

ПРОЧНОСТЬ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРБЕТОНОВ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

¹Пузатова А.В.*, ¹Сокольникова С.Р.

¹*Балтийский федеральный университет им. И. Канта*

*a.sharanova@gmail.com

В данной работе представлены результаты по определению прочностных и реологических показателей мелкозернистых полимербетонов на основе поливинилацетатной дисперсии и перспективы их использования для строительной 3D-печати. На основе обзора литературы определены свойства, которыми должны обладать смеси для аддитивных технологий в строительстве, приведены преимущества использования полимерцементных композиций, экспериментально показано проявление тиксотропии смесей с содержанием полимерного компонента. Полимербетоны, при многих положительных характеристиках, необходимых для строительной 3D-печати, имеют тенденцию к существенному снижению прочности в первые сутки твердения при замене части цемента на полимер. Эта проблема может быть решена путем введения полимерного компонента в композицию без уменьшения количества цемента.

Ключевые слова: полимерцемент, мелкозернистый бетон, строительная 3D-печать, поливинилацетатная дисперсия, прочность, реология, тиксотропия.

STRENGTH AND RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF POLYMER CONCRETE FOR ADDITIVE TECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION

¹Puzatova A.V., ¹Sokolnikova S.R.

¹*Immanuel Kant Baltic Federal University*

This paper presents the results of determining the strength and rheological parameters of fine-grained polymer concretes based on polyvinyl acetate dispersion and the prospects for their use for 3D-printing in construction. Based on a review of the literature, the properties of a mixture for additive technologies in construction are determined, the advantages of using polymer-cement compositions are given, and the thixotropy of mixtures containing a polymer component is experimentally shown. Polymer concretes, with many positive characteristics required for construction 3D-printing, tend to significantly reduce strength on the first days of hardening when replacing part of the cement with a polymer. This is a disadvantage but can be solved by introducing a polymer component into the composition without reducing the amount of cement.

Keywords: polymer cement, fine-grained concrete, construction 3D-printing, polyvinyl acetate dispersion, strength, rheology, thixotropy.

Введение

Полимербетон – искусственный каменный строительный материал, в котором минеральное вяжущее частично или полностью заменяется полимерами. Чаще всего это эпоксидная или полиэфирная смола. Такой бетон отличается от обычного цементного бетона повышенной влаго- и морозостойкостью, гидрофобностью, теплоустойчивостью за счет содержания полимерных компонентов в составе [1]. Также полимербетон прочнее [2], долговечнее и не требует значительных затрат на обслуживание. В отдельных случаях прочность полимербетонов может быть в 4,5 раза выше, чем у обычного бетона при одинаковых показателях упругости [3].

Кроме бетонов на жидком полимерном вяжущем, который является классическим примером, к термину «полимербетон» также можно отнести его разновидности: полимерцементный бетон, пластобетон, бетонополимер [4]. Полимерцементный бетон содержит два вида вяжущего – минеральное и полимерное. В этом случае полимерный компонент вводится в уже готовую бетонную смесь, то есть вы-

ступает в роли добавки, придающей затвердевшему бетону определённые свойства. В пластобетоне основным вяжущим компонентом выступает терморезактивный полимер, который при осаждении придает бетону высокую прочность, износостойкость, повышенную химическую стойкость и адгезию. Используется в основном для изготовления покрытия промышленных полов. Бетонополимер представляет собой обычный бетон на минеральном вяжущем, который после набора прочности подвергается пропитке мономерами или жидкими олигомерами, при термической обработке переходящими в твердое состояние. Таким образом, получается защитное покрытие, повышающее прочность бетона, морозостойкость, водонепроницаемость и износостойкость [4]. В настоящей работе исследованы физико-механические свойства полимерцементного бетона, в котором часть минерального вяжущего заменена жидким полимерным компонентом.

Использование полимерцементных композиций в строительной 3D-печати в настоящее время мало изучено. Добавки на основе полимеров, используемые в небольших количествах, и применение полипропиленовой микрофибры в качестве армирующего элемента широко распространены, но использование же полимеров как дополнительного вяжущего в таких бетонах является темой для исследований.

