

УДК 691.55:620.193

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ РЕДИСПЕРСИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОРОШКОВ

БОЛЬШАКОВ В. И.¹, д. т. н., проф.,
ДЕРЕВ'ЯНКО В. Н.^{2*}, д. т. н., проф.

¹ Кафедра материаловедения и обработки материалов, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, Днепропетровск, 49005, Украина, тел. +38 (0562) 47-59-51, e-mail: lab120@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0002-2624-4666

^{2*} Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, Днепропетровск, 49005, Украина, тел. +38(0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

Аннотация. Постановка проблемы. В последние годы изделия на основе гипсовых вяжущих материалов получили широкое распространение, так как их применение позволяет повысить производительность труда и качество выполнения работ. Однако их производство сдерживается отсутствием высокоэффективных сухих добавок. Отечественные добавки для регулирования свойств гипсовых вяжущих находятся в основном в жидком состоянии. Применение импортных добавок увеличивает стоимость изделий. Одним из направлений получения сухих добавок является использование поливинилацетатной дисперсии, которая широко применяется в жидком виде для регулирования свойств гипсовых вяжущих материалов. Но при переводе в сухое состояние дисперсия агрегируется. Кроме того, добавка не имеет необходимых функциональных свойств.

Основная **проблема** производства дисперсионных полимерных порошков – разработка механизма их диспергирования и образования пленки, подбор регуляторов. Так, стабилизаторы в данной системе предотвращают коагуляцию эмульсии (дисперсии). Защитный коллоид обеспечивает получение дисперсионного порошка, способного затем диспергироваться в воде. И, наконец, сушка (удаление влаги) приводит к образованию пленки.

Ключевые слова: порошок редисперсионный, материалы вяжущие, добавки, эмульсия, дисперсия поливинилацетатная.

МЕХАНИЗМ УТВОРЕННЯ РЕДИСПЕРСІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ ПОРОШКІВ

БОЛЬШАКОВ В. И.¹, д. т. н., проф.,
ДЕРЕВ'ЯНКО В. М.^{2*}, д. т. н., проф.

¹ Кафедра матеріалознавства та обробки матеріалів, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, Дніпропетровськ, 49005, Україна, тел. +38 (056)-745-23-72, e-mail: bolshakov@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-0790-6473

^{2*} Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, Дніпропетровськ, 49005, Україна, тел. +38(0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

Анотація. Постановка проблеми. Останнім часом виробни на основі гіпсових в'язучих матеріалів одержали значне поширення, Тому що їх застосування дозволяє підвищити продуктивність праці і якість виконання робіт. Проте їх виробництво стримується відсутністю високоефективних сухих добавок. Вітчизняні добавки для регулювання властивостей гіпсових в'язучих перебувають в основному в рідкому стані. Застосування імпортних добавок збільшує вартість виробів. Один із напрямів отримання сухих добавок – використання полівінілацетатної дисперсії, яка широко застосовується в рідкому вигляді для регулювання властивостей гіпсових в'язучих матеріалів. Але під час перетворення в сухий стан дисперсія агрегується. Крім того, добавка не має необхідних функціональних властивостей.

Основна **проблема** виробництва дисперсійних полімерних порошків — це розроблення механізму їх диспергування та утворення плівки, і підбір регуляторів. Так стабілізатори в даній системі запобігають коагуляції емульсії (дисперсії). Захисний колоїд забезпечує отримання дисперсійного порошку, здатного потім диспергуватися у воді. І, нарешті, сушіння (видалення вологи) зумовлює утворення плівки.

