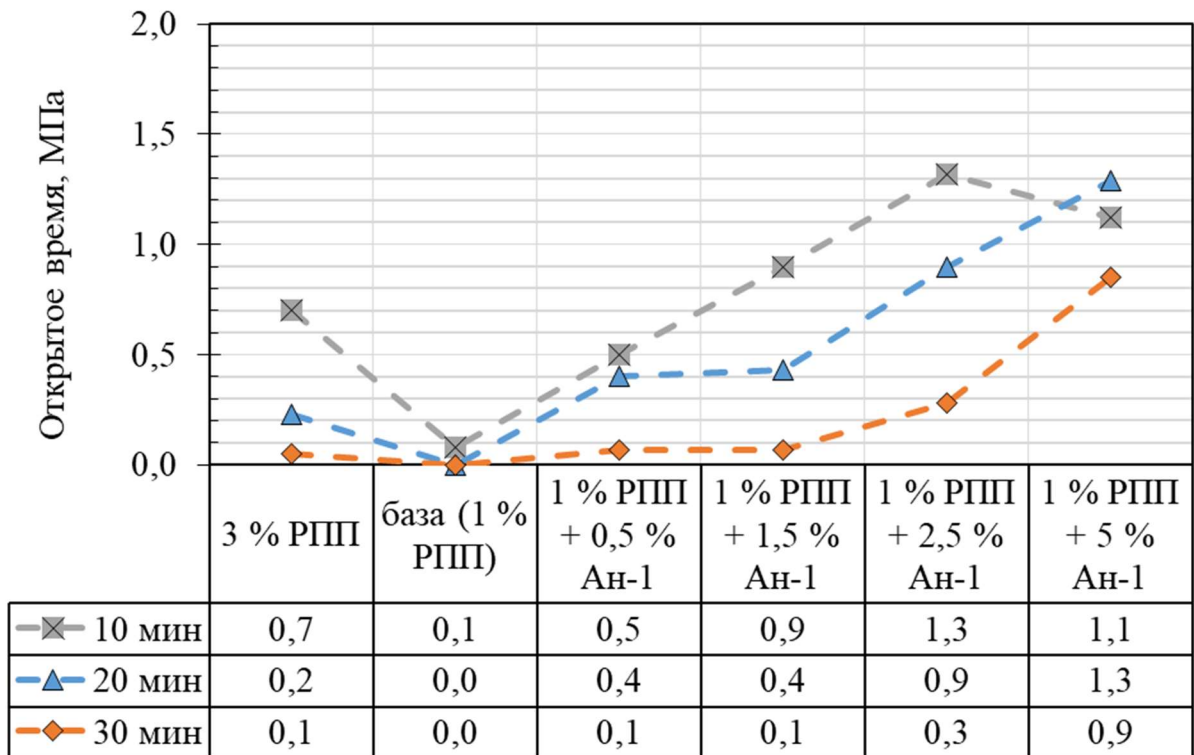


Рисунок 3.34 — Открытое время клеевой смеси в различных условиях применения в зависимости от содержания комбинации 1 % РПП и ПАВ «АН-1»

Анализ результатов, представленных на рисунках 3.33-3.34 показал, что совместное применение РПП и анионной добавки «Ан-1» позволяет значительно повысить не только тепловую адгезию, но и адгезию после воздушно-сухих условий, водной среды и замораживания/оттаивания. Установлено, что анионный ПАВ при совместном использовании с РПП позволяет значительно сократить расход дорогостоящего РПП в составе клеевого раствора. Совместное применение анионной добавки и РПП оказывает положительное влияние на открытое время, характеризующееся значительным приростом адгезионной прочности при приклеивании плитки через 10, 20 и 30 минут после нанесения клеевого раствора, может позволить разрабатывать клеевые смеси с увеличенным открытым временем подкласса Е по ГОСТ Р 56387.

Таким образом, при правильном подборе соотношения РПП / «Ан-1» наряду с экономическим эффектом, можно достичь высоких показателей эксплуатационных свойств клеевых растворных смесей и разработать клеевые смеси стандартного С1 и повышенного С2 классов, применяемых для выполнения не только внутренних, но и наружных работ.

3.4 Комплексная добавка на основе анионного ПАВ для применения в составе клеевых ССС

Предложенная методика модификации клеевых растворов жидким анионным ПАВ может применяться непосредственно перед производством работ при затворении ССС водой. Применение такого подхода сопряжено с рядом сложностей технологического характера. Для удобства применения 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 вводят в состав клеевой ССС в количестве до 5 масс. %.

В качестве минерального наполнителя были исследованы следующие материалы:

- минеральный порошок неактивированный МП-1 по ГОСТ Р 52129-2003 производства ООО «Полотнянозаводское карьероуправление 1»;
- кристаллическая кварцевая мука Silverbond 4EW и 30EW производства ООО «Раменский ГОК», Еганово, Московская обл.;
- тонкоизмельченные мраморы Omyacarb 15-UR и 40-UR производства ООО «ОМИА УРАЛ», Субутак, Челябинская обл.

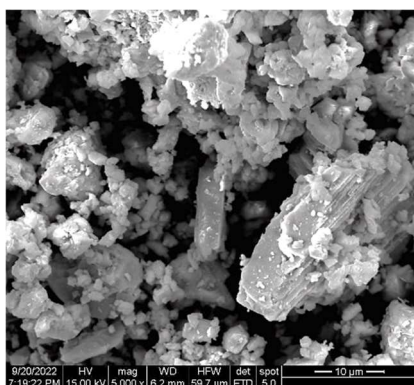
Для исследования влияния вида минерального наполнителя на эксплуатационные свойства клеевых смесей с комплексной добавкой в составе были исследованы фазовый и химический (оксидный) состав методами порошковой рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской флуоресценции, а также определены морфологические характеристики частиц методом растровой электронной микроскопии (табл. 3.9).

По химическому составу наполнители представляют собой кварцевую (Silverbond 4EW и Silverbond 30EW) и карбонатную (МП-1, Omyacarb 15-UR, Omyacarb 40-UR) муку.

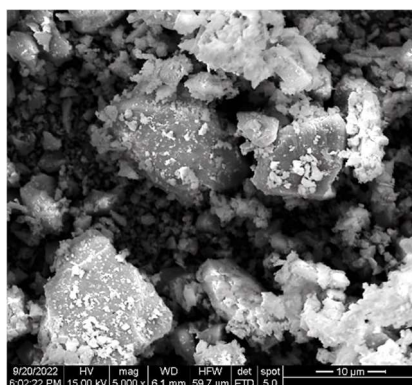
Анализ морфологии частиц минеральных наполнителей методом растровой электронной микроскопии показал разницу в форме и строении зерен. Зерна минерального порошка (рисунок 3.35 (а)) характеризуются более крупным размером пористых частиц пластинчатой формы. Частицы кварцевой муки 4EW и 30 EW (рисунок 3.35 (б-в)) отличаются угловатой формой зерен. Карбонатные наполнители 15-UR и 40-UR (рисунок 3.35 (г-д)) имеют большее количество частиц неправильной окатанной формы меньшей пористости.

Таблица 3.9 — Химический и гранулометрический состав наполнителей

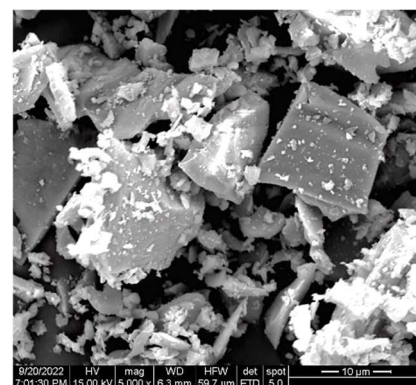
№	Определяемый показатель		Метод испытания	МП-1	4EW	30EW	15-UR	40-UR
1	Фазовый состав, %	Кварц SiO ₂	XRD (порошковая рентгеновская дифрактометрия)	8,9	100	100	-	-
		Кальцит CaCO ₃		80,1	-	-	94,3	94,0
		Доломит CaMg(CO ₃) ₂		11,0	-	-	5,7	6,0
2	Химический состав, %	SiO ₂	XRF (рентгеновская флуоресценция)	10,21	99,52	99,74	1,55	1,98
		Al ₂ O ₃		2,81	0,249	0,134	0,310	0,451
		MgO		1,45	0,102	0,111	3,490	3,151
		Fe ₂ O ₃		2,04	-	-	-	-
		K ₂ O		0,474	-	-	-	-
		TiO ₂		0,107	-	-	-	-
		CaO		81,70	-	-	94,36	94,20
		MnO		0,127	-	-	-	-
		P ₂ O ₅		0,243	-	-	-	-
		SrO		0,102	-	-	-	-
		SO ₃		0,578	-	-	0,151	0,112
		P ₂ O ₅		0,243	-	-	-	-
		Следовые кол-ва оксидов (< 0,1 %)		Na, Cu, Cr, Ni, Zn, Ar, V, Sc	Na, Fe, K, Ti, Ca, Mo, Zr, Mn, P, S, Cr	Na, Fe, Sr, Mn, P, K		



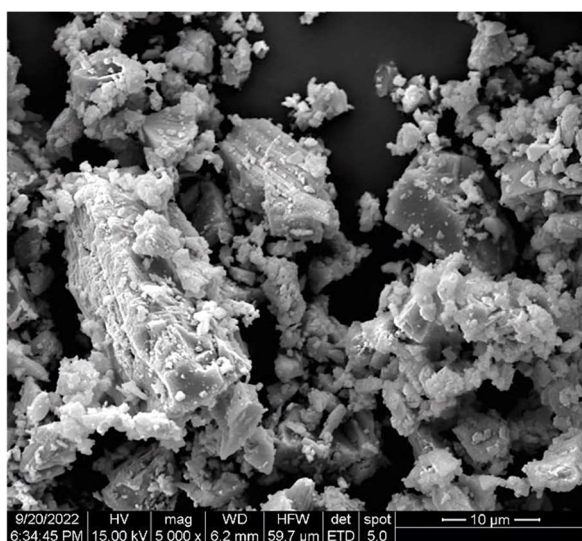
(а) МП-1



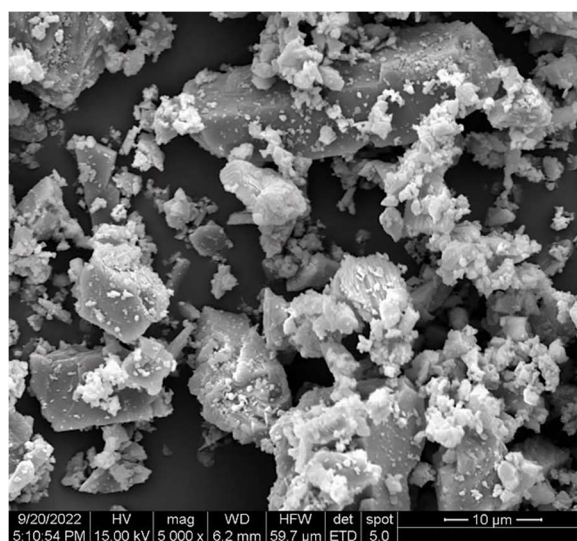
(б) 4EW



(в) 30EW



(г) 15-UR



(д) 40-UR

Рисунок 3.35 — Микрофотографии частиц наполнителя ув. 5000 крат

Основным критерием выбора минерального наполнителя являлось обеспечение наибольшей прочности сцепления клеевого раствора для различных условий применения при минимальной концентрации добавки ПАВ «Ан-1». По результатам исследований, представленных в п. 3.1-3.3 настоящей работы, жидкая добавка «Ан-1» в количестве 0,5 % показывает высокую эффективность при добавлении с водой затворения, что при пересчете на массу тонкомолотого наполнителя соответствует 2 %. Таким образом, согласно разработанному способу комплексные добавки на основе анионного ПАВ и минеральных наполнителей различного вида получали распылением 2 % жидкого анионного ПАВ «Ан-1».

Гранулометрические составы полученных комплексных добавок контролировали методом лазерной дифракции (табл. 3.10, рис. 3.36).

Таблица 3.10 — Гранулометрический состав комплексных добавок на основе ПАВ «Ан-1» и разных минеральных наполнителей

Определяемый показатель	Метод испытания	МП-1	4EW	30EW	15-UR	40-UR
Гранулометрический состав, мкм	PSD (лазерная дифракция)					
D10		2,1	1,0	2,8	1,7	1,9
D50		24,8	6,1	27,3	16,0	20,2
D90		312,9	19,3	72,6	50,7	73,8
D95		371,0	23,0	84,4	61,8	88,4
D99		455,8	29,5	104,4	81,5	112,7

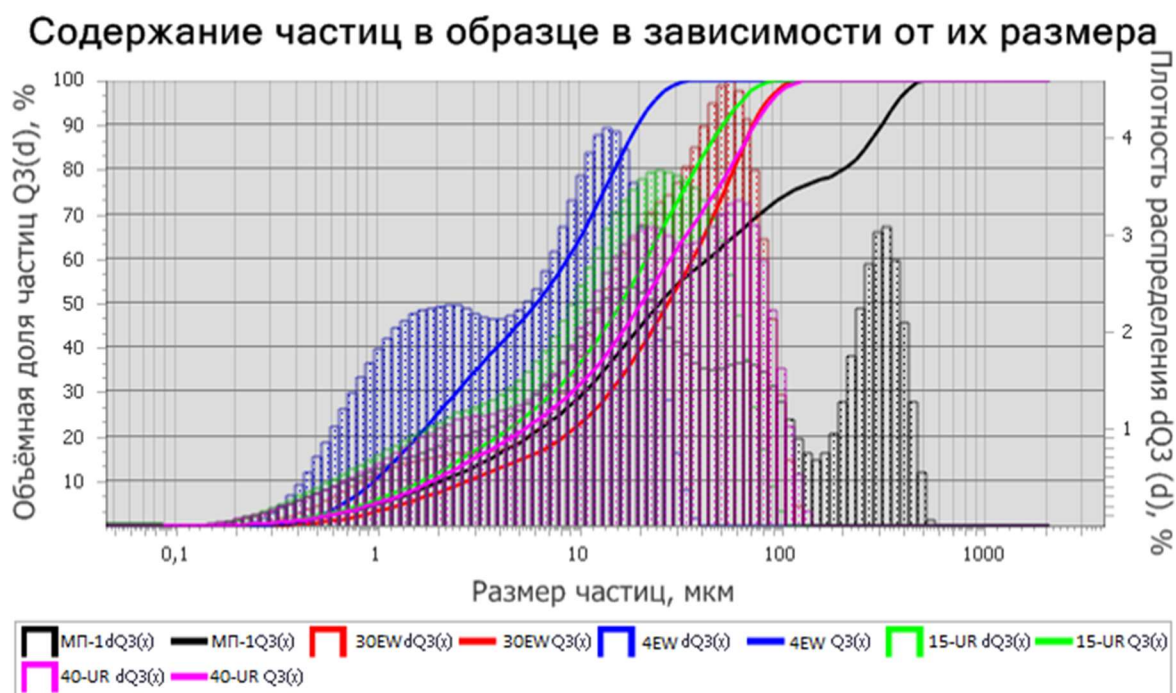


Рисунок 3.36 — Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц комплексных добавок по размерам

Наибольший размер частиц D99 добавки на основе минерального порошка МП-1 составляет 455,8 мкм, кварцевой муки 4EW и 30 EW - 29,5 мкм и 104,4 мкм соответственно и карбонатной муки 15-UR и 40-UR - 81,5 мкм и 112,7 мкм соответственно.

Влияние вида минерального наполнителя комплексной добавки на основе ПАВ «Ан-1» на способность к смачиванию и эксплуатационные свойства клеевых растворов исследовали согласно стандартным методикам, представленным в ГОСТ Р 56387.

Базовая рецептура клеевой смеси включала в себя портландцемент в количестве 35,0 %, кварцевый песок ПБ-150 в количестве 59,8 %, наполнитель - минеральный порошок МП-1 в количестве 5,0 % и эфир целлюлозы в количестве 0,2 %. Сухую часть отвешивали на весах с точностью до 0,001 г., затем тщательно перемешивали так, чтобы смесь приобрела гомогенное состояние. ВТ подбирали по результатам определения подвижности по расплыву конуса $Pr_k = (150 \pm 5)$ мм. ВТ оставалось неизменным для всех исследуемых составов ССС и составляло 0,19. Сухие добавки вводили в состав клеевой ССС в количестве 5,0 % (табл. 3.11).

Таблица 3.11 — Базовая рецептура и исследуемые составы клеевых смесей с комплексными добавками на основе ПАВ «Ан-1» и разных минеральных наполнителей

Маркировка состава Компонент	база	МП-1 + 2 % Ан-1	4EW + 2 % Ан-1	30EW + 2 % Ан-1	15-UR + 2 % Ан-1	40-UR + 2 % Ан-1
		Содержание, %				
Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Кварцевый песок ПБ-150-1	59,8	59,8	59,8	59,8	59,8	59,8
<i>Комплексная добавка</i>	-	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Минеральный порошок МП-1	5,0	-	-	-	-	-
Эфир целлюлозы НРМС 100000	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

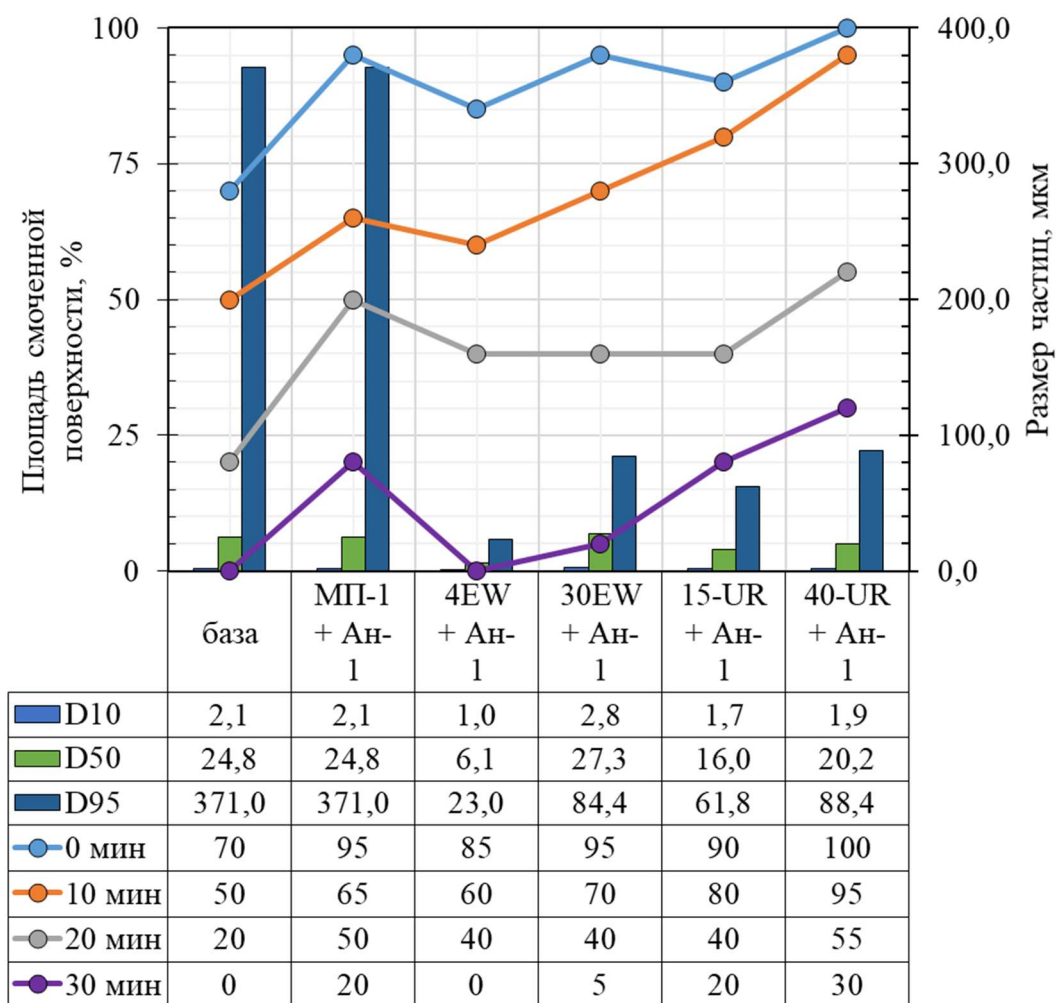


Рисунок 3.37 — Зависимость способности к смачиванию клеевых растворов от гранулометрического состава комплексной добавки