Применение 3D-принтеров в строительной отрасли набирает популярность, так как цифровизация и автоматизация все чаще внедряется в строительный процесс. Этот новый уровень технологий часто называют строительной индустрией 4.0. [5–7]. Чаще всего используется аддитивное строительство методом экструзии слой-за-слоем. В процессе печати свежесмешанный бетон выдавливается через сопло принтера в виде непрерывных или прерывистых слоев согласно координатам, предоставленным данными цифрового планирования печатаемого объекта. Материалами для строительной 3D-печати бетоном являются: 3D-печатный цементный мелкозернистый бетон, 3D-печатный геополлимер, 3D-печатный бетон армированный фиброволокном, 3D-печатный материал быстрого твердения [8].

В данной работе будет рассмотрен мелкозернистый полимерцементный бетон как потенциальный материал для строительной печати.

Бетон для строительных аддитивных технологий должен обладать такими свойствами, как *экструдированность*, *способность наращивать слои* и *открытое время печати* [9–11].

Экструдированность (англ. *extrudability*) – способность материала выдавливаться через сопло с минимальным потреблением энергии. Зависит от предела текучести, пластической вязкости и сопротивления бетона дренажу/фильтрации воды затвердения.

Способность наращивать слои (англ. *buildability*) – способность сформированного слоя материала для печати сохранять свою геометрию (форму и размеры) в свежем и переходном состоянии при возрастающей нагрузке [12]. Для этого бетон для печати должен иметь достаточный статический предел текучести и скорость структурирования во время осаждения. Помимо этого, материал должен развивать механическую прочность и модуль пластичности в соответствии с выбранной скоростью печати.

Открытое время печати (англ. *open-time*) – лимитированный период между началом гидратации цемента и моментом, когда смесь становится слишком твердой для экструзии [13].

Кроме того, существует понятие *принтабельности* (англ. *printability*), которое сочетает в себе все эти требования к печатаемому бетону. То есть, если бетон соответствует всем перечисленным требованиям, то его можно считать пригодным для печати, то есть он принтабельный.

В зависимости от реологии бетонной смеси ее параметры могут регулироваться химическими добавками, такими как суперпластификаторы, модификаторы вязкости, замедлители схватывания и ускорители. С помощью добавок можно придать бетонной смеси идеальную консистенцию, сохраняя удобоукладываемость и способность к наращиванию в течение более длительных периодов времени. Суперпластификаторы используются в технологии производства бетона для 3D-печати для того, чтобы суспензия была более текучей в процессе перекачивания и затем достаточно быстро восстанавливала свою форму после экструзии, чтобы поддерживать следующий напечатанный слой [13].

Традиционный бетон не отвечает реологическим требованиям для 3D-печати. Поэтому исследователи пытаются оптимизировать свойства свежесмешанного бетона, чтобы придать ему свойства принтабельности, чаще всего заменяя крупный заполнитель мелким (песок, глина, зола-уноса, микрокремнезем). Однако ввиду того, что в таком бетоне отсутствует крупный заполнитель, бетон подвержен усадке, в результате чего принтабельный бетон подвержен образованию трещин. Решением может быть применение полипропиленового фиброволокна или добавок, снижающих усадку [13, 14]. Бетоны для печати должны иметь достаточно густую консистенцию для сохранения формы напечатанных слоев, но в то же время должны быть пригодны для перекачки насосом и экструзии.

Использование большого количества цементного материала для 3D-печати в строительстве и желаемые требования к быстрому схватыванию и раннему набору прочности ведут к повышенному тепловыделению в процессе гидратации, что, в свою очередь, может спровоцировать появление микротрещин

в напечатанных слоях из-за температурных нагрузок и усадки [15]. Такие микротрещины могут серьезно повлиять на долговечность и безопасность конструкции. Таким образом, бетонный материал для 3D-печати более склонен к образованию трещин усадки, чем обычный бетон для литья [16]. Более того, трещины могут образоваться как в процессе печати бетона из-за недостатка пластичности смеси (рис. 1 и 2), так и из-за усадки бетона в процессе твердения.

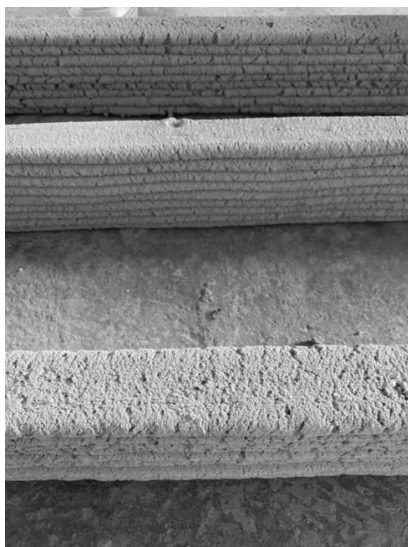


Рис. 1. Напечатанные на строительном 3D-принтере слои (фото автора)