Ключові слова: порошок редисперсійний, матеріали в'язучі, добавки, емульсія, дисперсія полівінілацетатна

THE MECHANISM OF FORMATION OF REDISPERSIBLE POLYMER POWDERS

BOLSHAKOV, V. I.¹, *Dr. Sc.(Tech.), Prof.*,
DEREVIANKO, V. N.^{2*}, *Dr. Sc.(Tech.), Prof.*

¹ Department of Materials and Materials Processing, State Higher Educational Establishment “Prydniprov’ska State Academy of Civil Engineering and Architecture”, Chernyshevskogo str., 24-a, Dnepropetrovsk 49005, Ukraine, tel. +38 (0562) 47-59-51, e-mail: lab120@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0002-2624-4666

^{2*} Department of Technology of Building Materials, Products and Structures, State Higher Educational Establishment “Prydniprov’ska State Academy of Civil Engineering and Architecture”, Chernyshevskogo str., 24-a, Dnepropetrovsk 49005, Ukraine, tel. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

Summary. Statement of the problem. In recent years, products based on gypsum binding materials is widespread, as their application allows to increase the productivity and quality of work. However, their production is constrained by lack of efficient dry additives. Domestic additives for adjusting the properties of gypsum binders are mainly in the liquid state. The use of imported additives increases the cost of products. One of the ways to obtain the dry additive is the use of polyvinyl acetate dispersion, which is widely used in liquid form to adjust the properties of cementations materials. But by the reworking to the dry condition the dispersion is aggregated. Furthermore, the additive does not have the required functional properties.

The main **problem** of the production of dispersible polymer powders is development of the mechanism of their dispersion and film formation, and selection of regulators. So the stabilizers in the system prevent the coagulation of the emulsion (dispersion). Protective colloid provides obtaining of the dispersion powder, then is able to disperse in the water. And, finally, drying (moisture removal) leads to the film formation.

Keywords: *redispersible powder, binding materials, additives, emulsion, polyvinylacetate dispersion*

Введение. В результате появления новых конструктивно-технологических систем зданий, сооружений и конструкционных материалов, совершенствования технологических процессов в строительстве произошла существенная переоценка подходов к выбору материалов, используемых для отделочных и монтажных работ. Современное строительство невозможно представить без применения сухих строительных смесей. Возможность точного регулирования специальных свойств, их стабильность способствуют повышению качества строительных работ, производительности труда, снижению затрат на транспортирование и хранение, уменьшению потерь на выполнение работ. Эти и другие показатели выгодно отличают смеси от традиционных растворов и бетонов, применяемых в строительстве [1–9].

При изготовлении сухих строительных смесей необходимыми составными частями являются модифицирующие добавки, регулирующие сроки схватывания, время пригодности смеси и другие физико-механические свойства. В частности, при изготовлении сухих строительных смесей на основе гипсовых вяжущих необходимы

добавки, которые позволяли бы регулировать процессы твердения вяжущего в необходимых пределах [4–6].

Анализ последних публикаций показывает, что в Украине недостаточно развито производство сухих добавок, вследствие чего приходится использовать импортные, довольно дорогостоящие, а это не позволяет сделать отечественную продукцию конкурентоспособной.

Разработка редиерсионных полимерных порошков позволит расширить ассортимент отечественных добавок для производства сухих строительных смесей и, соответственно, повысить их конкурентоспособность [6–12].

Для достижения поставленной цели предложен способ получения редиерсионных полимерных порошков на основе поливинилацетатной дисперсии (ПВАД), которая широко применяется для улучшения свойств растворов и бетонов, и гидрата окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

В зависимости от условий получения средняя молекулярная масса ПВА составляет 10–1600 а.е.м., а благодаря высокой адгезии ко многим материалам (стеклу, металлу, древесине и др.) поливинилацетат в виде дисперсии вводят в

состав лаков и клеев. Его применяют для изготовления покрытий для дерева, ткани, бумаги (моющиеся обои), черепицы, керамики.

Поливинилацетатная дисперсия входит в состав полимерцементных и полимербетонных покрытий, применяется для получения бесшовных полов, служит основой вододисперсионных красок, которые в 2–3 раза дешевле масляных.