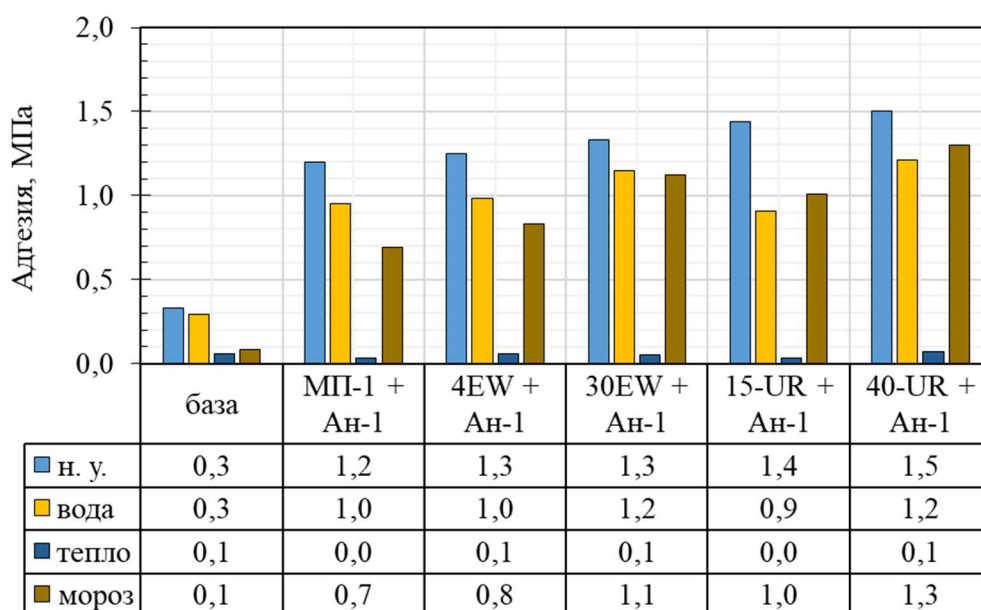


Рисунок 3.38 — Зависимость адгезии клеевых смесей после выдерживания в различных условиях от вида комплексной добавки

Анализ зависимостей, представленных на рисунках 3.37-3.38 показал:

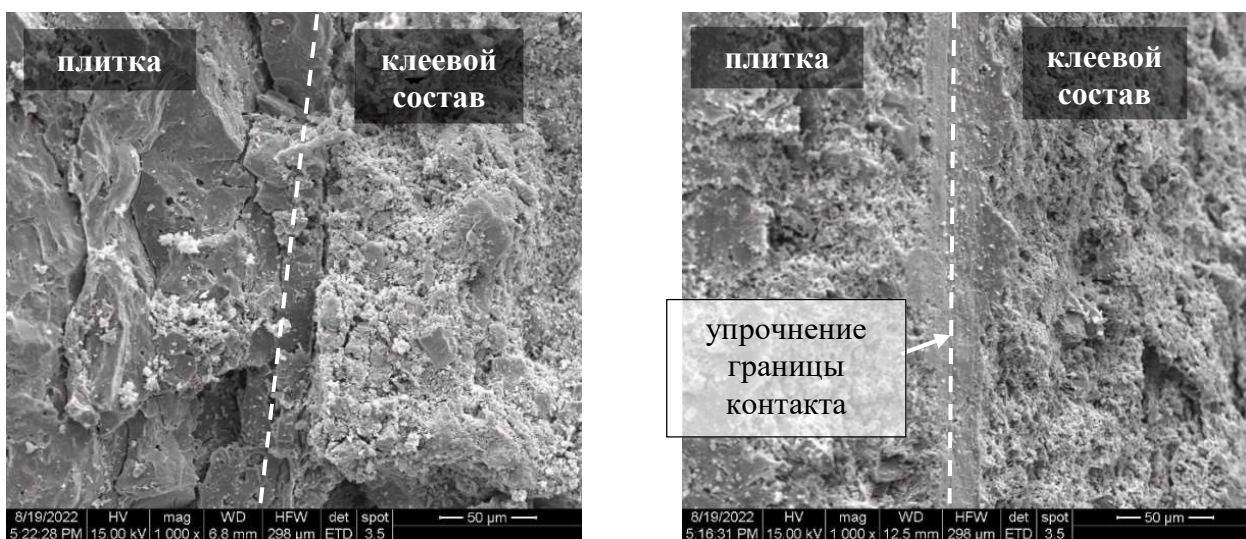
- наибольшие значения прочности сцепления клеевого раствора после выдерживания в различных условиях показала комплексная добавка на основе ПАВ «Ан-1» с минеральным наполнителем-носителем в виде тонкомолотого мрамора 40-UR со средним размером частиц $D_{50} = 20,2$ мкм и максимальным размером частиц $D_{95} = 88,4$ мкм;

- эффект повышения адгезии за счет совместного применения тонкомолотых карбонатных наполнителей и ПАВ в оптимальном количестве, заключается в формировании наилучшей микроструктуры адгезионного слоя, упрочнении контактных зон на границе керамическая плитка - раствор и ограничении микродефектов в нем, что в итоге способствует достижению высоких показателей адгезии и экономии расхода дорогостоящих диспергируемых полимерных порошков, что подтверждают результаты растровой электронной микроскопии границы контакта керамическая плитка/клеевой раствор (рис. 3.39).

Как показали результаты исследования, большая тонина помола карбонатного и кварцевого наполнителя негативным образом сказывается на адгезии раствора, что может быть связано с ростом водопотребности, снижением площади смачивания и контакта, приводящих к дальнейшему уменьшению плотности структуры, увеличению микропористости и понижению адгезионных связей. Как было показано ранее в исследовании [147] при использовании более грубого помола кварцевой муки в составах с поверхностно-активными добавками содержание свободной воды может приводить к повышению подвижности. Данный эффект может благоприятно сказываться на смачивании и адгезионной прочности.

Таким образом, можно сделать вывод, что с применением минерального наполнителя, представленного карбонатной мукой Omyacarb 40-UR с наименьшим $D_{10} = 1,9$ мкм, средним $D_{50} = 20,2$ мкм и наибольшим размером $D_{99} = 112,7$ мкм частиц окатанной формы, можно получить комплексную добавку

на основе анионного ПАВ «Ан-1», эффективнее всех повышающую адгезию клеевых растворов на цементном вяжущем.



30EW (кварцевая мука)

40-UR (карбонатная мука)

Рисунок 3.39 — Микрофотографии границы адгезионного контакта плитка - раствор с комплексными добавками на основе ПАВ «Ан-1» и разных минеральных наполнителей-носителей (ув. 1000 крат)

3.5 Применение комплексной добавки в клеевых ССС для приклеивания плиток с разным водопоглощением

Согласно ГОСТ Р 56387 применение клеевых смесей класса С0 для приклеивания плитки с низким водопоглощением менее 5 % ограничено. При этом на рынке керамической плитки в России доля керамогранита (плитки с водопоглощением не более 0,5 %), благодаря высокой стойкости к воздействию влаги и перепадов температур, с каждым годом увеличивается и в настоящий момент уже составляет более 50 %. Таким образом, для приклеивания плитки с водопоглощением не более 5 % необходимо использовать смеси класса не ниже С1 и С2.

Согласно таблицы 1-2 ГОСТ 13996 керамические плитки подразделяют на плитки с низким ($E \leq 3\%$), средним ($E \leq 10\%$) и высоким ($E > 10\%$) водопоглощением. На данном этапе работы были проведены исследования влияния водопоглощения керамических плиток на эксплуатационные свойства

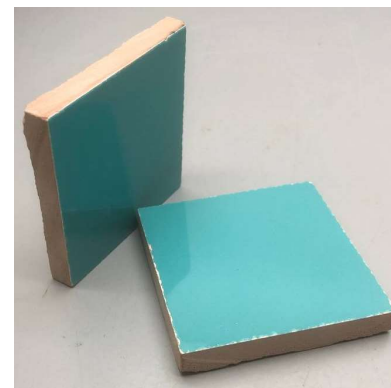
клеевых растворов с РПП и полученной комплексной добавкой на основе анионного ПАВ «Ан-1». В исследовании были использованы керамические плитки с низким (рис. 3.40 а) (НВ), средним (рис. 3.40 б) (СВ) и высоким (рис. 3.40 в) (ВВ) водопоглощением. Для испытаний прочности сцепления, керамические плитки приклеивали гладкой стороной.



(а) НВ - $E_{cp} = 0,2 \%$



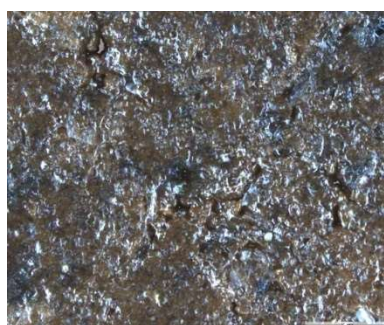
(б) СВ - $E_{cp} = 3,5 \%$



(в) ВВ - $E_{cp} = 15,0 \%$

Рисунок 3.40 — Внешний вид керамических плиток с разным водопоглощением

Качество и рельеф поверхности плиток с разным водопоглощением оценивали по результатам оптической микроскопии и растровой электронной микроскопии. Рельеф и оптические снимки плиток при увеличении 200 крат представлены на рисунках 3.41-3.42. В таблице 3.12 и на рисунке 3.43 приведены результаты определения параметров шероховатости плиток. Микрофотографии поверхностей плиток с разным водопоглощением при увеличении 2000 и 10000 крат представлены на рисунке 3.44.



НВ - $E_{cp} = 0,2 \%$



СВ - $E_{cp} = 3,5 \%$

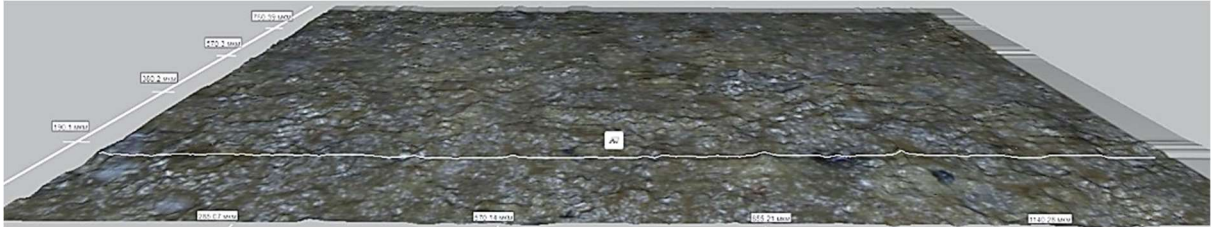


ВВ - $E_{cp} = 15,0 \%$

Рисунок 3.41 — Оптические снимки поверхности плиток с разным водопоглощением E_{cp} при увеличении 200 крат



низкое водопоглощение $E_{cp} = 0,2 \%$



среднее водопоглощение $E_{cp} = 3,5 \%$



высокое водопоглощение $E_{cp} = 15,0 \%$

Рисунок 3.42 — Рельеф поверхности плиток с разным водопоглощением

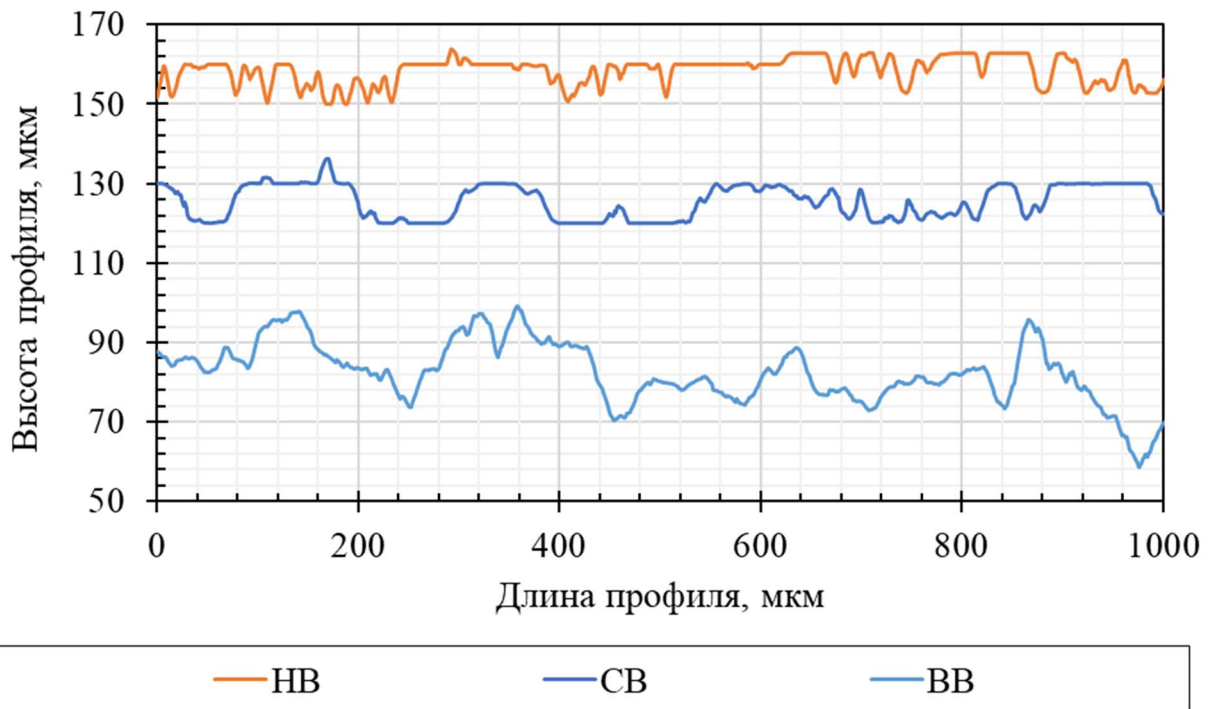
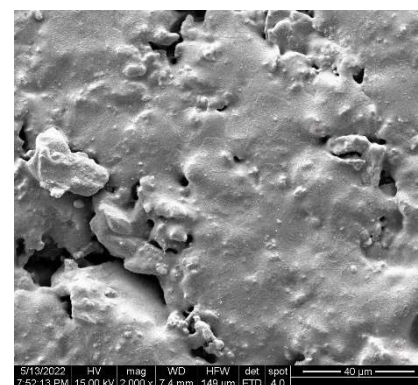
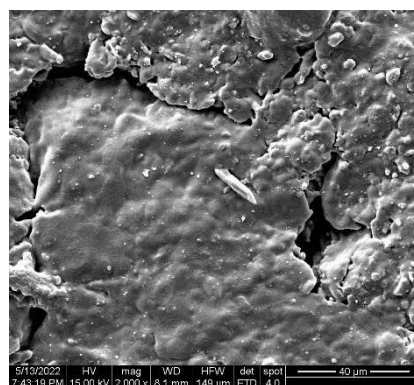
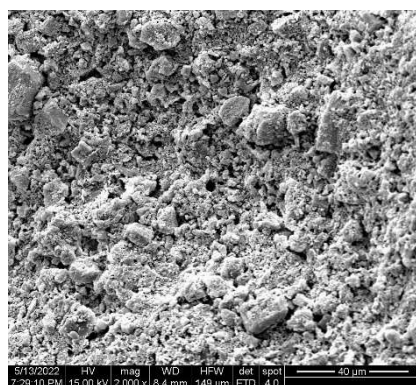


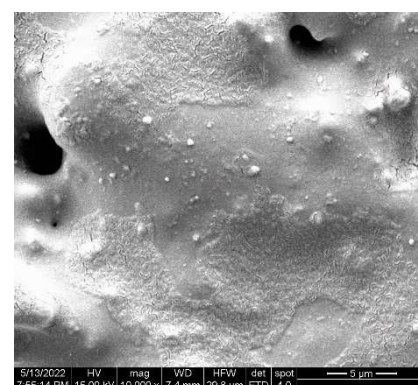
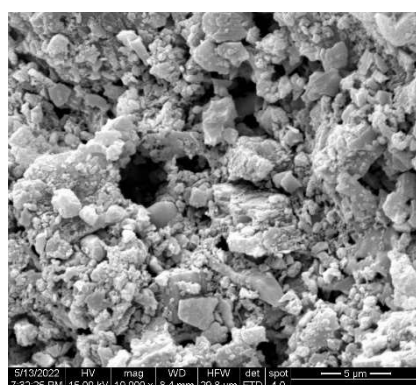
Рисунок 3.43 — Профили поверхности плиток с разным водопоглощением

Таблица 3.12 — Результаты определения параметров шероховатости поверхности по ГОСТ 2789 керамических плиток с разным водопоглощением

Параметр	Плитка с высоким водопоглощением (ВВ)	Плитка со средним водопоглощением (СВ)	Плитка с низким водопоглощением (НВ)
Среднеарифметическое отклонение профиля, Ra, мкм	2,5	1,6	1,3
Наибольшая высота профиля, Rz, мкм	34	14	12
Средний шаг неровностей, Sm, мм	0,125	0,080	0,063
Средний шаг неровностей по вершинам, S, мм	0,008	0,004	0,003



ув. 2000 крат



ув. 10000 крат

ВВ - $E_{cp} = 15,0 \%$

СВ - $E_{cp} = 3,5 \%$

НВ - $E_{cp} = 0,2 \%$

Рисунок 3.44 — Микрофотографии поверхностей керамических плиток с разным водопоглощением

Показатель Ra показывает среднеарифметическое абсолютных значений отклонений выбранных точек профиля от средней линии, Rz - сумму наибольшего

выступа профиля и глубины наибольшей впадины, S_m и S характеризуют неровности и местные выступы профиля поверхности. Исследованиями установлено, что поверхность керамической плитки, характеризующаяся наименьшими величинами параметров шероховатости, обладает более низким водопоглощением. Плитки с высоким водопоглощением обладают волнистой и рыхлой поверхностью с пористой микроструктурой и размером пор до 5 мкм. Плитки со средним водопоглощением обладают более плотной и гладкой поверхностью с присутствием в структуре микротрещин и наплывов. Плитки с низким водопоглощением обладают самой плотной и гладкой поверхностью с наименьшим количеством неровностей структуры и наименьшей высотой профиля. Согласно мнению А.В. Поциуса [96] большая шероховатость поверхности оказывает положительное влияние на механическое зацепление адгезива на субстрате. Соответственно, с точки зрения обеспечения лучшей механической адгезии, затекания адгезива в неровности и поры на поверхности плитки, наибольшим потенциалом обладают плитки с высоким водопоглощением.

Влияние водопоглощения керамических плиток на эксплуатационные свойства клеевых смесей исследовали согласно стандартным методикам, представленным в ГОСТ Р 56387.

Базовая рецептура клеевой смеси включала в себя портландцемент в количестве 35,0 %, кварцевый песок ПБ-150 в количестве 59,8 %, наполнитель - минеральный порошок МП-1 в количестве 5,0 % и эфир целлюлозы в количестве 0,2 %. Сухую часть отвешивали на весах с точностью до 0,001 г., затем тщательно перемешивали так, чтобы смесь приобрела гомогенное состояние. ВТ подбирали по результатам определения подвижности по расплыву конуса $Pr_k = (150 \pm 5)$ мм. ВТ оставалось неизменным для всех исследуемых составов ССС и составляло 0,19. Редиспергируемый полимерный порошок добавляли в количестве 1 % или 3 %, а комплексную добавку, изготовленную путем распыления 2 % жидкой поверхностной анионоактивной добавки «Ан-1» на тонкомолотый карбонатный наполнитель *Omyacarb 40-UR*, вводили в состав клеевой ССС в количестве 5 % (табл. 3.13).

