



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 80 b, 1/05

Zgłoszono: 30.V.1967 (P 120 825)

Pierwszeństwo: 1.VI.1966 Francja

MKP C 04 b 13/26

Opublikowano: 25.III.1970

UKD

Współtwórcy wynalazku: Bernard Bonnel, Pierre Allemand, Pierre Ver-
smee

Właściciel patentu: Société Progil, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania mieszanin cementowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszanin cementowych na bazie cementu portlandzkiego z dodatkiem pochodnych akrylowych.

W celu uzyskania mieszanin cementowych, takich jak zaprawy i betony, charakteryzujących się krótkim czasem wiązania, stosowano jako spoiwo szybkośćowny cement portlandzki, który zarabiano wodą i mieszano ewentualnie z wypełniaczami. Początek wiązania tak otrzymanych zapraw lub betonów następował w czasie od 2 do 5 minut, w zależności od ilości wprowadzonego do nich cementu. Mieszaniny te posiadały stosunkowo dobre parametry wytrzymałościowe, jak wytrzymałość na zginanie, na ściskanie i na rozciąganie, jednak własności tych nabywały dopiero po upływie zbyt długiego dla niektórych zastosowań czasu.

W celu otrzymania mieszanin cementowych szybko wiążących proponowano również wprowadzanie do mieszaniny zwykłego cementu portlandzkiego, wody i ewentualnie wypełniaczy, specjalnych dodatków. Jako te dodatki stosowano mieszaniny kopolimeryzujące alkilidenowego amidu kwasu dwuakrylowego i innego komonomera etylenowego w połączeniu z układem katalitycznym polimeryzacji. Uzyskiwano znaczne przyspieszenie czasu wiązania, lecz tylko niewielkie zwiększenie wytrzymałości na ściskanie po upływie 28 dni. Do wyżej opisanych mieszanin cementowych na bazie zwykłego cementu portlandzkiego wprowadzano również jako dodatek wielowartościowe sole me-

2

taliczne kwasu akrylowego i kwasu metakrylowego, ewentualnie przy udziale katalizatora polimeryzacji. Zależnie od stosunku soli akrylowej dodanej do cementu, proporcji która dochodziła do 1,5-krotnego ciężaru cementu, otrzymywano zaprawy twarde lub plastyczne. Podobnie jak w rozwiązaniu opisanym poprzednio, odzyskiwano znaczne zmniejszenie czasu wiązania i twardnienia mieszanin, które jednak charakteryzowały się niską wytrzymałością mechaniczną.

Stwierdzono, że można otrzymać mieszaniny cementowe charakteryzujące się krótkim czasem wiązania i dużą wytrzymałością mechaniczną uzyskiwaną w stosunkowo krótkim czasie, gdy postępuje się sposobem według wynalazku.

Sposób według wynalazku polega na wprowadzeniu do szybko wiążącego cementu portlandzkiego wodnego roztworu mieszaniny monomeru amidu kwasu akrylowego i formaldehydu i katalizatora polimeryzacji mieszaniny akrylowej.

Do mieszaniny tej można wprowadzać również znane wypełniacze, jak piasek, żwir, glina lub ich mieszaniny oraz znane regulatory wiązania cementu, jak na przykład siarczany wapniowy. Mieszaninę amidu kwasu akrylowego i formaldehydu otrzymuje się przez zmieszanie w temperaturze 20 do 70°C, wodnego roztworu formaldehydu z amidem kwasu akrylowego, w ilości 0,5 do 1,5 moli formaldehydu na jeden mol amidu kwasu akrylowe-

go. Najkorzystniej jest stosować roztwór o zawartości 40—70% wody.

Jako katalizator stosować można dowolny, znany katalizator tego procesu polimeryzacji, jak na przykład nadtlenuki organiczne (nadtlenek benzoilu), nadsole (nadsiarczan potasowy), układy redoksy (kwas solny — kwaśny siarczyn alkaliczny), ewentualnie z dodatkiem kwasów organicznych lub nieorganicznych lub z dodatkiem substancji alkalicznych, na przykład wodorotlenków lub węglanów, rozpuszczalnych w wodzie. Korzystnie jest stosować katalizator stały, rozpuszczalny w wodzie lub mieszaninę katalityczną z dwóch składników, z których jeden jest stały a drugi ciekły, na przykład nadsiarczan alkaliczny, aktywowany ciekłym nitrylem kwasu dwualkilaminopropionowego.

Ilość katalizatora wynosi 0,1—3% w stosunku do ciężaru całej mieszaniny cementowej.