Полимерные добавки к бетонам и растворным смесям для повышения их качества действуют как поверхностно-активные гидрофобизирующие вещества.

Они могут образовывать материалы с пространственной структурой, переходить в вязкотекучее состояние, кольматируя поры бетона, в результате чего улучшается адгезия заполнителей с цементным камнем, повышаются такие физико-механические свойства как плотность, прочность, газо- и воздухопроницаемость, морозостойкость.

Термопластический полимер ПВА, образуя в бетоне эластичные слои, кольматируя поры цементного камня, значительно улучшает деформативные свойства бетона, повышает его прочность при изгибе и растяжении.

Основными методами синтеза ПВА, которые применяются в промышленности, есть:

- полимеризация в массе;
- полимеризация в растворе;
- полимеризация в водных эмульсиях;
- поликонденсация.

Полимеризация в массе проводится в результате нагревания в форме смеси исходного мономера с инициатором или катализатором при заданной температуре.

Основной недостаток этого метода — трудности, связанные с отводом тепла, которое выделяется в результате реакции.

Полимеризация в растворе может проводиться двумя способами. При полимеризации по первому способу выбирают растворитель, в котором растворяют исходный мономер, но не растворяют полимер, который образовывается.

При проведении полимеризации по второму способу, который получил название

«лаковая полимеризация», подбирают растворитель, в котором растворяется как исходный мономер, так и полимер, который образовался. В результате образовывается раствор полимера, который может быть использован в качестве лака.

Полимеризация в растворе проводится при нагревании и перемешивании (вместе с раскрытым инициатором или катализатором). В результате реакции образовывается полимер с небольшой полидисперсностью (то есть с макромолекулами, которые имеют одинаковую степень полимеризации), что является значительным преимуществом полимеризации в растворе в сравнении с полимеризацией в массе. Недостаток метода — полимеры имеют меньшую молекулярную массу, чем при полимеризации в массе, вследствие легкого разрыва реакционной цепи под влиянием растворителя.

Полимеризация в водных эмульсиях заключается в том, что мономеры эмульгируют в тщательно очищенной воде. Для облегчения диспергирования мономера к смеси прибавляют эмульгатор (вещество, которое снижает поверхностное натяжение на границе капли мономера с водой). В качестве эмульгаторов применяют поверхностно-активные вещества (соли органических сульфокислот и др.), высокомолекулярные водорастворимые соединения (поливиниловый спирт) или высокодисперсные гидрофильные порошки (тальк, оксиды некоторых металлов и др.).

Полимеризация в водных эмульсиях — наиболее перспективный метод синтеза полимеров, который быстро приобретает общее признание в последние годы. Это объясняется возможностью получения полимеров желательной молекулярной массы и высокой степени полимеризации. Значительным преимуществом этого метода перед другими является также большая скорость реакции и удобное регулирование теплового режима процесса.

Поликонденсацию проводят в реакторах периодического действия. Реакция поликонденсации ускоряется в присутствии катализаторов кислого или щелочного характера.

Проблемой использования поливинилацетатных дисперсий в качестве полимерной добавки при производстве сухих строительных смесей является отсутствие их в сухом состоянии.

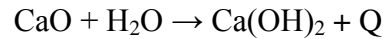
Результаты исследований.

Разработан состав добавки на основе поливинилацетатной дисперсии в сухом состоянии для замедления сроков схватывания сухих гипсовых смесей.