На рисунках 3.45-3.46 показана зависимость прочности сцепления от водопоглощения керамических плиток при различных условиях выдерживания исследуемых клеевых смесей. Представленная на рисунке 3.47 гистограмма показывает во сколько раз увеличилась прочность сцепления после выдерживания в различных условиях клеевых составов с добавлением 3 % РПП и 1 % РПП с 5 % комплексной добавки с плитками низкого, среднего и высокого водопоглощения. Таблица 3.13 — Базовая рецептура и исследуемые составы клеевых растворов с добавками для приклеивания плиток с разным водопоглощением

Маркировка состава Компонент	база	3 % РПП	1 % РПП + 5 % КД
	Содержание, %		
Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н	35,0	35,0	35,0
Кварцевый песок ПБ-150-1	59,8	56,8	58,8
КД	-	-	5,0
Минеральный порошок МП-1	5,0	5,0	-
Эфир целлюлозы НРМС 100000	0,2	0,2	0,2
РПП Elotex 60W	-	3,0	1,0
ВТ	0,19		

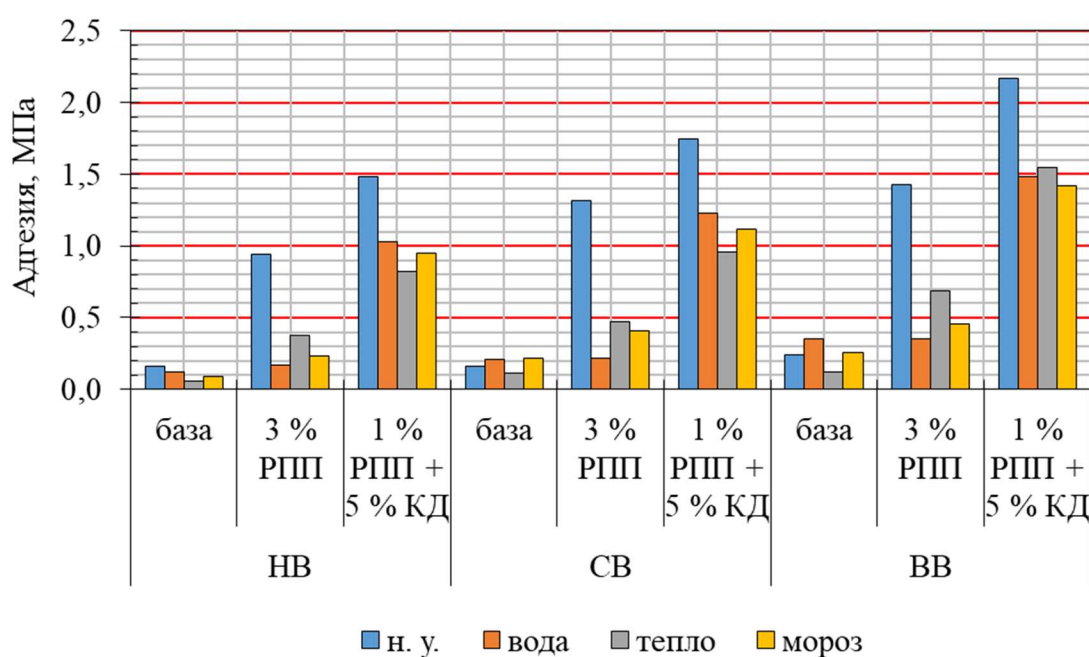


Рисунок 3.45 — Адгезия клеевых растворов с добавками после выдерживания в различных условиях к плиткам с разным водопоглощением

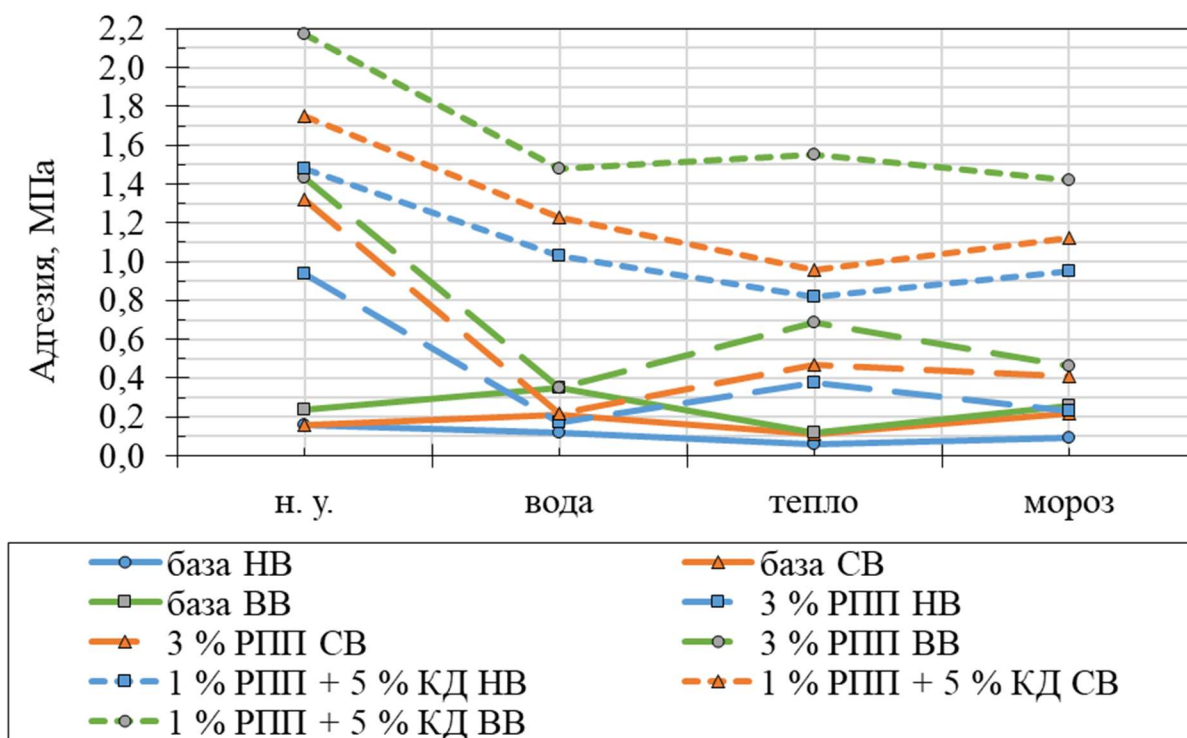


Рисунок 3.46 — Влияние условий выдерживания на адгезию клеевых растворов с добавками к плиткам с разным водопоглощением

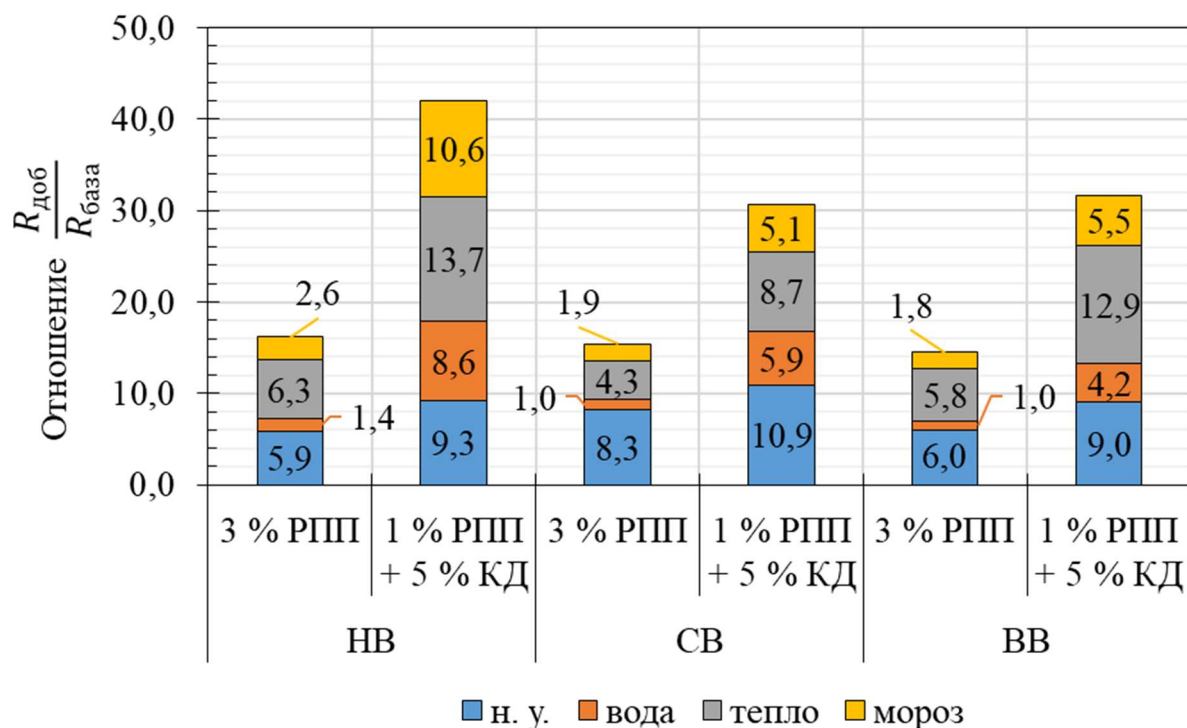


Рисунок 3.47 — Отношение адгезии клеевого раствора с добавками $R_{доб}$ к адгезии базового состава $R_{база}$ после выдерживания в различных условиях к плиткам с разным водопоглощением

Анализ результатов, представленных на рисунках 3.45-3.47 показал:

- с увеличением водопоглощения керамических плиток для всех клеевых составов наблюдалось повышение адгезии; значения прочности сцепления при различных условиях выдерживания показали следующую зависимость: $НВ < СВ < ВВ$, что может быть связано с влиянием шероховатости поверхности на механическое зацепление клеевой смеси;

- прочность сцепления при различных условиях выдерживания у базового клеевого состава и составов с применением только РПП или РПП совместно с комплексной добавкой на плитках с высоким водопоглощением в среднем была больше, чем у плиток с низким водопоглощением в 1,9 раз, а на плитках со средним водопоглощением в 1,5 раза;

- совместное применение РПП в количестве 1 % и комплексной добавки в количестве 5 % 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;

- введение РПП в количестве 3 % повышает адгезию клеевого раствора после нормальных условий в среднем в 6,7 раз, после тепла - в 5,5 раз, после мороза - в 2,1 раза; после воды адгезия клеевого состава с добавлением 3 % РПП практически не изменилась;

- введение РПП в количестве 1 % совместно с комплексной добавкой в количестве 5 % повышает адгезию клеевого раствора после нормальных условий в среднем в 9,7 раз, после воды - в 6,2 раза, после тепла - в 11,8 раз и после мороза - в 7,1 раз.

На рисунке 3.45 отмечается, что адгезия клеевого раствора с добавлением РПП в количестве 1 % совместно с комплексной добавкой в количестве 5 % после выдерживания в различных условиях к плиткам с высоким водопоглощением сильно превышает минимальные требования ГОСТ Р 56387 к клею класса С2 (адгезия после выдерживания во всех условиях должна быть не менее 1 МПа), следовательно, при правильном подборе количества модифицирующих добавок

возможно оптимизировать экономические затраты на производство клеевой ССС данного назначения.

При испытании адгезионной прочности клеевых составов к плиткам с разным водопоглощением исследовали характеры разрушения клеевых соединений. Руководствуясь требованиями положений метода фотограмметрии [117], получали ортотрансформированное изображение поверхности образцов с соблюдением относительного и полного масштаба (рис. 3.48). При помощи программного обеспечения (ПО) Agisoft Metashape визуализировали растровые карты высот образцов, представляющие собой результат вычитания карты высот с оставшимися следами клеевого раствора на поверхности и карты высот поверхности плитки. Процент площади поверхности когезионного разрушения S_k (рис. 3.49) и свободной поверхности S_c без следов адгезионного или когезионного контакта (рис. 3.50), определяли с использованием ПО Adobe Photoshop. Процент площади адгезии рассчитывали по формуле (3.3):

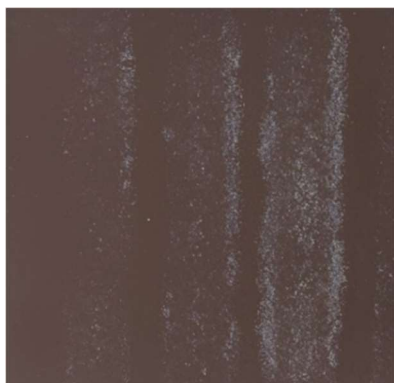
$$S_a = 100 - S_k - S_c \quad (3.3)$$

где:

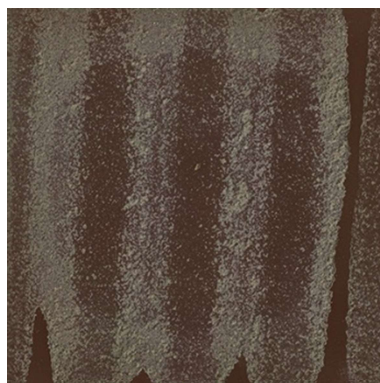
S_k — площадь когезионного разрушения, %;

S_c — площадь поверхности, на которой отсутствуют следы раствора, %.

Результаты расчета основных параметров S_k , S_c и S_a для оценки характера разрушения клеевого соединения при испытании адгезии представлены на рисунке 3.51. Представленные результаты являются усредненными для каждой серии образцов.



НВ / база



НВ / 3 % РПП



НВ / 1 % РПП + 5 % КД



СВ / база



СВ / 3 % РПП



СВ / 1 % РПП + 5 % КД



ВВ / база

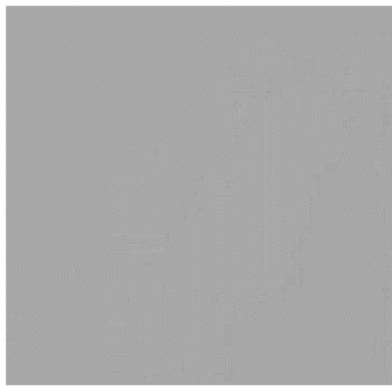


ВВ / 3 % РПП

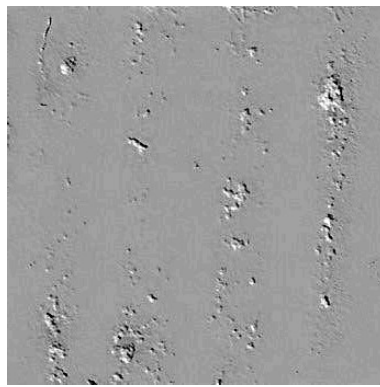


ВВ / 1 % РПП + 5 % КД

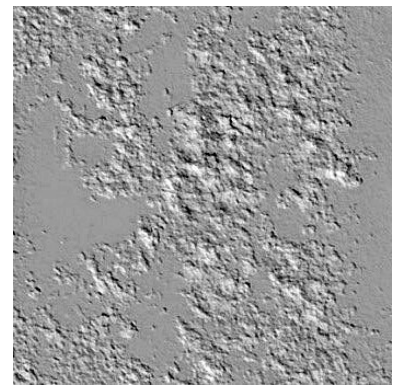
Рисунок 3.48 — Ортофотоплан поверхности образцов после испытания



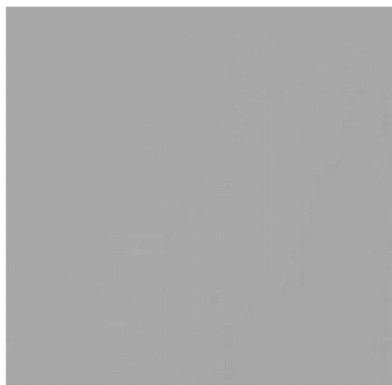
НВ / база



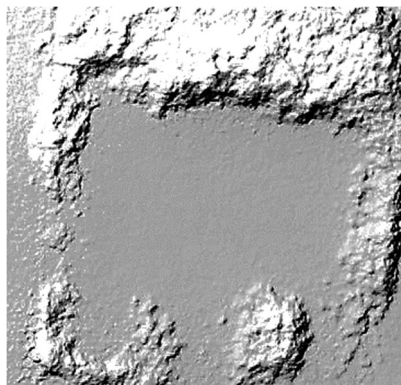
НВ / 3 % РПП



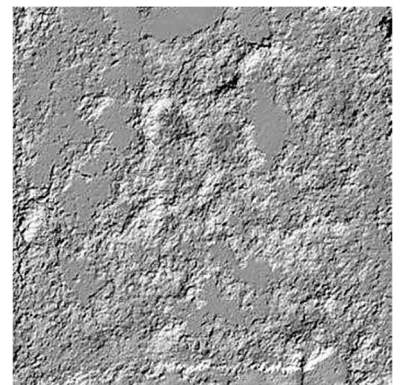
НВ / 1 % РПП + 5 % КД



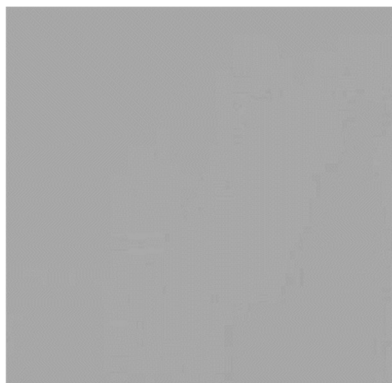
СВ / база



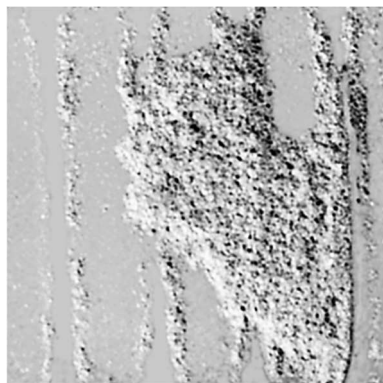
СВ / 3 % РПП



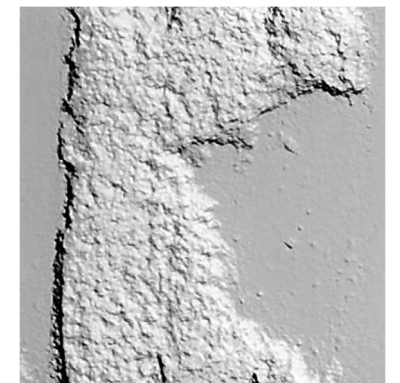
СВ / 1 % РПП + 5 % КД



ВВ / база

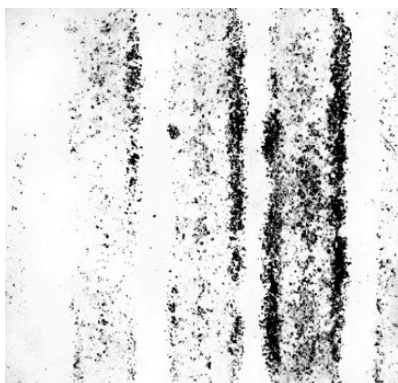


ВВ / 3 % РПП



ВВ / 1 % РПП + 5 % КД

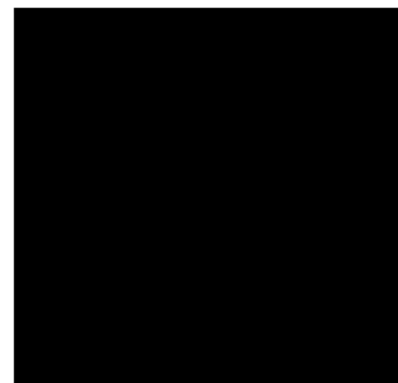
Рисунок 3.49 — Определение площади поверхности когезионного разрушения S_k



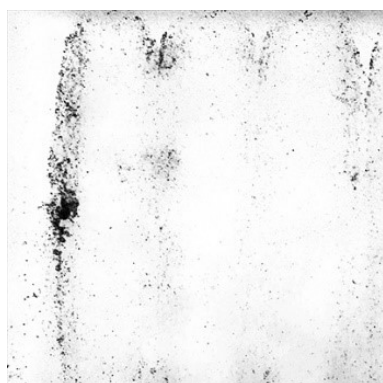
HB / база



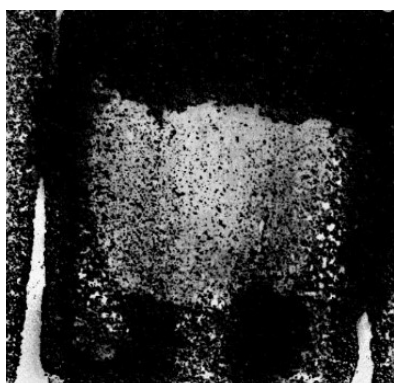
HB / 3 % РПП



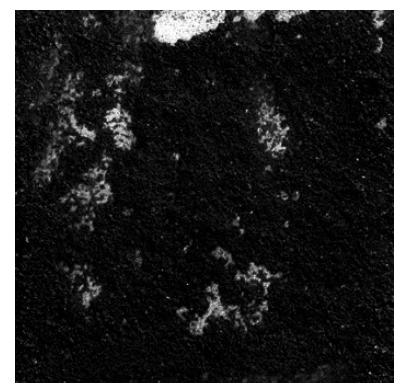
HB / 1 % РПП + 5 % КД



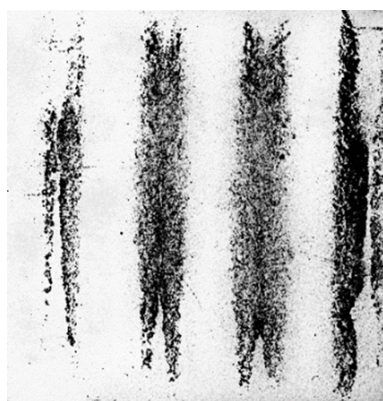
СВ / база



СВ / 3 % РПП



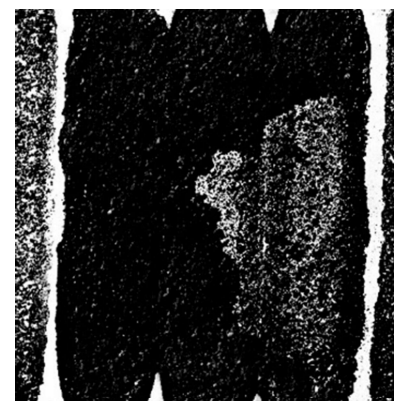
СВ / 1 % РПП + 5 % КД



ВВ / база



ВВ / 3 % РПП



ВВ / 1 % РПП + 5 % КД

Рисунок 3.50 — Определение площади поверхности, на которой отсутствуют следы клеевого раствора S_c (белые области)