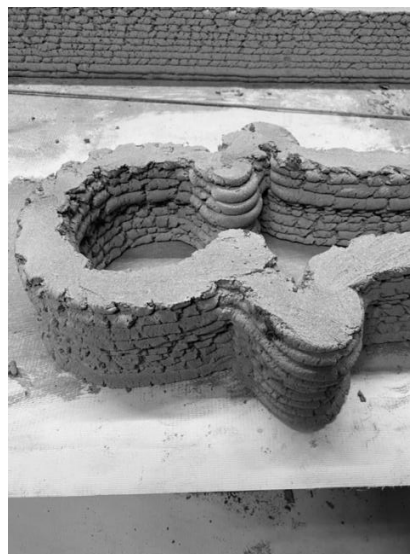


Рис. 2. Трещины, образованные в процессе печати (фото автора)

Появление таких дефектов пагубно влияет на эксплуатационные характеристики напечатанного объекта, особенно если речь идет об уличных элементах и малых архитектурных формах. Влажность из воздуха и намочение элементов от осадков ведет к скапливанию влаги в трещинах, образованных в процессе печати. В зимнее время происходят циклы замораживания/размораживания влаги в микропорах и трещинах бетона, а в летнее время – попеременное впитывание влаги и чрезмерное высушивание. Эти процессы ведут к образованию дополнительных дефектов в структуре материала и постепенному разрушению целостности объекта, и могут существенно сократить срок его службы.

Использование полимерцементных систем поможет избежать таких проблем, так как при добавлении полимеров в состав бетона повышаются механические свойства, сокращается образование трещин и микротрещин (до 44 % [17]), снижается усадка в процессе твердения, улучшаются свойства морозостойкости и водонепроницаемости, повышается адгезия между слоями [18]. Отмечается эффект снижения тепловыделения в процессе гидратации цемента в полимерцементных бетонах [19]. Использование жидких полимеров в составе полимерцементных композиций варьируется в среднем от 2 до 20 % от массы цемента [17, 20].

Известно, что использование гелей на основе полимеров улучшает печатные свойства раствора, и чем выше содержание полимера в гидрогеле, тем лучше смесь держит форму во время печати [21]. Увеличение содержания гелеобразного полимера повышает количество молекулярных связей в растворе, что влияет на его вязкость. Использование полимеров, образующих гидрогель, позволяет изменять реологию жидкой фазы, что создает вязкоупругую среду с высокой степенью разжижения при сдвиге, в которой частицы цемента находятся во взвешенном состоянии. При этом раствор становится тиксотропным, то есть имеет уменьшенную вязкость при механическом воздействии и увеличенную вязкость в состоянии покоя. Это одно из их ключевых свойств, которыми должен обладать бетон для 3D-печати, так как это увеличивает открытое время печати и принтабельность смеси. Такие гелеобразные полимеры могут снизить потребность в более сложных комплексах добавок, необходимых при приготовлении бетонных композиций для печати.

В связи с вышесказанным можно отметить, что применение полимерцементных композиций оказывает положительное влияние на свойства бетона для аддитивных технологий в строительстве. По сравнению с обычным цементным бетоном, который известен уже давно, полимербетон был разработан всего около 70 лет назад, и остается актуальной темой для исследования, особенно для применения в строительной 3D-печати. Целью данной работы является оценка применимости полимерцементных бетонов для аддитивных технологий в строительстве путем введения поливинилацетатной дисперсии в состав бетона, измерения прочности образцов и реологических характеристик смесей.

Материалы и методы

Известно 3 способа введения полимерной добавки в цементную композицию:

- 1) непосредственное добавление водных растворов полимеров в предварительно смешанные порошки цемента и песка;
- 2) добавление полимерных эмульсий в приготовленные свежие цементные растворы;
- 3) раздельное приготовление водных растворов полимеров и цементных растворов с последующим смешиванием этих двух смесей вместе [22].

Выбор метода приготовления полимерцементных композиций зависит от растворимости полимера. Если полимер нерастворим в воде, используют второй метод; если же полимер имеет свойство растворяться в воде (поливинилацетатная дисперсия) и можно приготовить водную эмульсию на его основе, то используют либо первый, любой третий методы. Все эти три метода в первую очередь включают механическое перемешивание, аналогичное процедуре изготовления обычных материалов на основе цемента. В процессе изготовления для поддержания удобоукладываемости и улучшения микроструктуры строительных растворов часто требуются некоторые дополнительные добавки, такие как суперпластификаторы или пеногасители.