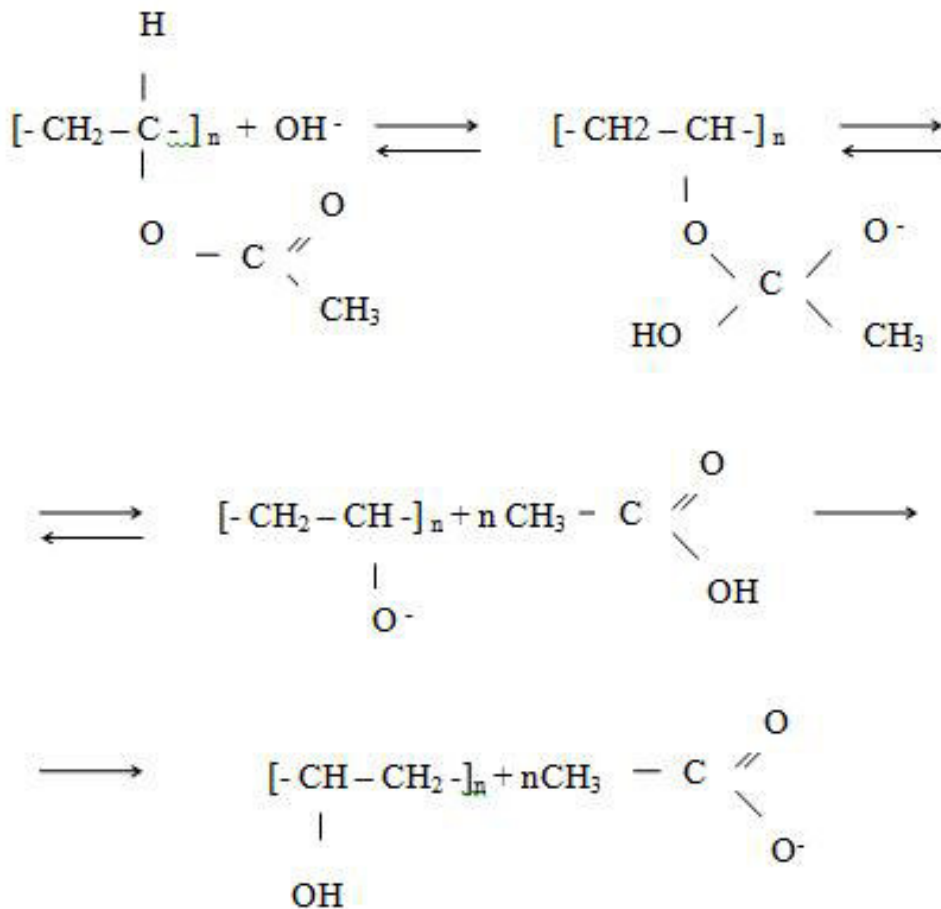
По предложению авторов в состав редисперсионных полимерных порошков (РПП) должна входить негашеная известь

(CaO) и поливинилацетатная дисперсия (определенной концентрации и плотности).

В присутствии поливинилацетатной дисперсии, при гашении, известь будет гидратироваться водой ПВАД с выделением тепла по реакции:



В тоже время поливинилацетат подвергается щелочному гидролизу, механизм которого может быть представлен следующей схемой:

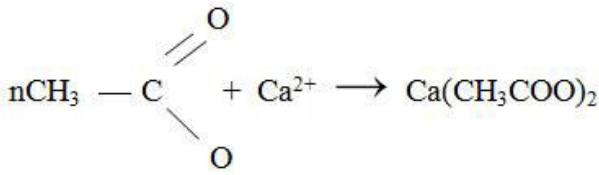


Следовательно, одним из продуктов реакции является поливиниловый спирт, особенностью строения, молекулы которого является наличие гидрофильных OH – групп, обладающих большим сродством к ионным и полярным структурам. С другой стороны, углеводородный радикал неполярен и является гидрофобной составляющей молекулы.

Можно предположить, что гидрофильная часть молекулы поливинилового спирта, являясь ионогенной, будет адсорбироваться на поверхности частиц гипсового вяжущего,

образуя мономолекулярную пленку, ориентированную своей гидрофобной частью от частиц гипса. Результатом этого является замедление процесса гидратации гипсового вяжущего и увеличение сроков схватывания.