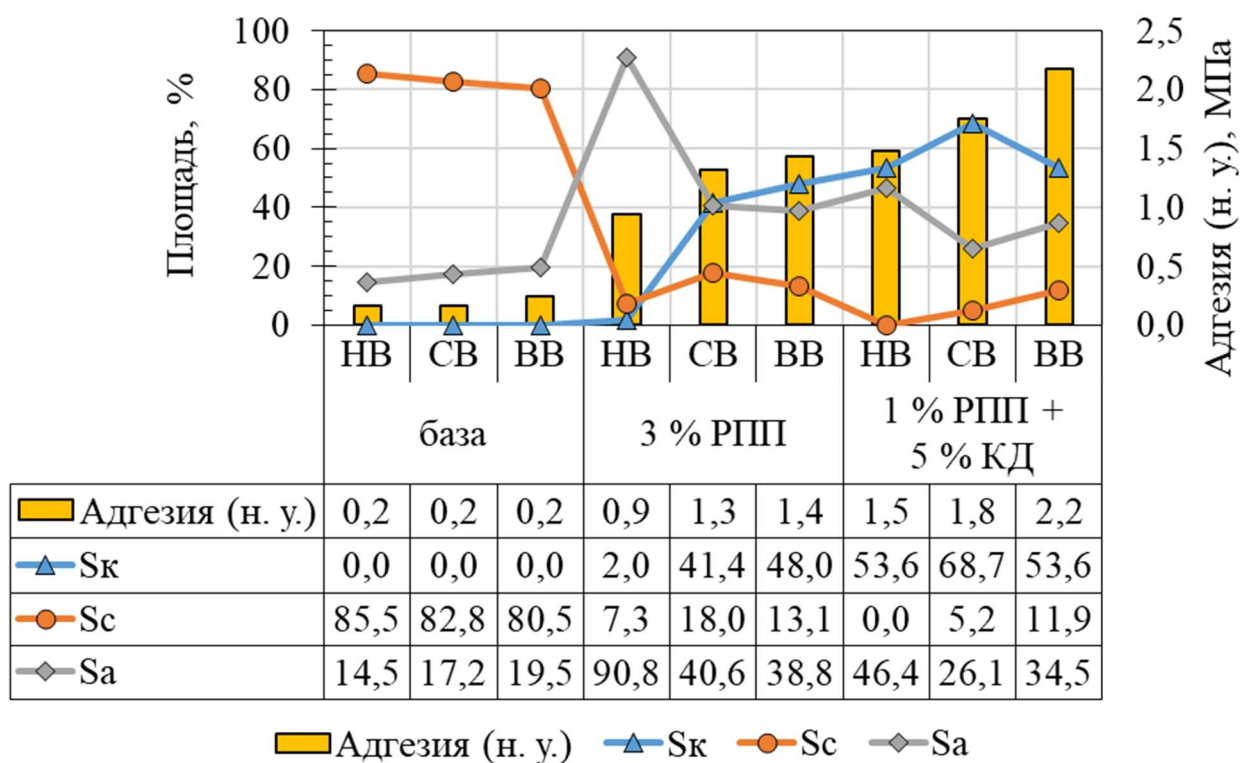


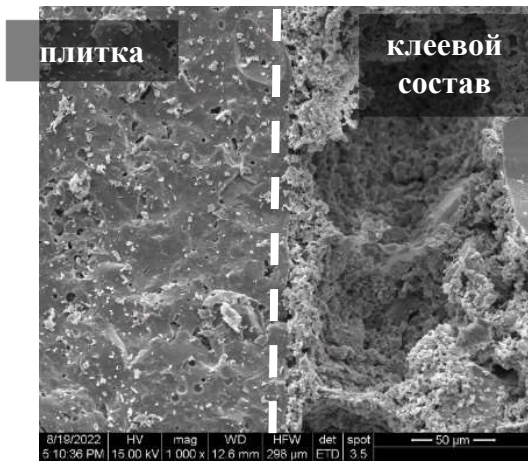
Рисунок 3.51 — Влияние оценочных параметров характера разрушения клеевого соединения с разным содержанием модифицирующих добавок на адгезию плиток с разным водопоглощением

С добавлением в состав клеевой смеси РПП или РПП совместно с комплексной добавкой повышается площадь когезионного разрушения, из чего следует, что модифицирование клеевых составов добавками редуцируемого полимерного порошка и комплексной добавки на основе тонкомолотого мрамора UR-40, обработанного анионным ПАВ «Ан-1» в количестве 2 % по массе наполнителя, кардинальным образом меняет характер разрушения с адгезионного (с преимуществом свободной площади без следов клеевого состава) на когезионный. Клеевые составы с когезионным характером разрушения характеризуются большей адгезионной прочностью. Составы с применением РПП и комплексной добавкой показали наименьшие значения площади свободной поверхности, из чего следует вывод, что данные добавки значительно улучшают контакт плиток и цементного геля. С повышением водопоглощения плиток, площадь свободной поверхности повышается на 12 %, что может быть связано с

процессом впитывания воды поверхностью плитки, приводящим к уменьшению смачивания поверхности.

Электронно-микроскопические исследования адгезионного контакта керамических плиток с разным водопоглощением и клеевого раствора с добавлением РПП в количестве 1 % и комплексной добавки в количестве 5 % (рис. 3.52 а-в) подтверждают наличие в контактной зоне тесного контакта адгезива и субстрата. Данный эффект обеспечивается в том числе, благодаря повышению способности к смачиванию клеевым раствором плитки за счет диспергирующего и пластифицирующего эффекта комплексной добавки, а также образованию прочных связей «полимер-плитка» на границе контакта (рис. 3.52 а). Полимер с гидроксильными функциональными группами действует как связующее вещество между керамической плиткой и наноразмерными гидратами силикатов кальция цемента через водородные связи [146].

Таким образом, можно сделать вывод, что от водопоглощения керамических плиток будет зависеть степень модификации клеевой смеси химическими добавками, при этом обеспечение более тесного контакта при формировании адгезионного контакта плитка - клеевой состав за счет эффективного смачивания может обеспечить повышенные эксплуатационные свойства клеевых смесей на цементном вяжущем.



ув. 1000 крат

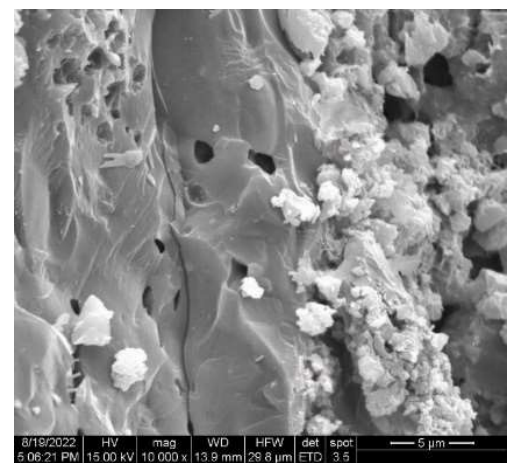


ув. 10000 крат

(а) НВ

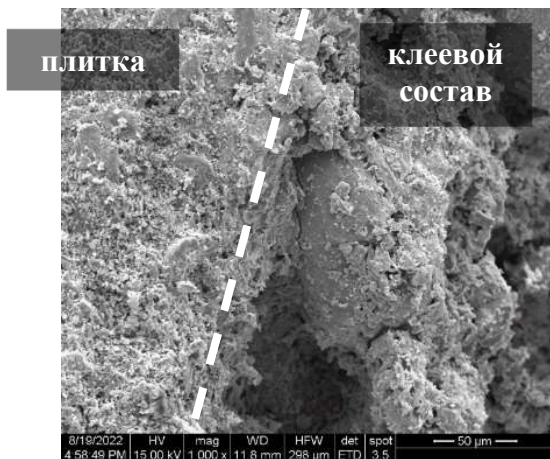


ув. 1000 крат

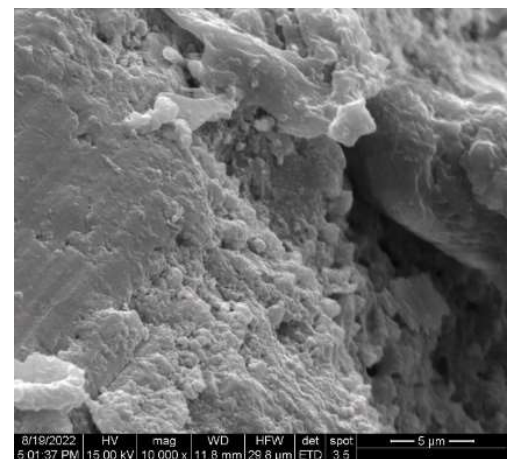


ув. 10000 крат

(б) СВ



ув. 1000 крат



ув. 10000 крат

(в) ВВ

Рисунок 3.52 — Микрофотографии контактной зоны керамическая плитка /
клеевой раствор с добавлением 1 % РПП и 5 % комплексной добавки

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

Исследованиями установлено, что наибольшей перспективой применения в качестве добавок, повышающих адгезию клеевых ССС, обладают поверхностные анионоактивные добавки. Неионные, а также катионные ПАВ снижают адгезионную прочность клеевых составов на цементном вяжущем. Амфотерный ПАВ, представляющий собой водный раствор алкиламин карбоксилата моносоль щелочного металла в рамках данной работы не оказал положительного эффекта на адгезию, однако, принимая во внимание нестабильность и зависимость свойств ПАВ данного вида от условий применения (рН, температура и др.), остается перспективным более детальное изучение его влияния на цементные системы.

Эффективность применения анионных ПАВ в качестве добавок, повышающих адгезию, определяется путем подбора их дозировки 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).

Повышенные показатели адгезии клеевых смесей с добавками анионных ПАВ в воздушно-сухих условиях достигаются за счет управления процессом смачивания на границе керамическая плитка - клеевой раствор и образования прочных водородных связей в зоне адгезионного контакта. Благодаря адсорбции стабилизирующих анионных поверхностно-активных веществ на положительно заряженных цементных гидратах образуются электростатические барьеры, препятствующие флокуляции цемента и действующие как механизм диспергирования, что обеспечивает эффективную смачиваемость поверхности плитки клеевым раствором. При адсорбции свободных полярных групп анионных ПАВ на гидрофильных участках аморфной силикатной поверхности образуются прочные водородные связи между гидроксильными группами, силанольными группами и межслойной не связанной водой наноразмерного С-S-H геля.

Влияние анионного ПАВ на снижение поверхностного натяжения жидкостью затворения на границе адгезионного контакта не является решающим фактором в обеспечении лучшего смачивания керамической поверхности клеевым раствором. Наибольшее влияние на смачиваемость оказывает химическое строение анионных добавок и их адсорбционное поведение, регулирующие процессы гидратации цементного вяжущего.

Правильный подбор соотношения редиспергируемого полимерного порошка и анионной добавки наряду с экономическим эффектом, позволяет достичь высоких показателей эксплуатационных свойств клеевых растворных смесей и разработать клеевые смеси стандартного С1 и повышенного С2 классов, применяемых для выполнения не только внутренних, но и наружных работ.

Установлено, что повышение прочности сцепления клеевых ССС достигается введением в состав клеевой ССС модифицирующей добавки, изготовленной путем распыления жидкой поверхностной анионоактивной добавки на тонкомолотый карбонатный наполнитель. Повышение прочности сцепления достигается за счет формирования наилучшей микроструктуры адгезионного слоя, упрочнения контактных зон на границе плитка - раствор, и ограничения микродефектов, что, как результат, обеспечивает высокие показатели адгезии и экономит расход дорогостоящих импортных модифицирующих добавок.

Водопоглощение керамических плиток, используемых для облицовочных работ, влияет на степень модификации клеевой смеси химическими добавками. С повышением водопоглощения представляется возможным проектирование составов клеевых смесей с меньшим расходом модифицирующих добавок редиспергируемого полимерного порошка и комплексной добавки.

ГЛАВА 4. ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВОВ КЛЕЕВЫХ ССС С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ

4.1 Реализация эксперимента с помощью математических методов

Целью применения математических методов является представление аппроксимирующих выражений (эмпирических формул) зависимостей прочности сцепления после выдерживания в различных условиях клеевых смесей с применением комплексной добавки для проектирования составов с повышенной технико-экономической эффективностью и комплексом заданных свойств.

Для реализации целей математического планирования на этапах подготовки, проведения, обработки и анализа результатов эксперимента решались такие задачи как: планирование эксперимента, реализация эксперимента путем проведения испытаний согласно плану; обработка результатов с проверкой статистических гипотез и получением уравнений математической регрессии; проверка адекватности полученных уравнений регрессий методом наименьших квадратов с расчетом коэффициента детерминации.

Условия проведения эксперимента. В качестве варьируемых факторов, оказывающих наибольшее влияние на эксплуатационные свойства клеевых смесей, по результатам изучения объекта исследования, были приняты:

- содержание комплексной добавки (КД) (x_1);
- содержание РПП на основе сополимера винилацетата и этилена (x_2);
- значение водопоглощения E_{cp} керамической плитки (x_3).

Для эксперимента изготавливали концентрат комплексной добавки, путем распыления 24 масс. % от наполнителя жидкого анионного ПАВ на основе эфира многоосновной карбоновой кислоты на тонкомолотый карбонатный наполнитель Oтусарb 40-UR со средним размером частиц D50 - 20,2 мкм. При содержании данной комплексной добавки-концентрата в составе клеевой смеси в дозировке 5 масс. % ССС, содержание чистого ПАВ составит примерно 1,2 % масс. ССС (или около 6 % при пересчете на массу воды затворения). Содержание комплексной

добавки в составе клеевой смеси в количестве 5 масс. % установлено по технологическим соображениям, так как дальнейшее повышение количества может привести к дополнительным экономическим тратам или изменению технологических процессов на производстве (например, увеличению количества силосов, в связи с повышением объемов хранения добавок на производстве), при этом введение комплексной добавки в том же количестве, что и РПП, не требует дополнительных операций.

При изготовлении образцов для испытаний расход портландцемента принимался равным 35,0 масс. %, кварцевого песка 59,8 % и эфира целлюлозы 0,2 масс. %. Расход минерального порошка зависел от содержания комплексной добавки (варьируемого фактора x_1) и принимался равным 0 % при $x_1 = 5,0$ %; 0,8 % при $x_1 = 4,2$ %; 2,1 % при $x_1 = 2,9$ %; 2,9 % при $x_1 = 2,1$ %; 3,8 % при $x_1 = 1,3$ %; 4,6 % при $x_1 = 0,4$ %; 5,0 % при $x_1 = 0,0$ %. Расход воды принимался равным 19 масс. %. В таблице 4.1 представлены условия трехфакторного эксперимента.

Таблица 4.1 — 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	

Шаги варьирования факторов x_1 и x_2 были установлены, исходя из технико-экономических соображений: введение в состав клеевой смеси комплексной добавки более 5,0 масс. % совместно с РПП в количестве более 1,0 масс. % нецелесообразно. Уровень варьирования фактора x_3 был установлен по результатам изучения области применения объекта исследования, в результате которого были подобраны керамические плитки, наиболее широко представленные на рынке для устройства плиточной облицовки при строительстве, ремонте и реконструкции зданий и сооружений и обладающие низкими, средними и высокими значениями водопоглощения.

В качестве функций отклика приняты: прочность сцепления (адгезия) после выдерживания в воздушно-сухой среде (нормальные условия) y_1 , прочность сцепления (адгезия) после выдерживания в водной среде y_2 , прочность сцепления (адгезия) после выдерживания при высоких температурах y_3 и прочность сцепления (адгезия) после циклического замораживания и оттаивания y_4 .

План эксперимента и эксплуатационные свойства клеевых смесей представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 — План эксперимента и эксплуатационные свойства клеевых смесей

№ опыта	Натуральные значения переменных			Функции отклика			
	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	y_4
	КД	РПП	Еср	$\overline{\text{Ан. у.}}$	$\overline{\text{Авода}}$	$\overline{\text{Атепло}}$	$\overline{\text{Амороз}}$
1	0,0	0	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
2	0,0	0	3,5	0,2	0,2	0,1	0,2
3	0,0	0	15	0,2	0,2	0,1	0,3
4	0,0	1,0	0,2	0,5	0,1	0,1	0,1
5	0,0	1,0	3,5	0,6	0,1	0,1	0,3
6	0,0	1,0	15	0,6	0,1	0,1	0,4
7	0,0	0,5	0,2	0,3	0,1	0,0	0,0
8	0,0	0,5	3,5	0,3	0,1	0,0	0,2
9	0,0	0,5	15	0,3	0,1	0,0	0,2
10	0,4	0	0,2	1,5	1,2	0,0	1,3
11	1,3	0	0,2	1,4	0,9	0,0	1,2
12	2,1	0	0,2	1,5	1,1	0,1	1,1
13	2,9	0	0,2	1,5	1,1	0,1	1,2
14	4,2	0	0,2	1,6	1,3	0,0	1,3
15	5,0	0	0,2	1,6	1,2	0,0	1,4
16	0,4	0	3,5	1,4	1,1	0,0	1,3
17	1,3	0	3,5	1,4	1,0	0,0	1,2

Продолжение таблицы 4.2 — План эксперимента и эксплуатационные свойства клеевых смесей

№ опыта	Натуральные значения переменных			Функции отклика			
	x ₁	x ₂	x ₃	y ₁	y ₂	y ₃	y ₄
	КД	РПП	Еср	Ан.у.	Авода	Атепло	Амороз
18	2,1	0	3,5	1,4	1,1	0,1	1,4
19	2,9	0	3,5	1,4	1,2	0,1	1,4
20	4,2	0	3,5	1,6	1,4	0,0	1,3
21	5,0	0	3,5	1,6	1,4	0,0	1,4
22	0,4	0	15	1,6	1,2	0,0	1,4
23	1,3	0	15	1,2	1,0	0,1	1,3
24	2,1	0	15	1,3	1,0	0,1	1,2
25	2,9	0	15	1,5	1,3	0,1	1,3
26	4,2	0	15	1,7	1,5	0,1	1,5
27	5,0	0	15	1,6	1,4	0,0	1,5
28	0,4	1,0	0,2	1,5	1,2	0,8	1,0
29	1,3	1,0	0,2	1,5	1,1	0,8	0,8
30	2,1	1,0	0,2	1,5	1,2	0,8	0,9
31	2,9	1,0	0,2	1,7	1,3	1,0	0,9
32	4,2	1,0	0,2	1,8	1,5	1,2	1,0
33	5,0	1,0	0,2	2,0	1,6	1,1	1,2
34	0,4	1,0	3,5	1,8	1,4	1,0	1,1
35	1,3	1,0	3,5	2,0	1,6	0,9	1,1
36	2,1	1,0	3,5	2,1	1,5	1,0	1,1
37	2,9	1,0	3,5	2,1	1,7	1,1	1,3
38	4,2	1,0	3,5	2,1	1,6	1,3	1,3
39	5,0	1,0	3,5	2,2	1,8	1,3	1,5
40	0,4	1,0	15	2,2	1,8	1,6	1,4

Окончание таблицы 4.2 — План эксперимента и эксплуатационные свойства
клеевых смесей

№ опыта	Натуральные значения переменных			Функции отклика			
	x ₁	x ₂	x ₃	y ₁	y ₂	y ₃	y ₄
	КД	РПП	Еср	Ан.у.	Авода	Атепло	Амороз
41	1,3	1,0	15	2,3	1,8	1,4	1,6
42	2,1	1,0	15	2,2	1,7	1,5	1,7
43	2,9	1,0	15	2,3	1,7	1,6	1,8
44	4,2	1,0	15	2,3	1,7	1,6	1,8
45	5,0	1,0	15	2,4	1,9	1,8	2,0
46	0,4	0,5	0,2	1,1	0,9	0,3	0,6
47	1,3	0,5	0,2	1,2	1,0	0,4	0,7
48	2,1	0,5	0,2	1,3	1,1	0,4	0,7
49	2,9	0,5	0,2	1,5	1,1	0,5	0,8
50	4,2	0,5	0,2	1,6	1,3	0,6	0,6
51	5,0	0,5	0,2	1,5	1,3	0,5	0,5
52	0,4	0,5	3,5	1,0	0,9	0,4	0,7
53	1,3	0,5	3,5	1,2	1,0	0,4	0,8
54	2,1	0,5	3,5	1,4	1,2	0,5	0,8
55	2,9	0,5	3,5	1,6	1,2	0,6	0,8
56	4,2	0,5	3,5	1,7	1,3	0,6	0,6
57	5,0	0,5	3,5	1,6	1,3	0,6	0,5
58	0,4	0,5	15	1,1	1,0	0,4	0,8
59	1,3	0,5	15	1,4	1,3	0,5	0,8
60	2,1	0,5	15	1,5	1,3	0,5	0,9
61	2,9	0,5	15	1,7	1,6	0,6	0,9
62	4,2	0,5	15	1,9	1,7	0,7	0,7
63	5,0	0,5	15	1,8	1,7	0,6	0,6

При анализе собранных экспериментальных данных применялись следующие основные инструменты:

- используемая в Data Science среда обработки данных на базе программного обеспечения с открытым исходным кодом Jupyter Notebook (jupyter.org);
- высокоуровневый язык программирования общего назначения Python v.3.8.8;
- программные библиотеки NumPy и Pandas на языке Python для обработки и анализа данных;
- программная библиотека Matplotlib на языке Python, а также программное обеспечение Tableau Public для интерактивной графической визуализации данных.