В данной работе в качестве полимерного компонента использовалась поливинилацетатная дисперсия (ПВАД), ТУ 2242-033-56852407-09. Опытные образцы изготавливались на базе разработанного многокомпонентного состава [23] на основе портландцемента марки М500 42,5Н, содержащего микрокремнезем (МКР) и высокоактивный метакраолин (ВМК), исходя из различной степени замещения цемента полимерной добавкой (0–20 %). Наполнителем является песок строительный с размером фракции 0–2 мм. Исследовались следующие составы: ПВАД0, ПВАД2, ПВАД8, ПВАД14, ПВАД20, где цифрой обозначено количество поливинилацетатной дисперсии в процентах от начальной (контрольной) массы цемента. Количество воды уменьшалось пропорционально количеству цемента для сохранения водоцементного отношения. ПВАД вводилась в композицию по первому способу, то есть путем введения вместе с водой затворения в предварительно смешанную смесь сухих компонентов.

Расход материалов на 1 м³ бетонной смеси представлен в *табл. 1*.

Таблица 1

Количественные характеристики исследуемых составов

Компонент	Маркировка состава				
	ПВАД0	ПВАД2	ПВАД8	ПВАД14	ПВАД20
Цемент, кг	545,3	534,4	501,7	472	436,2
Песок, кг	1168	1168	1168	1168	1168
МКР, кг	156	156	156	156	156
ВМК, кг	78	78	78	78	78
ПВАД, кг	–	10,9	43,6	76,3	109,1
Вода, л	399,4	390,1	366,2	344,6	318,4

Прочность на сжатие в возрасте 1, 3 и 7 суток определялась на образцах-кубиках 20×20×20 мм. Образцы выдерживались в следующих условиях: первые 2 суток после изготовления – во влажностных условиях, необходимых для протекания реакции гидратации цемента (20±2 °С, влажность не менее 90 %), затем образцы хранились в сухих условиях при комнатной температуре, так как полимер затвердевает только после удаления воды из системы [18]. Помимо прочностных характеристик, для каждого состава были измерены плотность, консистенция по расплыву конуса на встряхивающем столике (ГОСТ 310.4-81), густота по прибору Вика и сроки схватывания (ГОСТ 310.3-76).

Результаты и обсуждения

Пределы прочности на сжатие образцов с различным процентным содержанием ПВАД представлены на *рис. 3*.

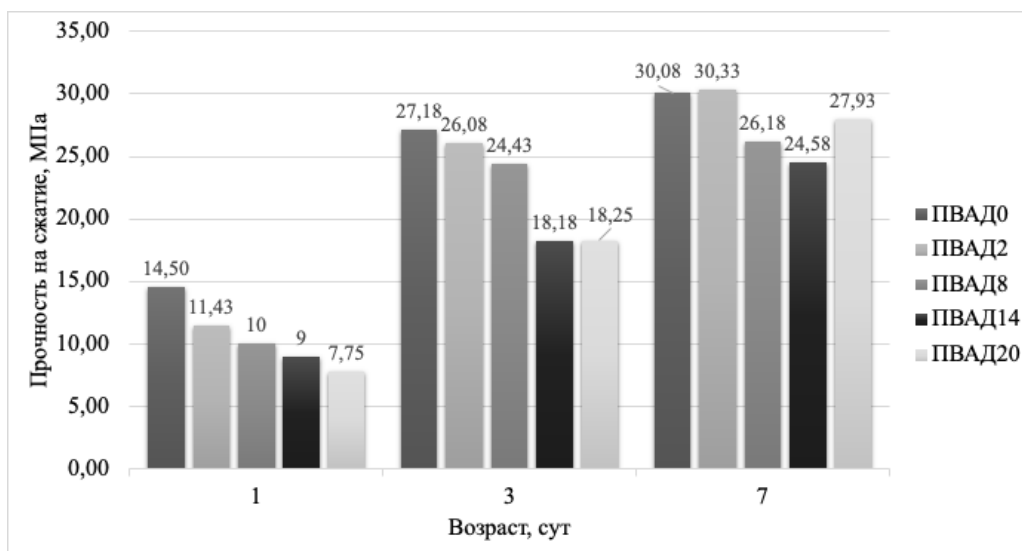


Рис. 3. Прочность на сжатие образцов полимерцементных композиций в возрасте 1, 3 и 7 суток