Кроме поливинилового спирта в результате реакции гидролиза образуется ацетат кальция по схеме:



Ацетат кальція спосібствує зниженню розчинимости гіпсового вяжущого, так як забезпечує підвищену концентрацію іонів кальція в розчині, що спосібствує зниженню швидкості утворення центрів кристалізації ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) і, як результат, зменшенню термінів схваткування гіпсових вяжущих.

Предложена гіпотеза отримання сухої добавки на основі мінерального порошку і полівинилацетатної дисперсії для регулювання властивостей сухих будівельних сумішей підтверджується попередніми експериментами, наприклад, час початку схваткування гіпсу збільшується з 9 до 25 хвилин.

Дальніші дослідження були направлені на рішення наступних завдань: оптимізацію складів РПП на основі ПВА по основним властивостям сухих будівельних сумішей і визначення технологічних параметрів їх отримання.

Наличие в розробленому редисперсионном полімерному порошокі гідроксида кальція, полівинилового спирта, солей ацетата кальція підтверджується рентгеноструктурним аналізом. Дифрактограма добавки (рис. 1) показала наявність кристалічних фаз: це $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (лінії 0,312; 0,498; 0,169; 0,18 нм), солі ацетата кальція (лінії 0,117; 0,854; 0,744 нм) лінії 0,252; 0,257 нм, згідно [1; 2; 6] належать полівинилового спирту.

Мікроструктура добавки (рис. 2), представлена високодисперсними кристаллами округлої форми.

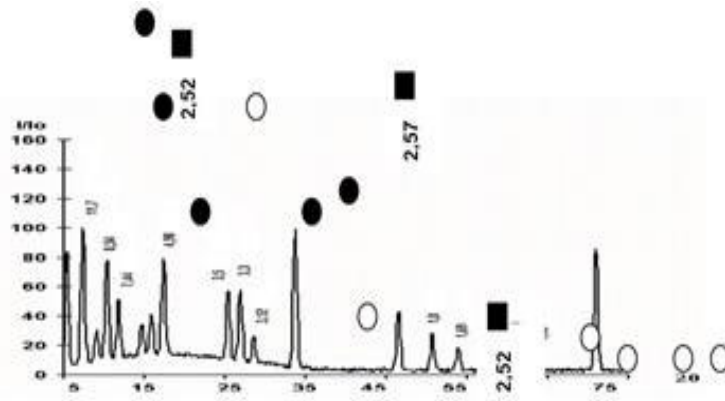


Рис. 1. Рентгеновська дифрактограма добавки
Двійний кут відбиття, 2θ

- - полівиниловий спирт, $(-\text{CH}_2 - \text{CHOH} -)_n$;
- - солі ацетата кальція, $\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- - гідроксид кальція