Аппроксимирующие выражения (эмпирические формулы) зависимостей основных эксплуатационных свойств клеевых смесей разрабатывалась с использованием прогнозных моделей на базе алгоритмов машинного обучения с применением программной библиотеки Scikit-learn для Python. Основная задача заключалась в подборе параметров математической модели для известного характера функциональной зависимости, чтобы они наилучшим образом описывали экспериментальные данные.

В качестве функции потерь как меры количества ошибок, которые регрессия делает на наборе данных (оценки адекватности подобранной модели), применялся метод наименьших квадратов, в связи с чем для оценки качества модели машинного обучения `LinearRegression()` библиотеки Scikit-learn была использована метрика `r2_score` модуля `sklearn.metrics`, характеризующая коэффициент детерминации R^2 (4.1):

$$R^2 = 1 - \frac{D[y|x]}{D[y]} \quad (4.1)$$

где: $D[y] = \sigma_y^2$ – дисперсия случайной величины y ;

$D[y|x] = \sigma^2$ – дисперсия ошибки математической модели.

Отражая долю дисперсии зависимой переменной как разницу между единицей и значением дисперсии случайной ошибки модели в дисперсии зависимой переменной коэффициент детерминации R^2 в наилучшем случае способен принимать значение 1,0. Это имеет место быть, когда отношение в формуле (4.1) стремится к 0, т.е. ошибка модели с переменными намного меньше ошибки модели с константой. Коэффициент может принимать отрицательные значения, что свидетельствует о неадекватности модели. Достаточно точными при этом, как правило, считают модели с коэффициентом детерминации R^2 более 80 %, что эквивалентно коэффициенту корреляции свыше 90 %.

Для решения задачи получения моделей, описывающих свойства клеевых смесей для различных условий применения в виде математического уравнения, позволяющей разрабатывать клеевые смеси с комплексной добавкой по заданным показателям эксплуатационных свойств, приоритет отдавался использованию полиномиальной регрессионной модели вида (4.2):

$$Y_i = \beta_0 + \sum_i^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (4.2)$$

где: Y_i – значение функции отклика (критерия);

β_i – коэффициенты;

x_i – кодированные значения входящих факторов.

Полиномиальная регрессия представляет собой форму регрессионного анализа, в котором взаимосвязь между независимой переменной x и зависимой переменной y моделируется как многочлен n -й степени от x .

Аппроксимирующую функцию ищут в виде полинома n степени, при этом степень полинома повышают до тех пор, пока величина коэффициента детерминации, характеризующего ошибку аппроксимации, не будет удовлетворять условию $R^2 > 0,8$.

Результаты эксперимента.

Представленные в таблице 4.2 среднеарифметические значения функций отклика были получены по результатам 5 параллельных испытаний. При помощи

инструментов программных библиотек NumPy и Pandas полученные экспериментальные данные были проверены:

- на предмет наличия резко отклоняющихся результатов (грубых наблюдений) по критерию Стьюдента;
- однородности дисперсий по критерию Кохрена (отношение максимальной дисперсии к сумме всех дисперсий).

При выполнении проверки результатов экспериментов на наличие ошибок или брака (данных, экспериментальные значения t-критериев которых превышают табличное t-распределение Стьюдента (2,78) при 5%-ном уровне значимости и числе степеней свободы $f_1 = 4$), ошибочные опыты были исключены из расчетов, гипотеза об однородности дисперсий подтверждена (экспериментальные значения критерия Кохрена для всех функций отклика не превышали табличного значения при 5%-ном уровне значимости и $N = 63$ (0,0748)). После статистической обработки экспериментальных данных приступали к регрессионному анализу с применением программной библиотеки Scikit-learn. Полученные соотношения предсказанных значений полиномиальных аппроксимирующих функций отклика 1-ой, 2-ой и 3-ей степени представлены на рисунках 4.1-4.4. В таблице 4.3 представлены результаты вычисления коэффициентов детерминации для математических моделей аппроксимации основных эксплуатационных свойств клеевых смесей.

Таблица 4.3 — Результаты вычисления коэффициентов детерминации для математических моделей аппроксимации основных эксплуатационных свойств клеевых смесей

Значение коэффициента детерминации R^2 при степени полинома	$y_1 = A_{н.у.}$	$y_2 = A_{вода}$	$y_3 = A_{тепло}$	$y_4 = A_{мороз}$
n = 1	0,56	0,55	0,76	0,27
n = 2	0,76	0,70	<u>0,89</u>	0,72
n = 3	<u>0,83</u>	<u>0,80</u>	0,92	<u>0,86</u>

Примечание: значения, выделенные нижним подчеркиванием, удовлетворяют условию $R^2 > 0,8$ и обеспечивают необходимый уровень точности модели

Согласно результатам, представленным в таблице 4.3, полиномиальная регрессионная модель функции $A_{\text{тепло}}$ показала минимально допустимую ошибку аппроксимации при $n = 2$, а функций $A_{\text{н.у.}}$, $A_{\text{вода}}$ и $A_{\text{мороз}}$ - при $n = 3$.

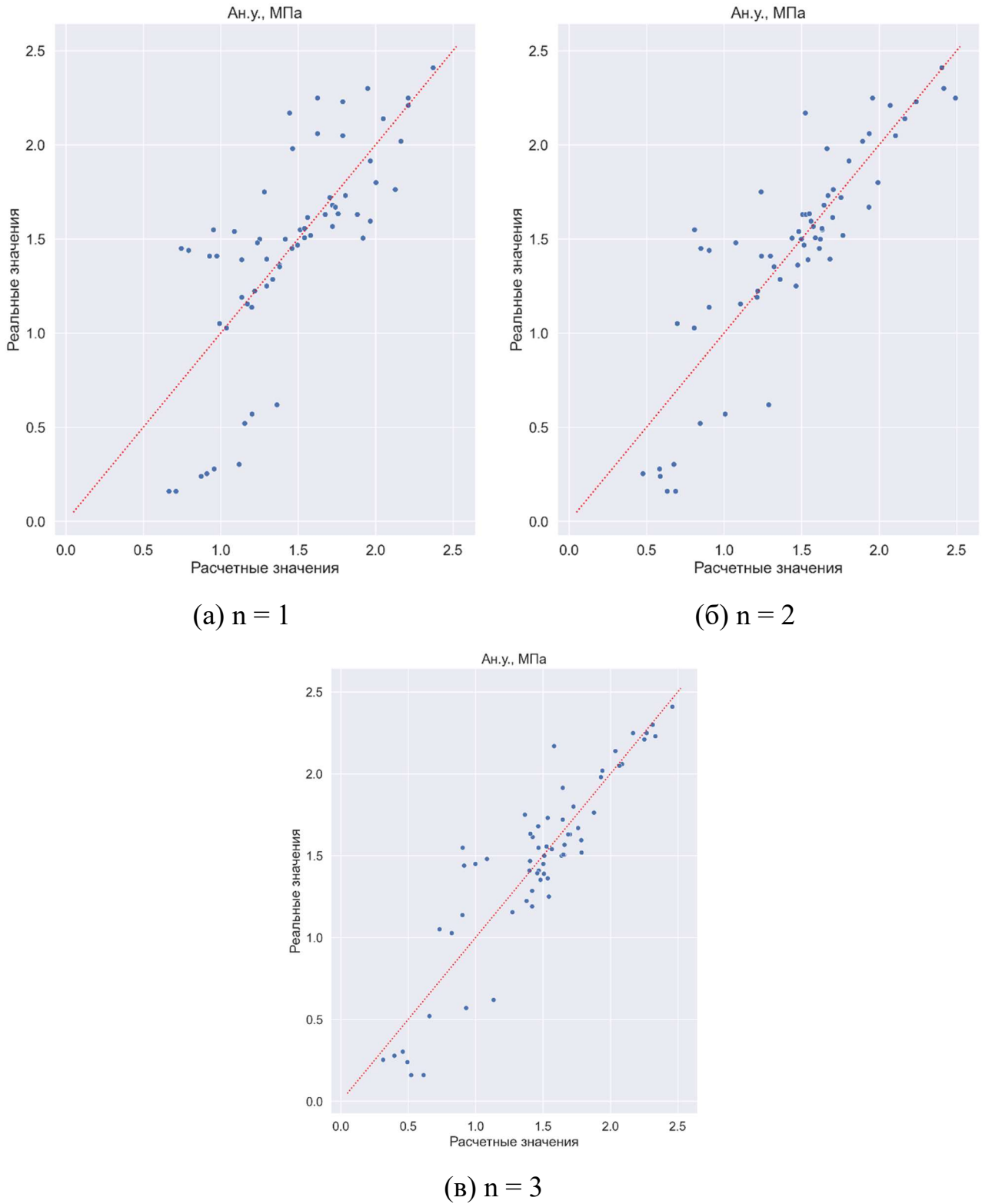


Рисунок 4.1 — Визуализация оценки точности аппроксимации для полиномиальной модели функции отклика « $A_{\text{н.у.}}$ » n -й степени

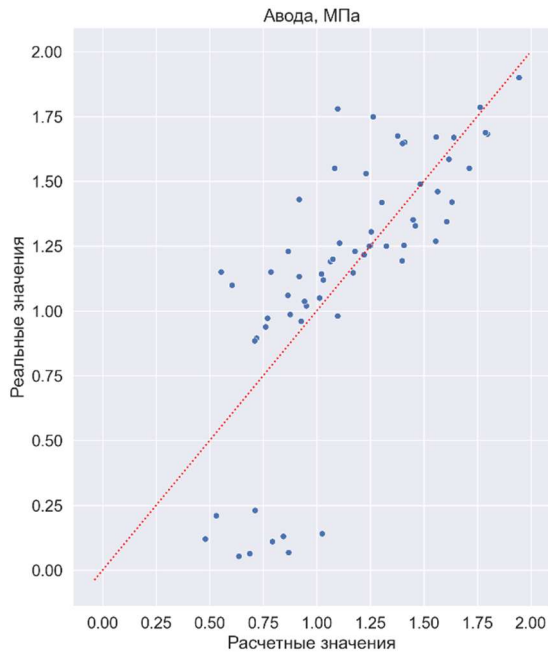
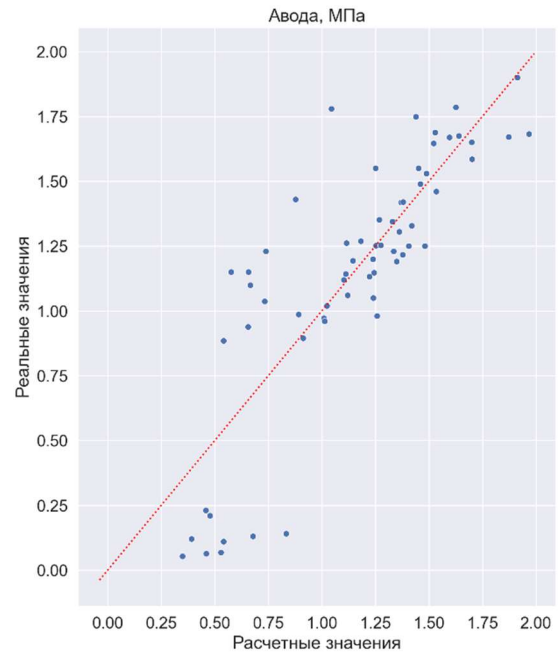
(а) $n = 1$ (б) $n = 2$ (в) $n = 3$

Рисунок 4.2 — Визуализация оценки точности аппроксимации для полиномиальной модели функции отклика «А_{вода}» n -й степени

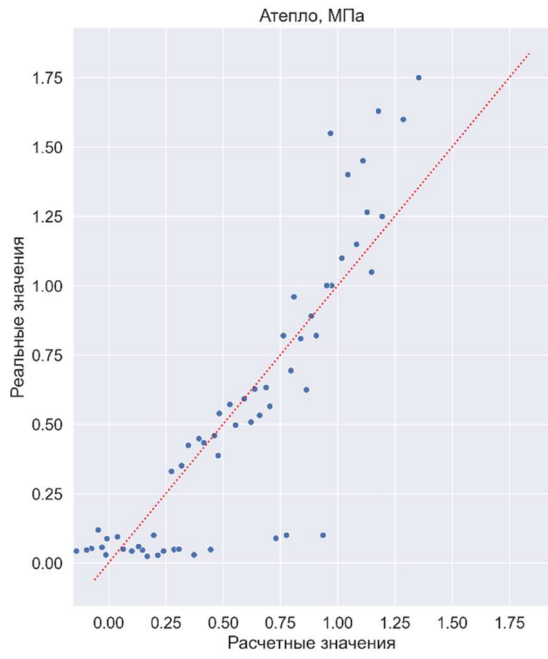
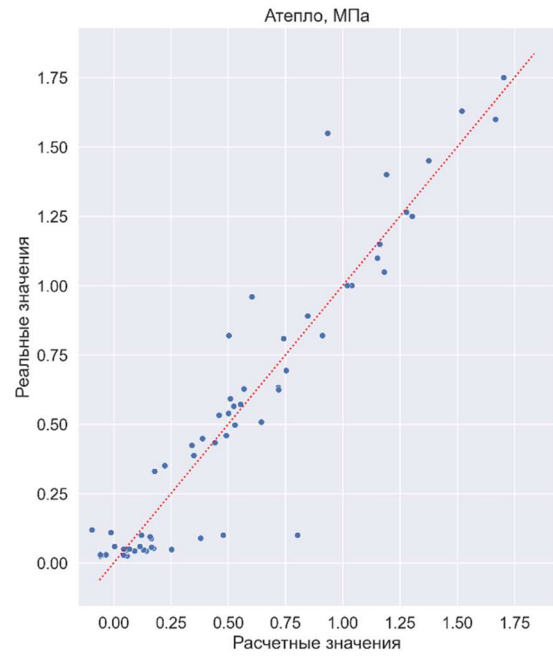
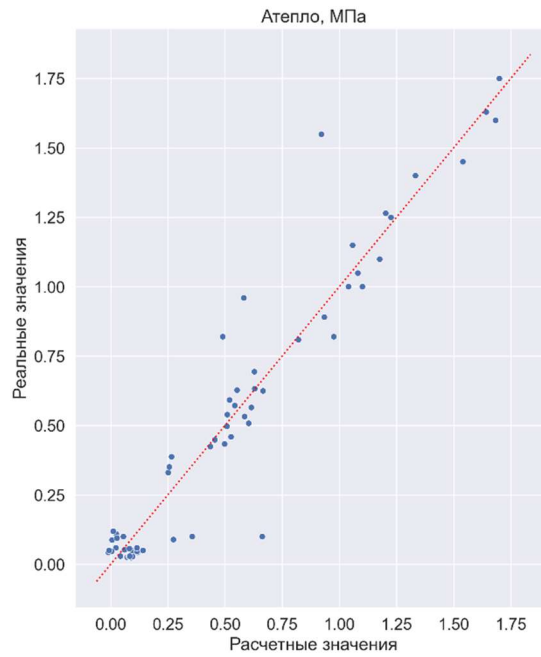
(а) $n = 1$ (б) $n = 2$ (в) $n = 3$

Рисунок 4.3 — Визуализация оценки точности аппроксимации для полиномиальной модели функции отклика «А_{тепло}» n -й степени

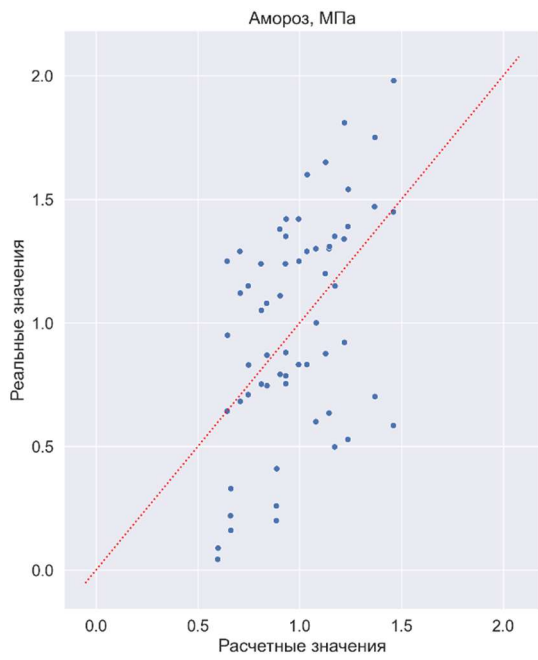
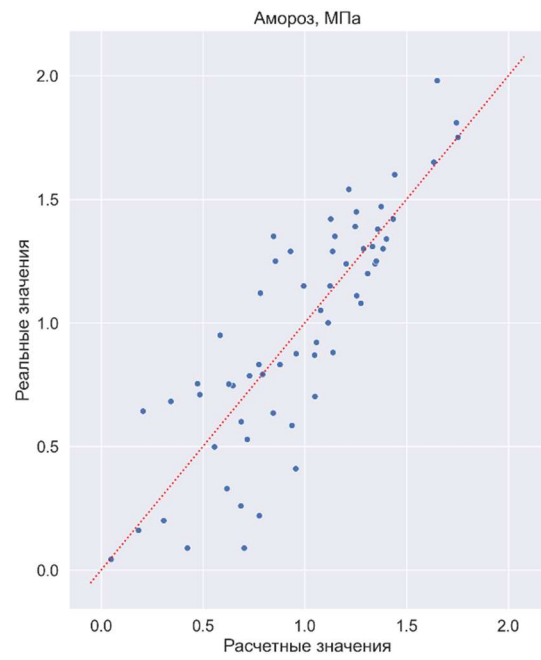
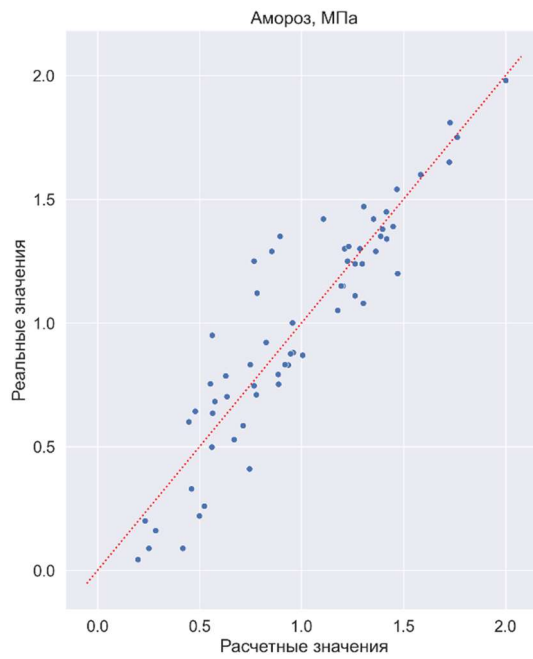
(а) $n = 1$ (б) $n = 2$ (в) $n = 3$

Рисунок 4.4 — Визуализация оценки точности аппроксимации для полиномиальной модели функции отклика « $A_{\text{амороз}}$ » n -й степени

Таким образом, общие уравнения полиномиальных аппроксимирующих регрессий для 3-х варьируемых факторов функций отклика, обеспечивающие требуемый уровень точности, приобретают следующий вид (4.3-4.4):

при $n = 2$

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1^2 + b_5x_1x_2 + b_6x_1x_3 + b_7x_2^2 + b_8x_2x_3 + b_9x_3^2 \quad (4.3)$$

при $n = 3$

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1^2 + b_5x_1x_2 + b_6x_1x_3 + b_7x_2^2 + b_8x_2x_3 + b_9x_3^2 + b_{10}x_1^3 + b_{11}x_1^2x_2 + b_{12}x_1^2x_3 + b_{13}x_1x_2^2 + b_{14}x_1x_2x_3 + b_{15}x_1x_3^2 + b_{16}x_2^3 + b_{17}x_2^2x_3 + b_{18}x_2x_3^2 + b_{19}x_3^3 \quad (4.4)$$

где: y – значение функции отклика (критерия);

b_i – коэффициенты;

x_i – кодированные значения входящих факторов.