Stwierdzono, że korzystnie jest stosować takie ilości wodnego roztworu mieszaniny monomeru amidu kwasu akrylowego i formaldehydu, aby w końcowej, stwardniałej mieszaninie, ilość produktu polimeryzacji wynosiła 3—10% wagowych w stosunku do całej mieszaniny. Poniżej 3% zawartości otrzymuje się mieszaniny cementowe praktycznie nie posiadające wyższych parametrów wytrzymałościowych niż mieszaniny znane. Natomiast powyżej 10% wagowych produktu polimeryzacji w stwardniałej mieszaninie wytrzymałości są tak wysokie, że stosowanie ich jest konieczne tylko w bardzo szczególnych przypadkach. Mieszaninę cementową sposobem według wynalazku wytwarza się w następujący sposób.

Część komponentów, a mianowicie szybkosprawy cement portlandzki stały składnik katalizatora polimeryzacji, ewentualnie wypełniacz i regulator wiązania cementu, przygotowuje się jako mieszaninę w postaci proszku. W przypadku stosowania wypełniacza i regulatora wiązania, ilość cementu w tej mieszaninie powinna wynosić 50—90% wagowych, bez uwzględnienia składnika katalitycznego.

Druga część komponentów, jak wodny roztwór mieszaniny amidu kwasu akrylowego i formaldehydu, ciekły składnik katalizatora polimeryzacji i ewentualnie, jeśli zachodzi konieczność, woda, przygotowana jest jako ciekła mieszanina.

Każda z tak przygotowanych mieszanin może być przed użyciem przechowywana oddzielnie, w okresie kilku miesięcy. Wymaga się jedynie, aby część ciekła nie zawierała podczas przechowywania pełnego układu katalitycznego, powodującego polimeryzację mieszaniny na bazie amidu kwasu akrylowego i formaldehydu.

Część ciekłą, intensywnie mieszając, wprowadza się do części sypkiej, otrzymując jednorodną masę. Masa ta daje się łatwo formować jeszcze przed związaniem. Warunkiem uzyskania dobrej plastyczności jest utrzymanie odpowiedniej temperatury masy, korzystnie w granicach 10—25°C. Poniżej 10°C masa nie wiąże się, natomiast powyżej 25°C czas wiązania staje się zbyt krótki, aby nadać masie odpowiedni żądany kształt.

Różne reakcje zachodzące po zmieszaniu proszku z cieczą, jak hydratacja, następnie stwardnienie

spoiwa i polimeryzacja mieszaniny amidu kwasu akrylowego z formaldehydem, wywierają korzystne działanie jednych na drugie. Hydratacja cementu powoduje lekkie podwyższenie temperatury mieszaniny, co wywołuje po pewnym czasie polimeryzację mieszaniny akrylowej; z kolei wskutek dużego efektu egzotermicznego tej reakcji, następuje przyspieszenie twardnienia cementu. Chociaż całość mechanizmu reakcji nie została dotychczas zbada-
na w całej rozciągłości, należy przypuszczać, że właśnie ta obustronna akcja pozwala na otrzymywanie mieszanin cementowych o dużej wytrzymałości mechanicznej. Mieszanina cementowa wykonana sposobem według wynalazku charakteryzuje się krótszym czasem wiązania, dającym po 15 minutach już o 25% wyższą wytrzymałość mechaniczną, a po 24 godzinach — powyżej 100%, od wytrzymałości mechanicznej, po tym samym czasie, zapraw z samego cementu szybkosprawnego, przy czym parametry wytrzymałości na zginanie oraz na ściskanie są dużo wyższe w jednakowych czasach wiązania, co wykazano w zestawieniach porównawczych w tablicach 2 i 3.

Mieszaniny cementowe, wytworzone sposobem według wynalazku można stosować pomyślnie do szybkiego sklejanie różnych części, między innymi części z betonu, lub do wyrobu złączy. Z mieszanin tych produkuje się twardniejące bardzo szybko cienkie warstwy i wykładziny podłogowe, cegły, dachówki, płytki, ewentualnie barwione przez dodanie pigmentów, które nie wymagają wypalania. Z mieszaniny cementowej wytwarzanej sposobem według wynalazku można produkować elementy konstrukcyjne o dużej wytrzymałości, głównie na rozciąganie. Zastosowaniem dającym szczególnie pomyślne wyniki jest użycie zapraw otrzymywanych według wynalazku do czynności kotwienia, zwłaszcza kotwienia żerdzi kotwi służących do obudowy terenów kopalni. Można również stosować mieszaniny otrzymywane według wynalazku do reperacji pęknięć, uskoków, umacniania terenów itd.