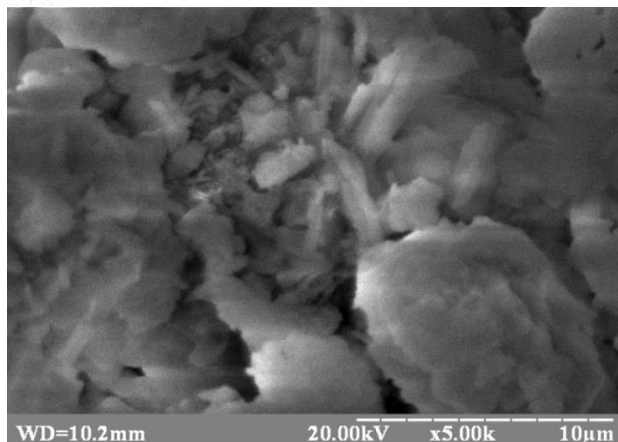


Рис. 2. Мікрофотографія порошку добавки

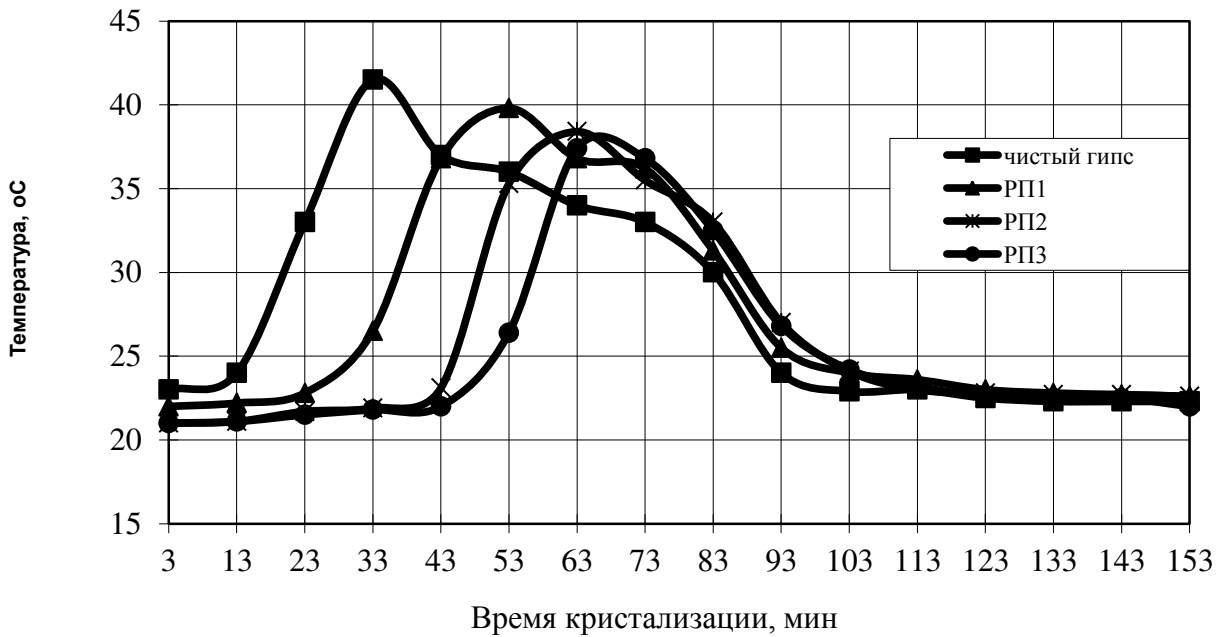


Рис. 3. Изменение температуры процесса гидратации полуводного гипса в присутствии добавок

Тепловыделение при гидратации строительного гипса с добавками РПП в количестве 1,5 % по массе гипса значительно отличается от тепловыделения полуводного гипса чистого (рис. 3).

Температурный пик термодинамического процесса гидратации гипса строительного с добавками РПП на 3–5 °С ниже, чем чистого, и составляет 38–40 °С.

Период подъема температуры примерно равен разнице во времени между началом и концом схватывания. Время снижения температуры начинается примерно через 1,0–1,5 часа, что связано с окончанием процессов гидратации вяжущего.

Замедление процесса гидратации гипсовых вяжущих подтверждается результатами исследования растворимости смесей гипса с добавкой дисперсионного полимерного порошка. В состав дисперсионного порошка входит гидроксид кальция $Ca(OH)_2$. При смешивании гипсового вяжущего с добавкой РПП соответственно изменяется концентрация ионов кальция Ca^{2+} в растворе. Действительно, [5; 7; 10; 11]

произведение концентраций (точнее активностей) ионов какого-либо малорастворимого электролита в насыщенном растворе его представляет собой величину, постоянную при данной температуре и равную произведению растворимости электролита, в нашем случае $CaSO_4 : [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = PP_{CaSO_4} = 25 \cdot 10^{-6}$, а растворимость $CaSO_4$ определяется:

$$P_{CaSO_4} = \frac{\sqrt{PP}}{[Ca^{2+}]} = \frac{\sqrt{25 \cdot 10^{-6}}}{[Ca^{2+}]} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{[Ca^{2+}]}, \quad (1)$$

где $[Ca^{2+}] = \frac{m_{CaO} \cdot \omega \cdot \rho \cdot \mu}{M_{CaO}}$,

концентрация ионов кальция в растворе;

m – масса оксида CaO в растворе, г;

M – молекулярная масса CaO = 56 г/моль.