Результаты испытаний по определению прочности образцов в первые сутки твердения показывают существенное снижение прочности, имеющее закономерный характер. Чем выше процент замещения цемента поливинилацетатной дисперсией, тем ниже предел прочности на сжатие. Прочность образца с 20 % содержанием ПВАД ниже прочности контрольного образца на 46,5 %. Такое резкое снижение прочности связано, во-первых, с уменьшением количества цемента, и, во-вторых, с тем, что ПВАД может сохранять свое вязкое состояние до 24 часов после применения (согласно ТУ). То есть, в первые сутки после изготовления полимерцементные композиции с применением ПВАД особенно чувствительны к уменьшению количества цемента и показывают снижение прочностных показателей.

На 3 суток твердения тенденция к снижению прочности сохраняется, но падение прочности не такое резкое, как на 1 сутки после изготовления, и для композиций с 2 и 8 % ПВАД составляет 4 и 10 % соответственно. Прочность образцов с максимальным содержанием ПВАД сокращается на 32,8 %.

Прочность 7-суточных образцов для контрольного состава и состава с 2 % ПВАД выравнивается, максимальное снижение прочности наблюдается у состава ПВАД14 и составляет 18 % от значения прочности контрольного состава. Для состава с замещением 20 % цемента на полимерный компонент снижение прочности наблюдается в пределах 7,1 %.

Результаты измерений плотности, реологических показателей и сроков схватывания представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики образцов и свежей смеси

Показатель	Маркировка состава				
	ПВАД0	ПВАД2	ПВАД8	ПВАД14	ПВАД20
Средняя масса образца, г	16,23	16,13	15,97	16,59	15,4
Средняя плотность образца, г/см ³	2,029	2,016	1,996	2,073	1,925
Расплав конуса, мм	114,5	106,6	110,45	114,6	114,7
Густота по прибору Вика, мм	38	38,5	39	38,5	37
Сроки схватывания:					
начало	2 ч 00 мин	1 ч 50 мин	1 ч 35 мин	1 ч 30 мин	1 ч 05 мин
конец	2 ч 40 мин	2 ч 10 мин	2 ч 25 мин	2 ч 30 мин	2 ч 45 мин

Отмечается повышение подвижности смесей с увеличением процентного содержания ПВАД от 2 до 20 %. Это хорошо прослеживается по увеличению расплыва конуса на встряхивающем столике, и для ПВАД20 подтверждается максимальной величиной погружения пестика прибора Вика при измерении густоты. Сроки схватывания сокращаются пропорционально введенному количеству ПВАД. Эффект снижения сроков схватывания при повышении подвижности смеси характерен для тиксотропных

составов, которые имеют упругие свойства в состоянии покоя и разжижаются при механических воздействиях. Такой эффект наблюдался и наглядно при изготовлении смесей, их испытании и формовке образцов.

Заключение

Представленные результаты подтверждают изменение реологии жидкой фазы полимерцементных композиций, делающее их тиксотропными при введении полимерного компонента (ПВАД), что является одним из критериев пригодности смеси для использования в строительной 3D-печати. На данный момент можно сделать вывод, что введение 20 % количества ПВАД вместо части цемента нецелесообразно и следует использовать меньший процентный интервал, так как увеличенное содержание ПВАД ведет к существенному снижению прочности в первые несколько суток твердения. Падение прочности можно компенсировать, не заменяя цемент полимерным компонентом, а варьируя процентное содержание полимера при неизменном количестве основного вяжущего. Этот подход будет использован при дальнейших исследованиях перспективных полимерцементных композиций для аддитивных технологий в строительстве.