We wszystkich tych przypadkach postępuje się w ten sam sposób jak w przypadku użycia zapraw klasycznych, to jest wstrzykuje się, odlewa, deskuje ciasto przygotowane w warunkach omówionych poprzednio.

Poniższe przykłady, nie ograniczające wynalazku, pozwalają na podkreślenie wyjątkowych własności mieszanin otrzymanych według sposobu wynalazku.

Przykład I. Zastosowano dwa typy następujących zestawów, przechowywanych w temperaturze 20°C:

Zestaw sypki:	
Cement szybkosprawny (odpowiednik „Vicat 80”)	— 320 g
Piasek suchy z Fontainebleau	— 70 g
Siarczan wapniowy $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	— 10 g
Nadsiarczan amonu	— 2 g
Zestaw ciekły:	
Wodny 44% roztwór monomeru amidu kwasu akrylowego i formaldehydu	— 94 g
Woda	— 20 g

Nitryl kwasu dwuetyloaminopropionowego — 0,2 g

Zestaw ciekły dodano do zestawu sypkiego i zmieszano intensywnie w ciągu kilku sekund. Z masy uformowano niewielkie kształtki. Czas wiązania mierzony za pomocą igły Vicata'a wynosił 4 minuty.

Wyniki przeprowadzonych badań wytrzymałości na rozciąganie podano w tablicy 1.

Tablica 1

Czas wiązania	Wytrzymałość na rozciąganie w kG/cm ²
5 minut	12
15 minut	26
30 minut	44
50 minut	50
1 godzina	52
24 godziny	62
7 dni	90

Dla porównania należy podkreślić, że zaprawa 40% wagowych cementu szybkosprawnego i nie zawierająca mieszaniny akrylowej, ma wytrzymałość na rozciąganie po upływie 28 dni zaledwie około 20 kG/cm². W tym samym czasie wytrzymałość dla zaprawy opartej na normalnym cemencie wynosiła 35 kG/cm².

Przykład II. W tych samych warunkach co w przykładzie I, przygotowano próbówki zapraw, wychodząc z masy otrzymanej przez zmieszanie dwóch typów następujących zestawów przechowywanych w temperaturze 15°C.

Zestaw sypki:

Cement szybkosprawny odpowiednik („Vicac 80”) — 330 g

Piasek suchy z Fontainebleau — 70 g

Siarczan wapniowy CASO₄ · 2H₂O — 15 g

Nadsiarczan amonowy — 2 g

Zestaw ciekły:

Wodny roztwór monomeru amidu kwasu akrylowego i formaldehydu o zawartości 50% aldehydu — 86 g

Woda dodatkowa — 36 g

Nitryl kwasu dwuetyloaminopropionowego — 1 g

Czas wiązania wynosił 5 minut.

Wytrzymałości na zginanie i na ściskanie przedstawiono kolejno poniżej w tablicach 2 i 3.

Tablica 2

Wytrzymałość na zginanie (w kG/cm²)

Czas wiązania	Zaprawa według wynalazku	Zaprawa z samego cementu szybkosprawnego
15 minut	50	12
30 minut	68	15
1 godzina	75	17
24 godziny	86	23
7 dni	138	—

Tablica 3

Wytrzymałość na ściskanie (kG/cm²)

Czas wiązania	Zaprawa według wynalazku	Zaprawa z samego cementu szybkosprawnego
15 minut	80	60
30 minut	100	70
1 godzina	138	80
24 godziny	205	100
7 dni	288	150

Jak widać, po upływie 15 minut wiązania, zaprawy otrzymane sposobem według wynalazku mają wytrzymałość o 25% wyższą niż zaprawy z samego cementu szybkosprawnego; po upływie godziny wzrost wytrzymałości wynosi 70%, a po 24 godzinach — powyżej 100%.

Przykład III. Przykład ten ma na celu zilustrowanie jednego z zastosowań mieszanin otrzymanych według wynalazku, mianowicie kotwienia przy czynnościach łączenia śrubami do obudowy kopalni. Wiadomo, że dla uniknięcia usuwania się przejść podziemnych wprowadza się do skał żerdzie kotwi, na końcach których wkręca się nakrętki. Czynność tę nazywa się „łączenie śrubami”. W celu jej skuteczności trzeba, aby żerdzie były dobrze umocowane pomimo silnych naprężeń, którym podlegają. Dlatego muszą być kotwione w skale za pomocą zaprawy która ma równocześnie czasy wiązania i twardnienia bardzo krótkie i bardzo duże wytrzymałości.