Расчеты растворимости $CaSO_4$ по выше приведенным формулам в зависимости от расхода дисперсионных полимерных порошков и, соответственно, от массы CaO в растворе приведены в таблице.

Результаты расчета растворимости CaSO₄

Содержание РПП в гипсовой смеси, %	Соотношение СаО : ПВАД в РПП	Масса СаО в РПП, г	Концентрация ионов СаО в растворе	Растворимость, моль/л
1	1,3 : 1	1,7	0,0304	0,164
1,5	1,3 : 1	2,54	0,045	0,111
2	1,3 : 1	3,4	0,0607	0,0823
2,5	1,3 : 1	4,24	0,0757	0,066
3	1,3 : 1	5,1	0,091	0,0549

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев. – Изд. 4-е, перераб. – Москва : Химия, 1972. – 504 с.
2. Амешли Ф. Использование редисперсионных порошков «RhoXimat» в производстве сухих смесей / Ф. Амешли, Н. Рюиз // Строительные материалы. – 2000. – № 5. – С. 8–9.
3. Бийтц Р. Химические добавки для улучшения качества строительных растворов / Р. Бийтц, Х. Линденау // Строительные материалы. – 1999. – № 3. – С. 13–15.
4. Физика полимеров : сб. ст. / под ред. М. В. Волькенштейн. – Москва : Изд-во иностр. лит-ры, 1960. – 552 с.
5. Модифицированные редисперсионные полимерные добавки для гипсовых вяжущих / В. Н. Деревянко, А. А. Дрозд, Н. В. Кондратьева, Г. Г. Вдовкина // Науковий вісник Луганського національного аграрного університету. Серія : Технічні науки. – Луганськ, 2010. – № 14. – С. 306–312.
6. Разработка редисперсионных полимерных порошков-добавок на основе поливинилацетатной дисперсии / В. Н. Деревянко, А. А. Дрозд, О. В. Шаповалова, Г. Г. Вдовкина, Н. В. Кондратьева // Вопросы химии и химической технологии. – № 2. – С. 123–124.
7. Гонтарь Ю. В. Гипсовые и гипсоангидритовые растворные смеси для отделочных работ / Ю. В. Гонтарь, А. И. Чалова, А. К. Гайнутдинов // Строительные материалы. – 2006. – № 7. – С. 6–8.
8. Лутц Г. Полимерные вяжущие в продуктах строительной химии / Лутц Г., Мешков П. И. // Будівництво України. – 1996. – № 5. – С. 32–35.
9. Лутц Г. Порошковые полимеры для модификации сухих строительных красок / Г. Лутц // Лакокрасочные материалы. – 1997. – № 2. – С. 26–27.
10. Парикова Е. В. Влияние карбонатных наполнителей на свойства сухих гипсовых смесей / Е. В. Парикова, В. А. Безбородов, Г. И. Бердов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2005. – № 11/12. – С. 41–44.
11. Петропавловская В. Б. Модифицированные гипсовые дисперсные системы негидратационного твердения / В. Б. Петропавловская, В. В. Белов, А. Ф. Бурьянов // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 76–77.
12. Цюрбриген Р. Дисперсионные полимерные порошки – особенности поведения в сухих строительных смесях / Цюрбриген Р., Дильгер П. // Строительные материалы. – 1999. – № 3. – С. 10–12.