Полученные по результатам регрессионного анализа коэффициенты аппроксимирующих полиномиальных функций отклика представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 — Полученные коэффициенты аппроксимации полиномиальных аппроксимирующих регрессий функций отклика

№ коэффициента	Функция отклика	$y_1 = A_{н.у.}$	$y_2 = A_{вода}$	$y_3 = A_{тепло}$	$y_4 = A_{мороз}$
0		0,6134	0,41029	0,0050	0,41609
1		1,1198	0,95425	0,1476	1,01076
2		-0,9045	-0,67228	-0,0366	-0,54295
3		-0,0029	-0,00047	-0,0046	0,00260
4		-0,4172	-0,38355	-0,0320	-0,36552
5		0,2440	0,34739	0,1727	-0,58117
6		0,0065	0,01206	0,0013	0,00380
7		0,1874	0,11074	0,4045	0,03899
8		0,1248	0,08323	0,0353	-0,02924
9		-0,0087	-0,00141	-0,0001	0,00780
10		0,0473	0,04585	-	0,04044
11		-0,0155	-0,03621	-	0,01999

Окончание таблицы 4.4 — Полученные коэффициенты аппроксимации полиномиальных аппроксимирующих регрессий функций отклика

№ коэффициента \ Функция отклика	$y_1 = A_{н.у.}$	$y_2 = A_{вода}$	$y_3 = A_{тепло}$	$y_4 = A_{мороз}$
12	-0,0006	-0,00078	-	-0,00105
13	-0,1267	-0,11831	-	0,47469
14	-0,0009	-0,00294	-	0,00528
15	-0,0001	-0,00028	-	0,00003
16	0,7333	0,50225	-	0,32996
17	0,0086	-0,02039	-	0,07134
18	-0,0061	-0,00255	-	-0,00105
19	0,0006	0,00008	-	-0,00050

После подстановки найденных коэффициентов в уравнения (4.3-4.4), алгебраические полиномы приобретают следующий вид (4.5-4.8):

$$\begin{aligned}
 y_1 = & 0,6134 + 1,1198x_1 - 0,9045x_2 - 0,0029x_3 - 0,4172x_1^2 + \\
 & 0,2440x_1x_2 + 0,0065x_1x_3 + 0,1874x_2^2 + 0,1248x_2x_3 - 0,0087x_3^2 + \\
 & 0,0473x_1^3 - 0,0155x_1^2x_2 - 0,0006x_1^2x_3 - 0,1267x_1x_2^2 - 0,0009x_1x_2x_3 - \\
 & 0,0001x_1x_3^2 + 0,7333x_2^3 + 0,0086x_2^2x_3 - 0,0061x_2x_3^2 + 0,0006x_3^3
 \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned}
 y_2 = & 0,41029 + 0,95425x_1 - 0,67228x_2 - 0,00047x_3 - 0,38355x_1^2 + \\
 & 0,34739x_1x_2 + 0,01206x_1x_3 + 0,11074x_2^2 + 0,08323x_2x_3 - 0,00141x_3^2 + \\
 & 0,04585x_1^3 - 0,03621x_1^2x_2 - 0,00078x_1^2x_3 - 0,11831x_1x_2^2 - \\
 & 0,00294x_1x_2x_3 - 0,00028x_1x_3^2 + 0,50225x_2^3 - 0,02039x_2^2x_3 - \\
 & 0,00255x_2x_3^2 + 0,00008x_3^3
 \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned}
 y_3 = & 0,005 + 0,1476x_1 - 0,0366x_2 - 0,0046x_3 - 0,0320x_1^2 + \\
 & 0,1727x_1x_2 + 0,0013x_1x_3 + 0,4045x_2^2 + 0,0353x_2x_3 - 0,0001x_3^2
 \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned}
y_4 = & 0,41609 + 1,01076x_1 - 0,54295x_2 + 0,0026x_3 - 0,36552x_1^2 - \\
& 0,58117x_1x_2 + 0,0038x_1x_3 + 0,03899x_2^2 - 0,02924x_2x_3 + 0,0078x_3^2 + \\
& 0,04044x_1^3 + 0,01999x_1^2x_2 - 0,00105x_1^2x_3 + 0,47469x_1x_2^2 + \\
& 0,00528x_1x_2x_3 + 0,00003x_1x_3^2 + 0,32996x_2^3 + 0,07134x_2^2x_3 - \\
& 0,00105x_2x_3^2 + 0,0005x_3^3
\end{aligned} \tag{4.8}$$

По результатам эксперимента с применением математических методов установлена точная модель зависимостей прочности сцепления после выдерживания в различных условиях клеевых составов с применением комплексной добавки в количестве от 0 до 5,0 масс. % и релаксационного полимерного порошка в количестве от 0 до 1,0 масс. %. При этом данная модель позволяет учесть свойства керамических плиток, водопоглощение которых оказывает непосредственное влияние на адгезионные свойства клеевых соединений. Полученные трехфакторные аппроксимирующие выражения зависимостей основных эксплуатационных свойств клеевых смесей позволили осуществить подбор необходимого содержания комплексной добавки в клеевых ССС, для обеспечения их соответствия требованиям к определенному классу по ГОСТ Р 56387.

4.2 Пример расчета содержания комплексной добавки в клеевых ССС

Рассматривалась следующая задача: без применения РПП необходимо разработать клеевую ССС класса С0 для внутренних работ, для приклеивания плитки с известным водопоглощением 13,5 % по массе. Согласно ГОСТ Р 56387 клеевой раствор класса С0 должен обеспечивать минимальную прочность сцепления (адгезию) после воздушно-сухой среды 0,5 МПа. После решения уравнения (4.5) при известных величинах $x_2 = 0$ % и $x_3 = 13,5$ %, минимальное расчетное значение содержания КД в составе клеевой ССС (x_1), удовлетворяющее условию $y_1 \geq 0,5$ МПа, составит 0,1 %. Для проверки правильности подбора содержания КД, в лабораторных условиях испытали фактическую адгезионную

прочность подобранного состава после выдерживания в воздушно-сухой среде (табл. 4.5).

Расширенная неопределенность U при испытании прочности сцепления по ГОСТ Р 56387 получена на основе оценок большого числа нормально-распределенных входных величин, описываемых регулярными распределениями вероятностей, согласно ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008, приложение G, п. G 6.6 при $k=2$ с уровнем доверия приблизительно 95 % и составляет 12,50 %. Результат измерений можно представить в виде (4.9):

$$A_{\text{факт}} \pm = 0,01 \cdot U \cdot A_{\text{ср}} = 0,01 \cdot 12,50 \cdot 0,6 = 0,1 \text{ МПа} \quad (4.9)$$

Таблица 4.5 — Пример подбора содержания КД для клеевой ССС класса С0

Компонент	Содержание, %		
ЦЕМ I 42,5 Н	35,0		
ПБ-150-1	59,8		
МП-1	4,9		
КД	0,1		
ЭЦ НРМС 100000	0,2		
РПП 60W	0		
ВТ	0,19		
Назначение клеевой ССС	Для внутренних работ, для приклеивания плитки с водопоглощением 13,5 % по массе		
Определяемый показатель	Треб. зн.	Расч. зн.	Факт. зн.
$A_{н.у.}$, МПа	> 0,5	0,5	(0,6 ± 0,1)
$A_{вода}$, МПа	не регламентируется		
$A_{тепло}$, МПа	не регламентируется		
$A_{мороз}$, МПа	не регламентируется		

По результатам проверки было получено, что фактическое среднеарифметическое значение адгезии клеевой ССС с добавлением 0,1 % комплексной добавки и без применения РПП при приклеивании плиток с высоким водопоглощением 13,5 % по массе составляет (0,6 ± 0,1) МПа, что соответствует требованиям, предъявляемым к клеевым ССС класса С0. Полученное фактическое значение адгезии подтверждает корректность выполненного расчета содержания

комплексной добавки для обеспечения расчетного значения прочности сцепления равного 0,5 МПа.

Теперь рассмотрим задачу по подбору содержания комплексной добавки для разработки составов клеевых ССС классов С1 и С2. Данные клеевые смеси, согласно заданию, предназначаются для внутренних и наружных работ, для приклеивания керамогранита с водопоглощением 0,12 % по массе и отличаются тем, что смесь класса С2 может быть применена при устройстве облицовки по клеевой прослойке выше первого этажа (повышенные требования), а смесь класса С1 - не выше 1-го этажа.

Согласно ГОСТ Р 56387 клеевой раствор класса С1 должен обеспечивать минимальную прочность сцепления (адгезию) после воздушно-сухой среды, после выдерживания в водной среде, после выдерживания при высоких температурах и после циклического замораживания и оттаивания 0,5 МПа. Минимальное содержание РПП из экономических соображений составляет 0,5 %. После решения уравнений (4.5-4.8) при известных величинах $x_2 = 0,5 \%$ и $x_3 = 0,12 \%$, расчетное значение содержания КД в составе клеевой ССС (x_1), удовлетворяющее условиям $y_1 \geq 0,5$ МПа, $y_2 \geq 0,5$ МПа, $y_3 \geq 0,5$ МПа и $y_4 \geq 0,5$ МПа, составит 2,5 %.

Согласно ГОСТ Р 56387 клеевой раствор класса С2 должен обеспечивать минимальную прочность сцепления (адгезию) после воздушно-сухой среды, после выдерживания в водной среде, после выдерживания при высоких температурах и после циклического замораживания и оттаивания 1,0 МПа. Минимальное содержание РПП из экономических соображений составляет 1,0 %. После решения уравнений (4.5-4.8) при известных величинах $x_2 = 1,0 \%$ и $x_3 = 0,12 \%$, расчетное значение содержания КД в составе клеевой ССС (x_1), удовлетворяющее условиям $y_1 \geq 1,0$ МПа, $y_2 \geq 1,0$ МПа, $y_3 \geq 1,0$ МПа и $y_4 \geq 1,0$ МПа, составит 2,5 %.

Для проверки правильности подбора содержания КД, в лабораторных условиях испытали фактическую адгезионную прочность подобранных составов после выдерживания в воздушно-сухой среде, после выдерживания в водной

среде, после выдерживания при высоких температурах и после циклического замораживания и оттаивания (табл. 4.6). По результатам подбора, представленного в таблице 4.6, было получено, что разработанные клеевые ССС с применением КД соответствуют прогнозируемым классам С1 и С2 соответственно. Полученные фактические значения адгезии подтверждают корректность предварительно выполненного расчета содержания комплексной добавки для обеспечения расчетных значений прочности сцепления.

Таблица 4.6 — Пример подбора содержания КД для клеевых ССС классов С1, С2

Компонент	Класс С1			Класс С2		
	Содержание, %					
ЦЕМ I 42,5 Н	35,0			35,0		
ПБ-150-1	59,3			58,8		
МП-1	2,5			2,5		
КД	2,5			2,5		
ЭЦ НРМС 100000	0,2			0,2		
РПП 60W	0,5			1,0		
BT	0,19			0,19		
Назначение клеевой ССС	Для внутренних и наружных работ, для приклеивания керамогранита с водопоглощением 0,12 % по массе (стандартные требования)			Для внутренних и наружных работ, для приклеивания керамогранита с водопоглощением 0,12 % по массе (повышенные требования)		
Определяемый показатель	Класс С1			Класс С2		
	Треб. зн.	Расч. зн.	Факт. зн.	Треб. зн.	Расч. зн.	Факт. зн.
$A_{н.у.}$, МПа	> 0,5	1,4	(1,5 ± 0,2)	> 1,0	1,8	(1,8 ± 0,2)
$A_{вода}$, МПа	> 0,5	1,1	(1,1 ± 0,1)	> 1,0	1,4	(1,6 ± 0,2)
$A_{тепло}$, МПа	> 0,5	0,5	(0,6 ± 0,1)	> 1,0	1,0	(1,1 ± 0,1)
$A_{мороз}$, МПа	> 0,5	0,7	(0,8 ± 0,1)	> 1,0	1,0	(1,2 ± 0,1)

Таким образом, математические методы позволили установить точную модель зависимостей адгезионных прочностей после выдерживания в различных средах клеевых составов с применением комплексной добавки в количестве от 0 до 5,0 масс. % и редуцируемого полимерного порошка в количестве от 0 до

1,0 масс. %. При этом данные модели позволяют учесть свойства керамических плиток, ввиду доказанного влияния их водопоглощения на адгезионные свойства клеевых соединений, установленные в главе 3 настоящей работы.

4.3 Оценка экономической эффективности комплексной добавки в составах клеевых ССС и внедрение

Повышение прочности сцепления клеевых ССС классов С0, С1 и С2 достигалось введением в состав клеевой ССС комплексной добавки, изготовленной путем распыления 24 масс. % от наполнителя жидкого анионного ПАВ на основе эфира многоосновной карбоновой кислоты на тонкомолотый карбонатный наполнитель Отукарб 40-UR со средним размером частиц D50 - 20,2 мкм. Расчет содержания комплексной добавки проводили аналогично п. 4.2 настоящей работы.

Производственное внедрение разработанных клеевых ССС с комплексной добавкой проведено на производствах ООО «КиМег» в г. Королев, ООО «Седрус» в г. Коломна и ООО «Экс Морэ» в г. Подольск, что подтверждается актами о производственном внедрении (приложение Б). Для расчета экономической эффективности, себестоимость клеевой смеси с добавлением комплексной добавки сравнивали с себестоимостью клеевых смесей, полученных путём химической модификации ЭЦ и РПП (табл. 4.7).

Оценка экономической эффективности применения комплексной добавки складывается из себестоимости сырьевых компонентов, входящих в состав ССС (рис. 4.5). Технология производства клеевой ССС не изменилась.

Таблица 4.7 — Расход сырьевых материалов и итоговая себестоимость клеевых смесей без учета транспортных расходов, эксплуатационные свойства полученных составов

Компонент	класс С0		класс С1		класс С2	
	База С0	Состав с КД	База С1	Состав с КД	База С2	Состав с КД
	Расход кг на мешок ССС (25 кг)					
ЦЕМ I 42,5 Н, кг	8,75	8,75	8,75	8,75	8,75	8,75
ПБ-150-1, кг	14,68	14,95	14,15	14,83	13,65	14,70
КД, кг	0,00	0,025	0,00	0,625	0,00	0,625
МП-1, кг	1,25	1,225	1,25	0,625	1,25	0,625
ЭЦ НРМС 100000, кг	0,08	0,05	0,10	0,05	0,10	0,05
РПП 60W, кг	0,25	0,00	0,75	0,13	1,25	0,25
Компонент	Вклад, руб, в сырьевую себестоимость					
ЦЕМ I 42,5 Н, руб	76,1	76,1	76,1	76,1	76,1	76,1
ПБ-150-1, руб	79,2	80,7	76,4	80,1	73,7	79,4
КД, руб	0,0	0,6	0,0	14,1	0,0	14,1
МП-1, руб	1,3	1,2	1,3	0,6	1,3	0,6
ЭЦ НРМС 100000, руб	15,0	10,0	20,0	10,0	20,0	10,0
РПП 60W, руб	37,5	0,0	112,5	18,8	187,5	37,5
Себестоимость мешка ССС 25 кг, 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	н/р ¹	н/р	0,6	1,1	1,0	1,4
А _{тепло} , МПа	н/р	н/р	0,5	0,6	1,1	1,1
А _{мороз} , МПа	н/р	н/р	0,8	0,8	1,2	1,2
Предприятие, где проводилось внедрение	ООО "Экс Морэ"		ООО "Седрус"		ООО "КиМег"	

¹ не регламентируется

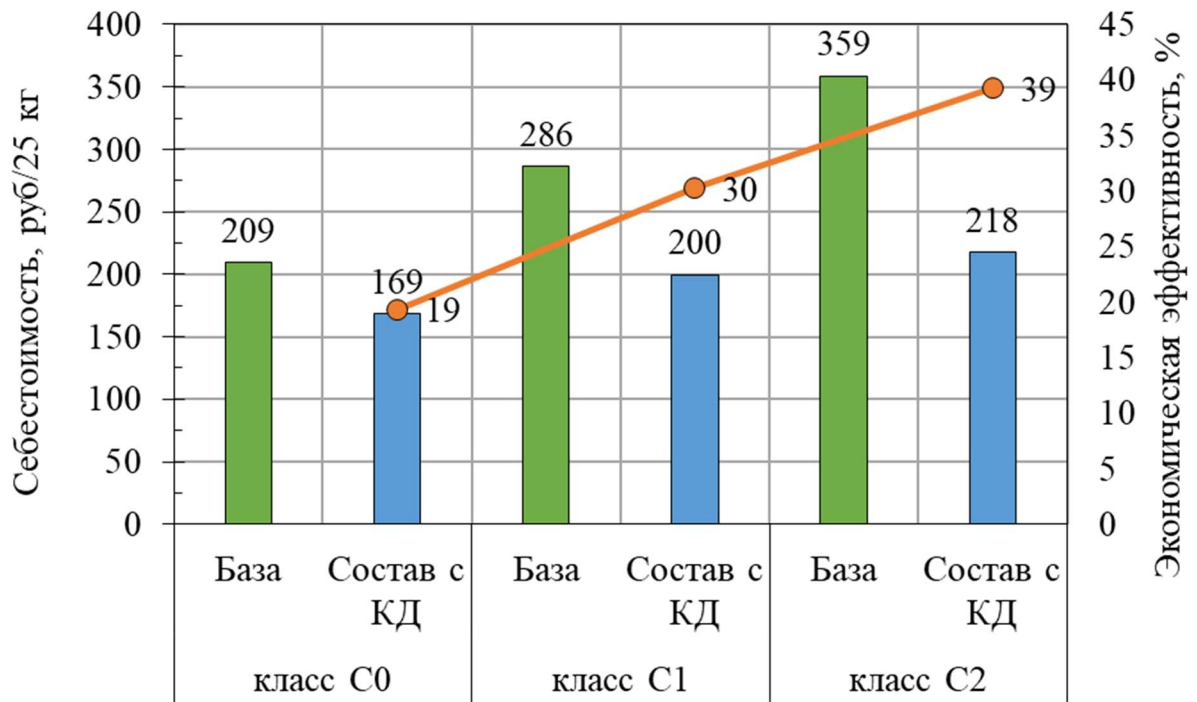


Рисунок 4.5 — Экономическая эффективность комплексной добавки в составе клеевых ССС класса С0, С1 и С2

Примененная технология позволила получить клеевую ССС класса С2 на основе цементного вяжущего, РПП и комплексной добавки. Экономический эффект для клеевой смеси класса С2 составил 141 рубль за мешок 25 кг, что составляет порядка 39 % от себестоимости базовой продукции. Клеевая ССС класса С1 на основе цементного вяжущего, РПП и комплексной добавки показала экономический эффект около 87 рублей за мешок 25 кг, что составляет порядка 30 % от себестоимости базовой продукции. Клеевая смесь класса С0 на основе цементного вяжущего и комплексной добавки показала экономический эффект около 40 рублей за мешок 25 кг, что составляет порядка 19 % от себестоимости базовой продукции.

4.4 Рекомендации по проведению облицовочных работ клеевыми ССС с комплексной добавкой

Технология производства работ клеевыми составами с использованием комплексной добавки соответствует общепринятой технологии производства

работ с клеевыми ССС, установленными в своде правил 71.13330.2017, не требует дополнительных технологических операций и должна соответствовать следующим основным правилам:

- материалы, применяемые для работ по облицовке, должны соответствовать требованиям ГОСТ Р 56387 к смесям соответствующего класса;
- клеевые смеси класса С0 нельзя применять при облицовке фасадов;
- применение клеевой смеси класса С0 должно быть ограничено только работами внутри помещений;
- при устройстве облицовки выше первого этажа нельзя применять смеси класса С1.

Адгезия и срок службы облицовочного покрытия зависят от качества выполнения работ по подготовке основания. При устройстве полов необходимо: прогрунтовать основания, обустроить подстилающие слои, выравнивающий слой, гидроизоляцию, тепло- или звукоизоляцию. При устройстве стен необходимо уложить выравнивающий или штукатурный слои, выполнить гидроизоляцию. Основания должны быть ровными, чистыми, прочными, обладать регламентированными положениями СП 71.13330.2017 несущей способностью. Все неровности должны быть заполнены напольными выравнивающими смесями.

Перед выполнением работы основания необходимо обработать грунтовочным составом. Убедиться в совместимости клеевой смеси и плитки (камня). Приготовление и нанесение клеевых ССС должно проводиться в соответствии с требованиями Производителя, а именно: водотвердое отношение, температура и влажность при нанесении и высыхании, правильный подбор размера зубьев шпателя, исходя из размеров облицовочных материалов (для обеспечения бездефектного пространства между субстратом и адгезивом), тип очистителя для клеевых швов.

Кроме того, результаты настоящего исследования подтверждают влияние водопоглощения керамических плит на адгезионную прочность клеевых соединений при различных условиях выдерживания. Ввиду этого, при проведении облицовки керамическими плитками разного водопоглощения, необходимо

правильно подбирать состав и класс клеевой смеси. Например, при работе с плитками низкого водопоглощения необходимо выбирать клеевую смесь более высокого класса для обеспечения требуемых показателей качества. Данные требования не отражены в действующем СП 71.13330.2017 и могут быть предложены в качестве дополнений к текущей редакции.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

По результатам применения математических методов при обработке результатов экспериментальных исследований были получены полиномиальные зависимости основных показателей качества клеевых смесей, такие как: адгезия после выдерживания в воздушно-сухих условиях, адгезия после выдерживания в водной среде, адгезия после выдерживания при высоких температурах и адгезия после циклического замораживания и оттаивания, позволяющие определить состав клеевых смесей в зависимости от требуемых условий эксплуатации.

Получены 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.

Оценка экономической эффективности применения комплексной добавки в клеевых ССС на цементном вяжущем показала значительный технико-экономический эффект, выражающийся в снижении себестоимости клеевых ССС на 20-40 % и повышении адгезии.