Библиография

1. Смирнов А.С., Бирюков В.С., Чередниченко Т.Ф. Особенности и возможности конструкционно-го полимербетона в современном строительстве // Инженерный вестник Дона. 2021. № 6 (78). С. 28–34.
2. Ardalan R.B., Emamzadeh Z.N., Rasekh H., Joshaghani A., Samali B. Physical and mechanical properties of polymer modified self-compacting concrete (SCC) using natural and recycled aggregates // Journal of Sustainable Cement-Based Materials. 2020. N 9:1. P. 1–16.
3. Литвинова Ю.В., Литвинова В.А. Изучение свойств полимербетонов // Университетская наука. 2019. № 1 (7). С. 41–47.
4. Свечкарев И.Н. Полимербетон, область применения // Инновации. Наука. Образование. 2021. № 27. С. 998–1002.
5. Mechtcherine V., Nerella V.N., Will F., Näther M., Otto J., Krause M. Large-scale digital concrete construction – CONPrint3D concept for on-site, monolithic 3D-printing // Automation in Construction. 2019. N 107. P. 102–933.
6. Alaloul W.S., Liew M.S., Wan Abdullah Zawawi N.A., Kennedy I.B. Industrial Revolution 4.0 in the construction industry: Challenges and opportunities for stakeholders // Ain Shams Engineering Journal. 2020. N 11 (1). P. 225–230.
7. Dallasega P., Rauch E., Linder C. Industry 4.0 as an enabler of proximity for construction supply chains: A systematic literature review // Computers in Industry. 2018. N 99. P. 205–225.
8. Zhang X., Li M., Lim J.H., Weng Y., Tay Y.W.D., Pham H., Pham Q.-C. Large-scale 3D printing by a team of mobile robots // Automation in Construction. 2018. N 95. P. 98–106.
9. Xiao J., Ji G., Zhang Y., Ma G., Mechtcherine V., Pan J., Wang L., Ding T., Duan Z., Du S. Large-scale 3D-printing concrete technology: Current status and future opportunities // Cement and Concrete Composites. 2021. N 122. P. 104–115.
10. Ma G. Wang L. A critical review of preparation design and workability measurement of concrete material for largescale 3D-printing // Front. Struct. Civ. Eng. 2018. N 12. P. 382–400.
11. Papachristoforou M., Mitsopoulos V., Stefanidou M. Evaluation of workability parameters in 3D-printing concrete // Procedia Structural Integrity. 2018. N 10. P. 155–162.
12. Muthukrishnan S., Ramakrishnan S., Sanjayan J. Technologies for improving buildability in 3D-concrete printing // Cement and Concrete Composites. 2021. N 122. 104–144.
13. Souza M.T., Ferreira I.M., G.de Moraes E., Senff L., Novaes de Oliveira A.P. 3D-printed concrete for large-scale buildings: An overview of rheology, printing parameters, chemical admixtures, reinforcements, and economic and environmental prospects // Journal of Building Engineering. 2020. N 32. P. 101–833.
14. Yin H., Qu M., Zhang H., Lim Y.C. 3D-printing and Buildings: A Technology Review and Future Outlook // Technology, Architecture + Design. 2018. N 2 (1). P. 94–111.
15. Wang L., Ma H., Li Z., Ma G., Guan J. Cementitious composites blending with high belite sulfoaluminate and medium-heat Portland cements for largescale 3D-printing // Additive Manufacturing. 2021.

P. 102–189.

16. Moelich G.M., Kruger P.J., Combrinck R. The effect of restrained early age shrinkage on the inter-layer bond and durability of 3D-printed concrete // *Journal of Building Engineering*. 2021. N 43. P. 102–857.

17. Wang L., Tian Z., Ma G., Zhang M. Interlayer bonding improvement of 3D-printed concrete with polymer modified mortar: Experiments and molecular dynamics studies // *Cement and Concrete Composites*. 2020. N 110. P. 103–571.

18. Poluektova V.A. Designing the Composition of a Cement-Based 3D Construction Printing Material // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2020. N 11. P. 1013–1019.

19. Ismail M., Noruzman A.H., Bhutta M.A.R., Yusuf T.O, Ogiri I.H. Effect of vinyl acetate effluent in reducing heat of hydration of concrete // *KSCE J Civ Eng.* 2016. N 20. P. 145–151.

20. Голованова А.С., Стефаненко И.В., Акчурин Т.К. Полимерцементная композиция с использованием многокомпонентной полимерной системы холодного отверждения в качестве модификатора бетона // *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура*. 2017. № 48 (67). С. 61–72.

21. Afarani H.T., Carroll W., Garboczi E.J., Biernacki J.J. Designing 3D-printable cementitious materials with gel-forming polymers // *Construction and Building Materials*. 2021. N 268. P. 121–709.

22. Zhang X., Du M., Fang H., Shi M., Wang C.Z.F. Polymer-modified cement mortars: Their enhanced properties, applications, prospects, and challenges // *Construction and Building Materials*. 2021. N 299. P. 124–290.

23. Sharanova A., Dmitrieva M. Selection of compositions for additive technologies in construction // *E3S Web of Conferences*. 2019. N 97. P. 06018.