REFERENCES

1. Alekseev V.N. *Kolichestvennyj analiz* [Numerically analysis]. Moskva: Khimiya, 1972, 504 p. (in Russian).
2. Ameshli F. and Ryuiz N. *Ispol'zovanie redispersionnykh poroshkov «RhoXimat» v proizvodstve sukhikh smesey* [The use of dispersible powders «RhoXimat» in the dry mixes production]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials]. 2008, no. 5, pp. 8-9. (in Russian).
3. Byjtts R. and Lindenau H. *Khimicheskie dobavki dlya uluchsheniya kachestva stroitel'nykh rastvorov* [Chemical additives to mortars quality improve]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials]. 1999, no. 3, pp. 13–15. (in Russian).
4. Volkenshtein M.V., ed. *Fizika polimerov* [Physics of polymers]. Moskva: Izd-vo inostr. lit-ry, 1960, 552 p. (in Russian).
5. Derevyanko V.N., Drozd A.A., Kondrateva N.V. and Vdovkina G.G. *Modifitsirovannye redispersionnye polimernye dobavki dlya gipsovykh vyazhushchikh* [Modified redispersible polymer additives for gypsum binders]. *Naukovyi visnyk Luhanskogo natsionalnoho ahrarnoho universitetu. Seriya: Tekhnichni nauky* [Scientific bulletin of Luhansk National Agrarian University. Series: Technical sciences]. Luhansk, 2010, no. 14, pp. 306–312. (in Russian).

6. Derevyanko V.N., Drozd A.A., Vdovkina G.G., Shapovalova O.V. and Kondrateva N.V. *Razrabotka redispersionnykh polimernykh poroshkov-dobavok na osnove polivinilatsetatnoj dispersii* [Development of redispersible polymer powders additives based on polyvinyl acetate dispersion]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tehnologii* [Questions on chemistry and chemical terminology]. No. 2, pp. 123-124. (in Russian).
7. Gontar Yu.V., Chalova A.I. and Gajnutdinov A.K. *Gipsovye i gipsoangidritovye rastvornye smesi dlya otdelochnykh rabot* [Plaster and gypsum and anhydrite mortars for finishing works]. *Stroitel'nye materialy* [Buildings materials]. 2006, no. 7, pp. 6 – 8. (in Russian).
8. Lutts G. and Meshkov P.I. *Polimernye vyazhuschie v produktakh stroitel'noj khimii* [Polymeric binders in the construction chemicals products]. *Budivnitstvo Ukrainy* [Construction of Ukraine]. 1996, no. 5, pp. 32-35. (in Russian).
9. Lutts G. *Poroshkovye polimery dlya modifikatsii sukhikh stroitel'nykh krasok* [Powder polymers for the modification of dry colors]. *Lakokrasochnye materialy* [Paint-and-lacquer materials]. 1997, no. 2, pp. 26-27. (in Russian).
10. Parikova E.V., Bezborodov V.A. and Berdov G.I. *Vliyanie karbonatnykh napolnitelej na svojstva sukhikh gipsovykh smesey* [Effect of carbonate fillers on the dry plaster mixes properties]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Stroitel'stvo* [News of High Educational Institutes. Construction]. 2015, no. 11, 12, pp. 41-45. (in Russian).
11. Petropavlovskaya V.B., Belov V.V. and Bur'yanov A.F. *Modifitsirovannye gipsovye dispersnye sistemy negidratatsionnogo tverdeniya* [Modified gypsum dispersions of not hydration hardening]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials]. 2008, no. 3, pp. 76-77. (in Russian).
12. Tsyurbriggen R. and Dilger P. *Dispersionnye poroshki, osobennosti povedeniya v sukhikh stroitelnykh smesyakh* [Dispersible polymer powders - speciality in the behavior of dry construction mixtures]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials]. 1999, no. 3, pp. 10-12. (in Russian).

Рецензент: д-р. т. н., проф. Шпір'ко М. В.

Надійшла до редколегії: 11.04.2016 р. Прийнята до друку: 25.04.2016 р.