Разработанные составы с применением комплексной добавки прошли опытно-промышленное внедрение и имели практическую значимость для отрасли производства ССС. Результаты опытно-промышленного внедрения подтверждены актами внедрения и будут использованы в промышленных масштабах для выпуска продукции под торговыми марками PRO (ООО «КиМег»), PERFЕКТА (ООО «Экс Морэ») и ОСНОВИТ (ООО «Седрус»).

Технология производства работ клеевыми составами с использованием комплексной добавки соответствует общепринятой технологии производства работ с клеевыми ССС, установленными в своде правил 71.13330.2017, и не требует дополнительных технологических 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 дозировки 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 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 С-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 С1 и С2.

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 повышении эффективности их совместного действия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2528332 С2 Россия. МПК С04В 7/52 (2006.01). Интенсификатор помола цементного клинкера / А.И. Вовк; заявитель и патентообладатель ОАО "Полипласт". – 2012153810/03; заявл. 13.12.2012; опубл. 10.09.2014.
2. ГОСТ Р 56387-2018. Смеси сухие строительные клеевые на цементном вяжущем. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2018. – 19 с.
3. Постановление Правительства РФ от 23.12.2021 № 2425 «Об утверждении единого перечня продукции, подлежащей обязательной сертификации, и единого перечня продукции, подлежащей декларированию соответствия, внесении изменений в постановление Правительства Российской Федерации от 31 декабря 2020 г. N 2467 и признании утратившими силу некоторых актов Правительства Российской Федерации» // Собрание законодательства РФ. – 03.01.2022. – № 1 (часть I, II). – Ст. 136.
4. Безручко, С.К. Плиточный клей С1. Погружение в действительность // Доклад участника конференции Baltimix-2019. – 2019. – 5 с.
5. Пат. 2602458 Россия. МПК С04В28/04, С04В24/16, С04В111/20. Сухая клеевая смесь на цементной основе: № 2015111436/03: заявл. 30.03.2015: опубл. 20.11.2016 / В.И. Логанина, К.В. Жегера. – 7 с.
6. Пат. 2181705 Россия. МПК С04В28/04, С04В 111/20. Универсальная сухая цементная композиция: № 99126619/03: заявл. 17.12.1999: опубл. 27.04.2002 / А.И. Лотоцкий. – 8 с.
7. Пат. 2540999 Россия. МПК С04В28/04, С04В111/20. Сухая строительная смесь: № 2013149475/03: заявл. 07.11.2013: опубл. 10.02.2015 / Г.А. Огаджанов. – 3 с.
8. Василик, П.Г. Обзор современных эфиров целлюлозы торговой марки Mecellose для плиточных клеев на цементной основе / П.Г. Василик, И.В. Голубев // Сухие строительные смеси. – 2012. – № 1. – С. 18-21.

9. Корнеев, В.И. О механизмах действия функциональных добавок при гидратации и твердении сухих строительных смесей // Доклад участника конференции Baltimix-2002. – 2002. – 10 с.

10. Bülchen, D. Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent / D. Bülchen, J. Kainz, J. Plank // Cem Concr Res. – 2012. – 42(7). – P. 953-959. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2012.03.016.

11. Усов, Б.А. Механизм действия функциональных добавок при гидратации и твердении сухих строительных смесей / Б.А. Усов, С.Ю. Акимов // Системные технологии. – 2015. – № 17. – С. 24-35.

12. Mobarak, M.B. Redispersible polymer powder modified cementitious tile adhesive as an alternative to ordinary cement-sand grout / M.B. Mobarak, Md.S. Hossain, M. Mahmud, S. Ahmed // Heliyon. – 2021. – 7(2):e08411. – 9 p. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e08411.

13. Меретуков, З.А. Перспективные соединения на полимерной основе с функциональными свойствами и их применение в строительных растворах / З.А. Меретуков, Р.Г. Шишова, В.А. Крец, В.С. Мялов // Современная наука и образование: новые подходы и актуальные исследования. Материалы II Всероссийской научно-практической конференции. – Чебоксары: Негосударственное образовательное частное учреждение дополнительного профессионального образования "Экспертно-методический центр", 2021. – С. 64-75.

14. Калашников, В.И. Высокоэффективные порошково-активированные бетоны различного функционального назначения с использованием суперпластификаторов / В.И. Калашников, Е.В. Гуляева, Д.М. Валиев, В.М. Володин, А.В. Хвастунов // Строительные материалы. – 2011. – № 11. – С. 44-47.

15. Калашников, В.И. Через рациональную реологию - в будущее бетонов // Технология бетонов. – 2007. – № 5. – С. 8-11.

16. Каприелов, С.С. Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона / С.С. Каприелов,

А.В. Шейнфельд, Ю.Р. Кривобородов // Бетон и железобетон. – 1992. – № 7. – С. 4-7.

17. Сураева, Е.Н. Разработка сухих строительных смесей с биоцидными свойствами : диссертация на соискание ученой степени кандидата наук : 05.23.05 / Сураева Екатерина Николаевна. научный руководитель – Саранск, 2015. – 170 с.

18. Mansur, A.A. Physico-chemical characterization of EVA-modified mortar and porcelain tiles interfaces / A.A. Mansur, O.L. Nascimento, H.S. Mansur // Cement and Concrete Research. – 2009. – 39 (12). – P. 1199-1208. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.07.020.

19. Khan, K.A. Effect of ethylene vinyl acetate (EVA) on the setting time of cement at different temperatures as well as on the mechanical strength of concrete / K.A. Khan, I. Ahmad, M. Alam // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2018. – 44 (5). – P. 4075-4084. – DOI: 10.1007/s13369-018-3249-4.

20. Kotwica, L. Polymer-cement and polymer-alite interactions in hardening of cement-polymer composites / L. Kotwica, J. Malolepszy // Cement Wapno Beton. – 2012. – Vol. 17. – P. 12-16.

21. Jenni, A. Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars / A. Jenni, L. Holzer, R. Zurbriggen, M. Herwegh // Cement and Concrete Research. – 2005. – 35 (1). – P. 35-50. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.06.039.

22. Ohama, Y. Polymer-based admixtures // Cement and Concrete Composite. – 1998. – Vol. 20. – № 2-3. – P. 189-212. – DOI: 10.1016/S0958-9465(97)00065-6.

23. Ткач, Е.В. Улучшение технологических свойств декоративных покрытий на основе высокодисперсных коллоидных дисперсных систем / Е.В. Ткач, А.С. Ильина // Перспективы науки. – 2019. – № 11. – С. 44-48.

24. Пети, Ж.И. Разработка редисперсионных полимерных порошков для плиточных клеев: влияние молекулярной массы поливинилового спирта и вида противоспекающего агента на механические свойства растворов / Ж.И. Пети // Международное аналитическое обозрение АЛИТинформ: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2018. – № 3. – С. 42-52.

25. Glatthor, A. Performance of Starch Ethers in Drymix Mortars / A. Glatthor // Conference paper XVIII International Scientific Conference «Modern technologies of dry mixtures in construction» MixBuild. – 2017. URL: https://www.researchgate.net/publication/310974984_Performance_of_Starch_Ethers_in_Drymix_Mortars (accessed 17.11.2023).

26. Izaguirre, A. Behaviour of a starch as a viscosity modifier for aerial lime-based mortars / A. Izaguirre, J. Lanas, J. Alvarez // Carbohydrate Polymers. – 2010. – 80(1). – P. 222-228. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.11.010.

27. Bessaies-Bey, H. Effect of polyacrylamide on rheology of fresh cement pastes / H. Bessaies-Bey, R. Baumann, M. Schmitz, M.J. Radler, N. Roussel // Cement and Concrete Research. – 2015. – 76. – P. 98-106. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.012.

28. Пустовгар, А.П., Абрамова, А.Ю., Ерёмина, Н.Е. Эффективность использования дисперсного армирования бетонов и строительных растворов полипропиленовой и базальтовой фиброй / А.П. Пустовгар, А.Ю. Абрамова, Н.Е. Ерёмина // Технологии бетонов. – 2019. – № 7-8. – С. 34-42.

29. Пустовгар, А.П., Абрамова, А.Ю., Ерёмина, Н.Е. Коррозионное воздействие продуктов гидратации портландцемента на армирующие волокна различных видов / А.П. Пустовгар, А.Ю. Абрамова, Н.Е. Ерёмина // Технологии бетонов. – 2020. – № 1-2. – С. 36-44.

30. Пустовгар, А.П., Абрамова, А.Ю., Ерёмина, Н.Е. Коррозионная стойкость армирующих волокон в материалах на основе портландцемента / А.П. Пустовгар, А.Ю. Абрамова, Н.Е. Ерёмина // Промышленное и гражданское строительство. – 2021. – № 3. – С. 69-77.

31. Ильинская, Г.Г. Сухие смеси для отделочных работ на композиционных вяжущих / Г.Г. Ильинская, В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, А.С. Коломацкий // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 4. – С. 15-19.

32. Абрамова А.Ю. Применение комплексных регуляторов твердения в сухих строительных смесях на основе сложных вяжущих веществ / А.Ю.

Абрамова, И.С. Иванова // В сборнике: Строительство – формирование среды жизнедеятельности. Электронный ресурс: сборник трудов XX Международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых. – 2017. – С. 758-760.

33. Cheung, J. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement / J. Cheung, A. Jeknavorian, L. Roberts, D. Silva // Cement and Concrete Research. – 2011. – 41 (12). – P. 1289-1309. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.03.005.

34. Адамцевич, А.О. Применение изотермической калориметрии при производстве сухих строительных смесей / А.О. Адамцевич, М.Ф. Ахметов // Российский ежегодник ССС. – М: Изд-во Моск. гос. строит. ун-та, 2014. – № 18.

35. Chemical Admixtures for Concrete: / Noel P. Mailvaganam, M.R. Rixom, Daniel P. Manson, C. Gonzales. – 3rd edition. – London: CRC Press, 1999. – 456 p.

36. Жегера, К.В. Применение алюмосиликатов в качестве модифицирующей добавки в цементных системах // Региональная архитектура и строительство. – 2019. – № 1 (38). – С. 51-55.

37. Логанина, В.И. Применение синтезированных алюмосиликатов в составе плиточного клея на основе цемента / В.И. Логанина, С.Н. Кислицына, К.В. Жегера // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2013. – № 10 (658). – С. 23-27.

38. Жегера, К.В. Оценка эффективности применения аморфных алюмосиликатов в сухих строительных смесях / К.В. Жегера, И.С. Пышкина // Региональная архитектура и строительство. – 2018. – № 3 (36). – С. 85-90.

39. Логанина, В.И. Оценка морозостойкости плиточного клея на цементной основе с применением в рецептуре добавки на основе аморфных алюмосиликатов / В.И. Логанина, К.В. Жегера // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 2 (31). – С. 32-36.

40. Zhegera, K.V. Application of amorphous alumosilicates as a modifying additive in the recipe of a cementitious adhesive for tiles // Modern Science. – 2017. – № 4-1. – С. 65-68.

41. Логанина, В.И. Оценка устойчивости к сползанию клеевого слоя на основе сухой строительной смеси / В.И. Логанина, К.В. Жегера // Вестник МГСУ. – 2016. – № 4. – С. 69-75.

42. Логанина, В.И. Оценка устойчивости к сползанию отделочного слоя на основе сухих строительных смесей / В.И. Логанина, Э.Р. Акжигитова // Сухие строительные смеси. – 2015. – № 5. – С. 45-47.

43. Кузьмина, В.П. Эффективность применения механоактивации при производстве сухих строительных смесей // Журн. Сухие строительные смеси. – 2011. – № 2. – С. 32-34.

44. Holmberg, K. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution / K. Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg, B. Lindman. – 2nd edition. – England: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. – 545 p.

45. Тихомиров, В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения / В.К. Тихомиров. – М.: Химия, 1975. – 266 с.

46. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – 368 с.

47. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 464 с.

48. Волков, В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы / В.А. Волков. – 2-е изд., испр. – СПб: Лань, 2015. – 672 с.

49. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества / А.А. Абрамзон, Г. М. Гаевой. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.

50. Lange, K.R. Surfactants. A practical handbook / K.R. Lange. – Munich: Hanser Publishers, 1999. – 237 p.

51. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: Учебное пособие для вузов / А.А. Абрамзон, Л.П. Зайченко, С.И. Файнгольд; Под ред. А.А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.

52. Думанский, А.В. Коллоидная химия: избранные труды / А.В. Думанский. – Воронеж: Издательство ВГУ, 1990. – 344 с.

53. Вережников, В.Н. Коллоидная химия поверхностно–активных веществ: учебно-методическое пособие / В.Н. Вережников, И.И. Гермашева, М.Ю. Крысин. – СПб: Лань, 2015. – 304 с.

54. Корнеев, В.И. Словарь «Что» есть «что» в сухих строительных смесях / В.И. Корнеев, П.В. Зозуля. – СПб.: НП «Союз производителей сухих строительных смесей», 2005. – 312 с.

55. Подкорытова, Г. О. Модифицированные строительные сухие смеси : автореферат дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Подкорытова, Галина Олеговна. – Улан-Удэ, 2000. – 18 с.

56. Ramachandran, V.S. Concrete admixtures handbook: properties, science, and technology / V.S. Ramachandran. – 2nd edition. – New Jersey: Noyes Publications, 1995. – 626 p.

57. Ostrovnoy, K.A. Physico-chemical aspects of surface-active properties of lignosulfonates / K.A. Ostrovnoy, A.N. Dyuryagina, D.Yu. Kozik, A.R. Surleva // Bulletin of the M. Kozybayev NKU. – 2021. – № 3 (52). – С. 7-12. – DOI: 10.54596/2309-6977-2021-3-7-12.

58. Qian, Y. Different Effects of NSF and PCE Superplasticizer on Adsorption, Dynamic Yield Stress and Thixotropy of Cement Pastes / Y. Qian, G. De Schutter // Materials. – 2018. – 11 (5):695. – 10 p. – DOI: 10.3390/ma11050695.

59. Загороднюк, Л.Х. Пластифицирующие добавки для цементных систем / Л.Х. Загороднюк, Б.К. Сарсенбаев, Д.С. Махортов [и др.] // В сборнике: Научные технологии и инновации. Электронный сборник докладов Международной научно-практической конференции, посвященной 65-летию БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2019. – С. 164-169.

60. Низина, Т.А. Кинетика ранних стадий твердения цементных систем с индивидуальными и комплексными добавками разной химической природы / Т.А. Низина, А.С. Балыков, Д.И. Коровкин [и др.] // Сборник научных трудов РААСН: в 2 томах. Российская академия архитектуры и строительных наук (РААСН). – М.: Издательство АСВ, 2021. – С. 186-192.

61. Nelson, E.B. Well Cementing / E.B. Nelson, D. Guillot. – 2nd edition. – Texas: Schlumberger, 2006. – 773 p.

62. Лакеев, С.Н. Основы производства пластификаторов: учебное пособие / С.Н. Лакеев, И.О. Майданова, О.В. Ишалина // Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2015. – 163 с.

63. Kazemian, A. Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture / A. Kazemian, X. Yuan, E. Cochran, B. Khoshnevis // Constr. Build. Mater. – 2017. – 145. – P. 639-647. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.015.

64. Rubio, M. 3D Printing of Fibre Cement-Based Materials: Fresh and Rheological Performances / M. Rubio, M. Sonebi, S. Amziane // In Proceedings of the 2nd International Conference On Bio-Based Building Materials (ICBBM 2017). – France: RILEM Publications, 2017. – 10 p.

65. Kim, J.H. Effect of mineral admixtures on formwork pressure of self-consolidating concrete / J.H. Kim, M. Beacraft, S.P. Shah // Cem. Concr. Compos. – 2010. – 32 (9). – P. 665-671. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.07.018.

66. Qian, Y. Flow onset of fresh mortars in rheometers: Contribution of paste deflocculation and sand particle migration / Y. Qian, S. Kawashima // Cem. Concr. Res. – 2016. – 90. – P. 97-103. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.09.006.

67. Абдуллаев, А.М. Повышение удельной поверхности цементов диспергирующим действием высокоэффективных ПАВ / А.М. Абдуллаев, А.Ю. Муртазаев // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 1. – С. 40-45.

68. Гамалий, Е.А. Структура и свойства цементного камня с добавками микрокремнезема и поликарбоксилатного пластификатора / Е.А. Гамалий, Б.Я. Трофимов, Л.Я. Крамар // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2009. – № 16 (149). – С. 29-35.

69. Самченко, С.В. Стабилизация углеродных нанотрубок суперпластификаторами на основе эфиров поликарбоксилатных смол / С.В.

Самченко, О.В. Земскова, И.В. Козлова // Журнал прикладной химии. – 2014. – № 12. – С. 1795-1800.

70. Samchenko, S.V. The efficiency of application of physical and chemical methods on the homogeneous dispersion of carbon nanotubes in water suspension / O.V. Zemskova, I.V. Kozlova // Cement Wapno Beton. – 2015. – 20 (5). – С. 322-327. – ISSN 1425-8129.

71. Самченко, С.В. Модель и механизм стабилизации углеродных нанотрубок пластификатором на поликарбоксилатной основе / С.В. Самченко, О.В. Земскова, И.В. Козлова // Вестник МГСУ. – 2017. – № 7 (106). – С. 724-732.

72. Рахимбаев, Ш.М. Влияние электроповерхностных свойств заполнителей и их пористости на разжижающую способность добавок пластифицирующего действия / Ш.М. Рахимбаев, Н.М. Толыпина, Е.Н. Хахалева // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 12. – С. 27-31.

73. Минаков, С.В. Влияние электроповерхностных свойств минеральных добавок на эффективность разжижителей цементных систем: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.23.05 / Минаков Сергей Валерьевич. – Белгород, 2011. – 22 с.

74. Вовк, А.И. Адсорбция суперпластификаторов на продуктах гидратации минералов портландцементного клинкера // Коллоидный журнал. – 2010. – Т. 62. – № 2. – С. 161-169.

75. Полуэктова, В.А. Влияние адсорбционного модифицирования на агрегативную устойчивость дисперсного поливинилацетата / В.А. Полуэктова, Н.А. Шаповалов, Р.Н. Ястребинский // Вестник Технологического университета. – 2020. – № 11. – С. 63-68.

76. Полуэктова, В.А. Адсорбция флороглюцинфурфурольных олигомеров на поверхности полимерминеральных дисперсий / В.А. Полуэктова, Е.П. Кожанова, А.Е. Кудина // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 10. – С. 116-122.

77. Дворкин, Л.И. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Л.И. Дворкин, В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, С.М. Чудновский // К.: Будивэльнык, 1991. – 136 с.

78. Kligys, M. The Influence of Some Surfactants on Porous Concrete Properties / M. Kligys, A. Laukaitis, M. Sinica, G. Sezemanas // Material Science. – 2007. – Vol. 13. – № 4. – С. 310-316. – ISSN 1392-1320.

79. Negim, E.S. Effects of Surfactants on the Properties of Mortar Containing Styrene/Methacrylate Superplasticizer / E.S. Negim, L. Kozhamzharova, J. Khatib, L. Bekbayeva, C. Williams // Scientific World Journal. – 2014. – Article ID 942978. – 10 p. – DOI: 10.1155/2014/942978.

80. Горбач, П.С. Гидратация цемента в присутствии ПАВ / П.С. Горбач, С.А. Щербин // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2012. – Т. 1. – С. 31.

81. Тихонов, Ю.М. Подбор составов, свойства и применение легких сухих строительных смесей на основе вспученных перлита и вермикулита / Ю.М. Тихонов, В.И. Коломиец // Вестник гражданских инженеров. – 2006. – № 3. – С. 83-88.

82. Олюнин, П.С. Поверхностные явления в цементных системах / П.С. Олюнин, С.П. Горбунов, А.А. Савельев // Технологии бетонов. – 2008. – № 7. – С. 58-63.

83. Христофоров, А.И. Улучшение свойств цементно-песчаного бетона путем введения ПАВ и органических веществ в бетонную смесь / А.И. Христофоров, И.А. Христофорова, О.Л. Еропов // Вестник ТГУ. – 2012. – Т. 17. – № 2. – С. 714-717.

84. Христофоров, А.И. Бетонная смесь, модифицированная аэросилом и тетраэтоксисиланом / А.И. Христофоров, И.А. Христофорова, О.Л. Еропов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: техника и технологии. – 2011. – Т. 4. – № 6. – С. 704-709.

85. Рахимбаев, Ш.М. Влияние электроповерхностных свойств заполнителей и их пористости на разжижающую способность добавок пластифицирующего

действия / Ш.М. Рахимбаев, Н.М. Толыпина, Е.Н. Хахалева // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2017. – № 12. – С. 27-31.

86. Han, D. Effects of nonionic surfactants and external factors on stability of latex in cement paste / D. Han, W. Chen, S. Zhong, Y. He // Journal of Applied Polymer Science. – 2017. – 135 (10). – 7 p. – DOI: 10.1002/app.45946.