Wykonano próby wyrywania żerdzi zakotwionych za pomocą zaprawy opisanej w przykładzie I. W tym celu wydrążono otwór kotwy za pomocą rury ze stali długości 1,30 m i średnicy 40 mm. Zaprawę wstrzyknięto do tego otworu sprężonym powietrzem i natychmiast zanurzono żerdź do kotwienia. Dotyczyło to żerdzi skręconej, o przekroju kwadratowym długości 1,70 m. Wytrzymałość zakotwienia wypróbowano po upływie godziny od spreparowania zaprawy. Próba polegała na wyciąganiu żerdzi za pomocą dźwignika połączanego z pompą wykazującą liczby ciśnienia, które pozwoliły na oznaczenie siły wykonanego ciągnięcia. Poślizg i wydłużenie żerdzi mierzono za pomocą komparatora skalowanego 1/1000 mm. Wyniki są przedstawione na rysunku.

Rysunek przedstawia na odciętej długości poślizgu i wydłużenie żerdzi, wyrażone w mm, a na rzędnej siłę rozciągającą, wyrażoną w tonach. Strzałka skierowana ku dołowi wskazuje rozerwanie żerdzi.

Podany wykres wykazuje, że zakotwienie wykonane zaprawą według przykładu I wytrzymuje bardzo wysokie siły rozciągające, ponieważ przy obciążeniu 16 ton żerdź ulega zerwaniu nie dając się wyrwać z samego zakotwienia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mieszanin cementowych na bazie portlandzkiego cementu szybkowiązającego, **znamienny tym**, że do mieszaniny cementowej dodaje się wodny roztwór amidu kwasu akrylowego i formaldehydu i substancje katalizujące polimeryzację składników tego roztworu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się 40—70%-owy wodny roztwór amidu kwasu akrylowego i formaldehydu o stosunku komponentów od 0,5 do 1,5 mola formaldehydu na 1 mol amidu kwasu akrylowego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako substancje katalizujące stosuje się układ składający się z nadsoli i aminonitrylu alifatycznego.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, **znamienny tym**, że do mieszaniny cementowej wprowadza się znany regulator wiązania cementu, taki jak siarczan wapnia.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, **znamienny tym**, że do mieszaniny cementowej wprowadza się wodny roztwór amidu kwasu akrylowego i formaldehydu w takiej ilości, aby ilość produktu polimeryzacji wynosiła 3—10% wagowych w stosunku do całej mieszaniny.

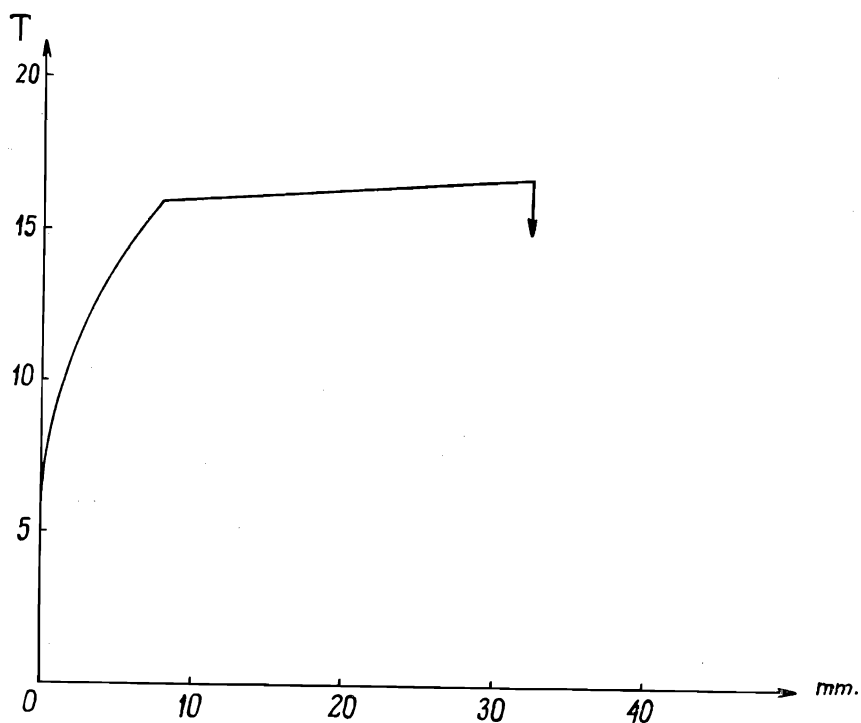


Fig. 1