87. Ouyang, X. The feasibility of synthetic surfactant as an air entraining agent for the cement matrix / X. Ouyang, Y. Guo, X. Qiu // Construction and Building Materials. – 2008. – 22. – P. 1774-1779. – DOI: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2007.05.002.

88. Технология получения органоминеральной добавки на основе смешанослойных глин для повышения устойчивости отделочных смесей / С.А. Монтаев, В.И. Логанина, Н.Б. Авилова, [и др.] // Новости науки Казахстана. – 2015. – № 4. – С. 161-174.

89. Bühler, Th. Dynamics of early skin formation of tiling mortars investigated by microscopy and diffuse reflectance infrared Fourier transformed spectroscopy / Th. Bühler, R. Zurbriggen, U. Pieles, L. Huwiler, Renzo Annunziato Raso // Cement and Concrete Composites. – 2013. – 37 (1). – P. 161-170. – DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.10.008.

90. Литвиненко, С.В. Принципы создания качественного плиточного клея. Возможна ли экономия? / С.В. Литвиненко // Доклад участника конференции BaltimixAsia. – 2018. – 8 с.

91. Zurbriggen, R. A new laboratory method to investigate skin formation and Open Time performance / R. Zurbriggen, M. Herwegh, U. Pieles, T. Bühler, L. Huwiler // Drymix Mortar Yearbook. – 2011. – P. 48-54.

92. Лесовик, В.С. Теоретические подходы к созданию оптимальных структур сухих строительных смесей / В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, Е.С. Глаголев [и др.] // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 10. – С. 6-11.

93. Загороднюк, Л.Х. Теоретические основы создания сухих строительных смесей / Л.Х. Загороднюк, В.С. Лесовик, Е.С. Глагоев, Володченко [и др.] // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 9. – С. 40-52.

94. Bülchen, D. Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (МНЕС) as water retention agent / D. Bülchen, J. Kainz, J. Plank // Cem Concr Res. – 2012. – 42 (7). – P. 953-959. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2012.03.016.

95. Горбаткина, Ю.А. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам: монография / Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева. – М: ФИЦХФ им. Н.Н. Семенова РАН, 2018. – 216 с.

96. Pocius, A.V. Adhesion and Adhesives Technology / V.A. Pocius. – Munich: Hanser Publishers, 2002. – 319 p.

97. Богданова, Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы» / Ю.Г. Богданова. – М: МГУ имени М. В. Ломоносова, 2010. – 68 с.

98. Wyruch, G. Handbook of Adhesion Promoters / G. Wyruch. – ChemTec Publishing, 2018. – 233 p.

99. Колосков, А.В. Исследование существующих теорий адгезии и перспективы их применения при техническом сервисе автомобилей / А.В. Колосков, О.С. Никишина // Сервис в России и за рубежом. – 2011. – № 1. – С. 98-102.

100. Трофименко, А.А. Теории адгезии и механизм адгезионного действия / А.А. Трофименко // Modern science. – 2019. – № 11-2. – С. 17-20.

101. Зимон, А.Д. Что такое адгезия / А.Д. Зимон. – М.: Наука, 1983. – 176 с.

102. Дерягин, Б.В. Адгезия твердых тел / Б.В. Дерягин. – М.: Наука, 1973. – 279 с.

103. Ненахов, С.А. Адгезия. Основные термины и определения / С.А. Ненахов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2007. – № 4. – С. 2-6.

104. Берлин, А.А. Основы адгезии полимеров / А.А. Берлин, В.Е. Басин. – М.: Химия, 1974. – 392 с.
105. Воюцкий, С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров / С.С. Воюцкий. – М: Ростехиздат, 1960. – 244 с.
106. Щербина, А.А. Переходные зоны в полимерных адгезионных соединениях. Фазовые равновесия, диффузия, адгезия : автореферат дис. ... доктора химических наук : 02.00.06 / Щербина Анна Анатольевна. – Москва, 2016. – 48 с.
107. Турусов, Р.А. Адгезионная механика / Р.А. Турусов – М., Изд. НИУ МГСУ, 2016. – 230 с.
108. Абрамова А.Ю. Применение поверхностно-активных веществ в составе бетонов, растворов и сухих строительных смесей на цементном вяжущем / А.Ю. Абрамова, А.П. Пустовгар // Международное аналитическое обозрение АЛИТинформ: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2021. – № 3 (64). – С. 54-69.
109. Клындюк, А.И. Поверхностные явления и дисперсные системы / А.И. Клындюк. – Минск: БГТУ, 2011. – 317 с.
110. Товбин, Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах / Ю.К. Товбин – М: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 624 с.
111. Башкирцев, В.И. Научные представления об адгезии / В.И. Башкирцев, Л.А. Юдицкий // Сервис в России и за рубежом. – 2012. – № 3. – С. 216-223.
112. Сумм, Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
113. Вилкова, Н.Г. Анализ влияния адсорбции длинноцепочечных ПАВ на изменение краевого угла смачивания твердых подложек / Н.Г. Вилкова, С.И. Мишина, Е.С. Агафонова, С.С. Гришина // Международный научно-исследовательский журнал. – 2021. – № 7-1. – С. 157-159.
114. Лутфуллина, Г.Г. Изучение краевого угла смачивания анионных ПАВ / Г.Г. Лутфуллина, С.А. Петрова, Р.И. Хайрутдинова // Молодежь и XXI век:

материалы IX Международной молодежной научной конференции. – Курск: Закрытое акционерное общество "Университетская книга", 2019. – С. 353-354.

115. Абрамова А.Ю. Возможность применения ПАВ для повышения адгезии сухих строительных смесей к основанию / А.Ю. Абрамова, А.П. Пустовгар // Международное аналитическое обозрение АЛИТинформ: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2022. – № 2 (67). – С. 4-5.

116. Patent 8,962,714-B2 United States. Hydraulic setting adhesive with improved open time / inventor R. Kiesewetter; assignee R. Kiesewetter, Dow Global Technologies (US), priority 30.06.2011; grant 24.02.2015.

117. 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.

118. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства) / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.

119. Руденко, Б.Д. Исследование прочности цементного раствора в зависимости от характера кислотности воды затворения / Б.Д. Руденко, Д.П. Прокопьева // Вестник Московского Государственного Университета Леса - Лесной Вестник. – 2013. – № 2. – С.79-82.

120. Пустовгар, А.П. Калориметрия цементных паст с различным ОВП воды затворения / А.П. Пустовгар, А.Ф. Кузина, А.О. Адамцевич // Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова. – 2017. – № 8. – С. 30-34.

121. Нестерова, Л.Л. Микроструктура цементного камня (исследования с применением оптического светового микроскопа): Научное издание / Л.Л. Нестерова, И.Г. Лугинина, Л.Д. Шахова. – М: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010. – 104 с.

122. Бабушкин, В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В.И. Бабушкин. – М.: Стройиздат, 1968. – 187 с.

123. Ушеров-Маршак, А.В. Добавки в бетон: прогресс и проблемы // Строительные материалы. – 2006. – № 10. – С. 8-12.

124. Фаликман, В.Р. Особенности взаимодействия полиметиленаполифталинсульфонатов разного молекулярного веса с мономинералами портландцементного клинкера / В.Р. Фаликман, А.И. Вовк // Сборник трудов "Химические добавки для бетонов". – М.: НИИЖБ, 1987. – С. 17-30.

125. He, Y. Effect and Mechanism of Sulfates on Dispersity of Polycarboxylate-type Superplasticizers / Y. He, X. Zhang, J. Guan // KSCE Journal of Civil Engineering. – 2017. – 21 (6). – P. 2195-2201. – DOI: 10.1007/s12205-016-0606-2.

126. Plank, J. Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizers in Ultra-High Strength Concrete: The Importance of PCE Compatibility with Silica Fume / J. Plank, C. Schroefl, M. Gruber [et al] // Journal of Advanced Concrete Technology. – 2009. – Vol. 7. – № 1. – P. 5-12. – DOI: 10.3151/jact.7.5.

127. Пустовгар, А.П. Изменение Z-потенциала портландцементных паст с комплексными добавками / А.П. Пустовгар, А.А. Еленова // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2022. – № 1 (66). – С. 32-41.

128. Plank, J. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption / J. Plank, C. Hirsch // Cem. Concr. Res. – 2007. – 37 (4). – P. 537-542. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.01.007.

129. Шошин, Е.А. Влияние фазовых переходов на электрокинетический потенциал дисперсной фазы цементной пасты / Е.А. Шошин, Ю.Г. Иващенко, А.А. Широков, П.В. Руфимский // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2014. – Т. 1. – № 1 (74). – С. 108-111.

130. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами / К.С. Ахмедов, Э.А. Арипов, Г.М. Вирская, Ф.Л. Глекель, С.А. Зайнутдинов, К.В. Погорельский [и др.]. – Ташкент: Издательство «Фан» Узбекской ССР. – 1969. – 251 с.

131. Адамцевич, А.О. Использование калориметрии для прогнозирования роста прочности цементных систем ускоренного твердения / А.О. Адамцевич,

С.А. Пашкевич, А.П. Пустовгар // Инженерно-строительный журнал. – 2013. – № 3. – С. 36-42.

132. Адамцевич, А.О. Особенности влияния модифицирующих добавок на кинетику твердения цементных систем / А.О. Адамцевич, А.П. Пустовгар // Сухие строительные смеси. – 2015. – № 4. – С. 26-29.

133. Deboucha, W. Hydration development of mineral additives blended cement using thermogravimetric analysis (TGA): Methodology of calculating the degree of hydration / W. Deboucha, N. Leklou, A. Khelidj, M.N. Oudjit // Construction and Building Materials. – 146. – P.687-701. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.132.

134. Zhang, Y. Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes / Y. Zhang, X. Kong, Zhen-Bao Lu, Z. Lu, Shan-Shan Hou // Cement and Concrete Research. – 2015. – 67. – P. 184-196. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.10.004.

135. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих веществ / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.

136. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 560 с.

137. Pourchet, S. Influence of polycarboxylate superplasticizers on Tricalcium Silicate hydration / S. Pourchet, C. Comparet, L. Nicoleau, A. Nonat // Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement. – Montreal: ICCS, 2007. – 14 p. – hal-00420087.

138. Иванов, И.М. Влияние водоцементного отношения и суперпластификаторов на процессы тепловыделения, гидратации и твердения цемента / И.М. Иванов, Д.В. Матвеев, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар // Вестник Южно-Уральского государственного университета. – 2017. – Т. 17. – № 2. – С. 42-49.

139. Вдовина, О.С. Теоретические основы управления гидрофильно-гидрофобным состоянием бумаги при поверхностной проклейке / О.С. Вдовина, С.Ю. Кожевников, И.Н. Ковернинский, Д.В. Тунцев, М.Р. Хайруллина // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 22. – С. 92-96.

140. Beatty, S.M., Smith J.E. Fractional wettability and contact angle dynamics in burned water repellent soils. / S.M. Beatty, J.E. Smith // *Journal of Hydrology*. – 2010. – 391 (1-2). – P. 97-108. – DOI: 10.1016/j.jhydrol.2010.07.007.

141. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. доп. – М.: «Химия», 1975. – 155 с.

142. Щукин, Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия : [учеб. для хим. и хим.-технол. специальностей вузов]. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1992. – 414 с.

143. Киселев, М. Г. Определение краевого угла смачивания на плоских поверхностях / М.Г. Киселев, В.В. Савич, Т.П. Павич // *Вестник БНГТУ*. – 2006. – № 1. – С. 38-41.

144. Marchon, D. Mechanisms of cement hydration / D. Marchon, R.J. Flatt // *Science and Technology of Concrete Admixtures*. – 2016. – P. 129-145. – DOI: 10.1016/B978-0-08-100693-1.00008-4.

145. Senvaitiene, J. XRD and FTIR Characterisation of Lead Oxide-Based Pigments and Glazes / J. Senvaitiene, J. Smirnova, A. Beganskiene, A. Kareiva // *Acta Chim. Slov.* – 2007. – 54 (1). – P. 185-193.

146. Mansur, A. A. P. Interface porcelain tile/PVA modified mortar: a novel nanostructure approach / A. A. P. Mansur, H. S. Mansur // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2009. – 9 (2). – P. 1071-1075. – DOI: 10.1166/jnn.2009.C090.

147. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А - Список публикаций автора по теме диссертационной работы

Публикации в изданиях, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации:

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 // В сборнике: Строительство – формирование среды жизнедеятельности. Электронный ресурс: сборник трудов XX Международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых. 2017. С. 758-760.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б - Акты о производственном внедрении результатов диссертационной работы



Общество с ограниченной
ответственностью «Седрус»
125252, г. Москва, ул. Зорге, д. 28,
корп.1, эт 5, пом 6, ком. 42
Тел.: 8 800 500 06 06
8 495 777 05 05
ОГРН 5087746325960
ИНН/КПП 7709807968/774301001

АКТ

о внедрении результатов кандидатской диссертационной работы Абрамовой Анастасии Юрьевны

Комиссия в составе:

1. Чубчев Сергей Владимирович

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт о том, что в 2022 г. на производстве ООО «Седрус» в г. Коломна была выпущена опытная партия сухой строительной смеси клеевой с добавкой анионного ПАВ на основе эфира многоосновной карбоновой кислоты класса С1 общим объемом – 1200 кг следующего состава:

- Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н по ГОСТ 31108-2016 – 35,0 %;
- Кварцевый песок ПБ-150-1 по ГОСТ 22551-2019 – 59,3 %;
- Анионное ПАВ Ан-1 в виде порошка – 5,0 %;
- Эфир целлюлозы НРМС 100000 SUZHOU MERRID NEW MATERIALS CO – 0,2 %;
- Редиспергируемый полимерный порошок ELOTEX 60W – 0,5 %.

Получены следующие показатели качества ССС клеевой:

для растворной смеси: способность к смачиванию – 20 минут;

для затвердевшего раствора: прочность сцепления (адгезия) после выдерживания в воздушно-сухих условиях – 1,15 МПа;

прочность клеевого соединения (адгезия) после выдерживания в водной среде – 0,95 МПа;

прочность клеевого соединения (адгезия) после выдерживания при высоких температурах – 0,75 МПа;

прочность клеевого соединения (адгезия) после циклического замораживания и оттаивания – 0,69 МПа;

открытое время – 20 минут.

Осуществлено внедрение результатов диссертационного исследования в частности, методы и рекомендации по подбору оптимальной дозировки анионного поверхностно-

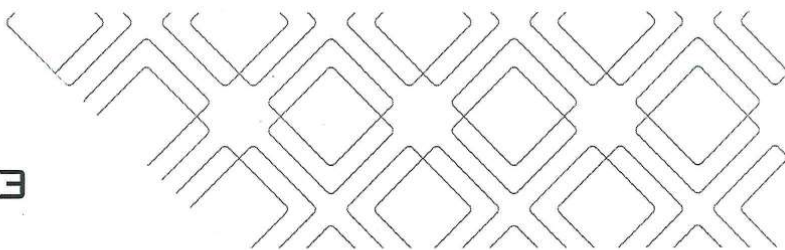
активного вещества для регулирования смачиваемости и прочности сцепления плиточного клея после выдерживания во всех видах хранения на производстве торговой марки ОСНОВИТ, расположенном по адресу: Россия, Московская область, г. Коломна, Пирочинское шоссе, д. 13.

Технические решения, предложенные Анастасией Юрьевой, позволили снизить стоимость производства клея класса С1. Настоящим актом подтверждается, что результаты научной работы Абрамовой А.Ю. имеют практическую значимость для производства клеевых ССС и будут использованы в промышленных масштабах для производства продукции под маркой ОСНОВИТ, производимой ООО «Седрус».

Исполнительный директор



Чубчев С.В.



АКТ
о внедрении результатов кандидатской диссертационной работы
Абрамовой Анастасии Юрьевны

Комиссия в составе:

1. Праздников Марат Шамильевич, генеральный директор;
2. Голованов Станислав Викторович, Директор по исследованию и развитию

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт о том, что в 2022 г. на производстве ООО «Экс Морэ» в г. Подольск была выпущена опытная партия сухой строительной смеси клеевой с добавкой анионного ПАВ на основе эфира многоосновной карбоновой кислоты класса C0 общим объемом – 700 кг следующего состава:

Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н по ГОСТ 31108-2016 – 35,0 %;

Кварцевый песок ПБ-150-1 по ГОСТ 22551-2019 – 59,8 %;

Анионное ПАВ Ан-1 в виде порошка – 5,0 %;

Эфир целлюлозы НРМС 100000 SUZHOU MERRID NEW MATERIALS CO – 0,2%.

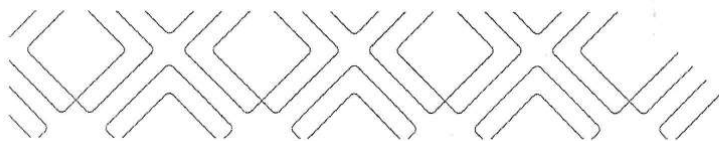
Получены следующие показатели качества ССС клеевой:

для растворной смеси: способность к смачиванию – 20 минут;

для затвердевшего раствора: прочность сцепления (адгезия) после выдерживания в воздушно-сухих условиях – 1,45 МПа;

открытое время – 10 минут.

Осуществлено внедрение результатов диссертационного исследования в частности, методы и рекомендации по подбору оптимальной дозировки анионного поверхностно-активного вещества для регулирования смачиваемости и прочности сцепления плиточного клея после выдерживания в воздушно-сухих условиях на производстве торговой марки PERFЕКТА, расположенном по адресу: Россия, Московская область, г. Подольск, микрорайон Ново-Сырово, ул. 8 марта, д.2.



Технические решения, предложенные Анастасией Юрьевной, позволили снизить стоимость производства клея класса С0. Настоящим актом подтверждается, что результаты научной работы Абрамовой А.Ю. имеют практическую значимость для производства клеевых ССС и будут использованы в промышленных масштабах для производства продукции под маркой PERFЕКТА, производимой ООО «Экс Морэ».

Генеральный директор

Праздников М.Ш.

Директор по исследованиям и развитию

Голованов С.В.



**Общество с ограниченной ответственностью
« КиМег »**

*141073, М. О. з. Королев, Ярославский пр-д, д. 5А. Тел./факс: (495) 502-88-85 многоканальный
ИНН 5018078977 КПП 501801001 Р/с 40702810922000006700 Банк: АКБ «Абсолют Банк» (ПАО)
К/с 30101810500000000976 БИК 044525976*

АКТ

**о внедрении результатов кандидатской диссертационной работы
Абрамовой Анастасии Юрьевны**

Комиссия в составе:

1. Зам. директора по коммерческим вопросам - Тимошин Сергей Алексеевич
2. Начальник производства - Дубоделов Дмитрий Александрович

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт о том, что в 2022 г. на заводе сухих строительных смесей «КиМег» в г. Королев была выпущена опытная партия сухой строительной смеси клеевой с добавкой анионного ПАВ на основе эфира многоосновной карбоновой кислоты класса С2 общим объемом – 1200 кг следующего состава:

- Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н по ГОСТ 31108-2016 – 35,0 %;
- Кварцевый песок ПБ-150-1 по ГОСТ 22551-2019 – 58,8 %;
- Анионное ПАВ Ан-1 в виде порошка – 5,0 %;
- Эфир целлюлозы НРМС 100000 SUZHOU MERRID NEW MATERIALS CO – 0,2 %;
- Редиспергируемый полимерный порошок ELOTEX 60W – 1,0 %.

Получены следующие показатели качества ССС клеевой:

для растворной смеси: способность к смачиванию – 30 минут;

для затвердевшего раствора: прочность сцепления (адгезия) после выдерживания в воздушно-сухих условиях – 1,69 МПа;

прочность клеевого соединения (адгезия) после выдерживания в водной среде – 1,15 МПа;

прочность клеевого соединения (адгезия) после выдерживания при высоких температурах – 1,08 МПа;

прочность клеевого соединения (адгезия) после циклического замораживания и оттаивания – 1,21 МПа;

открытое время – 20 минут.

Осуществлено внедрение результатов диссертационного исследования в частности, методы и рекомендации по подбору оптимальной дозировки анионного поверхностно-активного вещества для регулирования смачиваемости и прочности сцепления плиточного клея после всех видов хранения на производстве торговой марки PRO, расположенном по адресу: Россия, Московская область, г. Королев, Ярославский проезд, д. 5-а.

Технические решения, предложенные Анастасией Юрьевной, позволили снизить стоимость производства клея класса С2. Настоящим актом подтверждается, что результаты научной работы Абрамовой А.Ю. имеют практическую значимость для производства клеевых ССС и будут использованы в промышленных масштабах для производства продукции под маркой PRO, производимой ООО «КиМег».

Генеральный директор
должность



подпись

Голощупов И.А.
ФИО

Зам. директора по
коммерческим вопросам
должность

подпись

Тимошин С.А.
ФИО

Начальник производства
должность

подпись

Дубоделов Д.А.
ФИО