

## Проектирование компонентного состава “чернил” на основе цемента для строительного 3D-принтера

В. А. Полуэктова

Сформулированы физико-технологические свойства смеси, так называемых “чернил”, для строительного 3D-принтера. Показано, что состав должен обладать уникальными реологическими характеристиками, регулируемые сроками схватывания, высокой адгезией и ранней прочностью. Определено, что подобный материал с требуемыми свойствами можно получить с одной стороны путем создания композиционного материала на основе двух активных веществ: минерального вяжущего и полимерного связующего, а с другой стороны — путем модифицирования поверхности частиц системы суперпластификатором. Получены закономерности влияния органических компонентов (полимерного связующего и олигомерного суперпластификатора) на цементную матрицу. Исследованы подвижность смеси, время схватывания, прочностные характеристики и микроструктура полимерцементного композита. Разработан запатентованный состав композиционного материала для инновационной отрасли строительства на основе портландцемента и поливинилацетатной дисперсии. За счет модифицирования поверхности раздела фаз коллоидной системы предложенный композит обладает необходимой пластической прочностью, высокой скоростью схватывания, высокой ранней прочностью, трещиностойкостью и рядом других свойств, необходимых для трехмерной печати крупногабаритных изделий и конструкций без опалубки.

**Ключевые слова:** композиционный материал, полимерцементный раствор, быстротвердеющий раствор, “чернила” для 3D принтера, флороглюцинфурфурольный суперпластификатор, поливинилацетатная дисперсия.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-2-5-13

### Введение

Технология 3D-печати относительно новая, но в ближайшем будущем она может стать важным инструментом в архитектуре и строительной индустрии. До недавнего времени в качестве “чернил” для 3D-принтеров использовали в основном термопластичные полимеры. Однако для промышленного производства крупногабаритных изделий использовать термопласты экономически не выгодно, поэтому взгляд ученых-разработчиков был обращен на использование обычных строительных смесей. Научные изыскания, направленные на решение материаловедческих проблем строительной 3D-печати, ведутся во многих институтах мира. Первые запатентованные составы принадлежат Китаю [1 – 4].

Безусловный интерес представляют составы на основе классического цементного бетона [5 – 10], отличающиеся низкой себестоимостью и доступностью. Производителем 3D оборудования для строительства — группой компаний “АМТ-Спецавиа” (г. Ярославль) — разработаны составы на основе цемента, каолина, пескобетона, стеклофибробетона [11, 12], компанией Aris Cor (США) — фибробетон, геополимер [13, 14], шанхайской компанией WinSun — смесь из строительных отходов, включающих стекло, сталь и цемент. Специалисты компании MarketsandMarkets представили отчет, согласно которому в ближайшее годы рынок 3D-печати с использованием бетона вырастет в два раза и достигнет 56,4 млн долларов. Это связано с тем, что из-за стремительного развития аддитивных технологий метод трёхмерной

печати бетоном может оказаться намного выгоднее и эффективнее для возведения конструкций, чем традиционные способы строительства.

При этом необходимо отметить, что цементное тесто имеет ряд существенных для аддитивных технологий недостатков: замедленное твердение, невысокая пластическая прочность, большое трещинообразование при высыхании, низкая адгезия, водостойкость и т.п.

Проанализировав информацию о технологии 3D-печати, можно сформулировать необходимые физико-технологические свойства смеси, которые позволят использовать её для трехмерной печати: определенная подвижность и пластичность для экструзии посредством рукава робота; высокая пластическая прочность для послойного нанесения без опалубки; высокая адгезия между слоями нанесения; быстрая схватываемость и высокая ранняя прочность для ускоренных сроков строительства.

Подобный материал для “чернил” с требуемыми свойствами, по нашему мнению, можно получить с одной стороны путем создания композиционного материала на основе двух активных веществ: минерального вяжущего и полимерного связующего [16], а с другой стороны — путем модифицирования поверхности частиц на границе раздела фаз суперпластификатором [15].

Цель данной работы — разработка компонентного состава эффективных строительных смесей с заданной структурой и физико-механическими свойствами композита, который будет лишен недостатков классического бетона в технологии аддитивного строительства. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи: проектирование состава полимерцементного раствора с заданными свойствами; подбор оптимальных условий модифицирования для технологии 3D-печати.

## **Материалы**

В качестве минерального вяжущего использовали портландцемент ПЦ-500 Д0 Н производства ЗАО “Осколцемент” с удельной поверхностью  $S_{уд} = 260 \pm 10 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Минералогический состав:  $C_2S$  — 15,46 %,  $C_3S$  — 60,19 %,  $C_3A$  — 6,75 %,  $C_4AF$  — 14,740 %. Химический состав: CaO — 65,77 %,  $SiO_2$  — 21,23 %,  $Al_2O_3$  — 5,66 %,  $Fe_2O_3$  — 4,85 %, MgO — 0,89 %,  $SO_3$  — 0,45 %.

В качестве полимерного связующего была использована поливинилацетатная дисперсия (ПВАД) производство ООО “Лакра Синтез” по ТУ 2243-010-45860602-2008 “Состав на основе ПВА

Модификатор строительный”. Представляет собой однородную смесь водной дисперсии поливинилацетата с содержанием сухого остатка не менее 51 %.

Для модифицирования поверхности раздела фаз поликомпонентной дисперсной системы применяли суперпластификатор СБ-ФФ на основе флороглюцилфурфурильных олигомеров, синтезированный автором в БГТУ им. В.Г. Шухова для минеральных дисперсий [17]. Технология синтеза была усовершенствована для полимерминеральных систем и представлена в патенте [18]. В качестве исходных реагентов при получении флороглюцилфурфурильных олигомеров использовали: едкий натр (NaOH) с содержанием основного вещества не менее 98 % (ГОСТ 2263-79), фурфурол с содержанием основного вещества не менее 99 % (ГОСТ 10930-74), флороглюцин (ТУ 6-09-3741-79). Синтезированная добавка представляет собой жидкий раствор бурого цвета с концентрацией 20 % по сухому веществу.

Для сравнения модифицирующего действия синтезированного модификатора на полимерцементные системы использовали суперпластификаторы “Sika” Visco Crete 225 — суперпластификатор третьего поколения на основе поликарбоксилатов для классических бетонов и строительных растворов; С-3 — широко известный отечественный суперпластификатор на основе сульфированных нафталинформальдегидных олигомеров по ТУ 6-36-0204229-625-90.

Оптимальный состав “чернил” строительного принтера, спроектированный с учетом минимизации дефектов структуры и сформулированных критериев оптимальной структуры полимерцементного мелкозернистого фибробетона, включает следующие компоненты. Песок (мелкий заполнитель) с модулем крупности  $M_k = 2,0 - 2,5$  по ГОСТ 8736-2014. Фиброволокно полипропиленовое микроармирующее по ТУ 2272-001-86254023-2010 с длиной 6 мм и диаметром волокна 20 мкм. В качестве ускорителей схватывания использовали соду, мочевины, жидкое стекло в соответствии с ГОСТ 24640-91. Жидкое стекло — представляет собой коллоидный раствор натриевых силикатов в воде по ГОСТ 13078-81.

## **Методика эксперимента**

Водонерастворимый полимер находится в дисперсии в виде глобул малых размеров (2,5 – 5 мкм). Частицы полимера в дисперсии имеют тенденцию к коагуляции, поэтому при приготовлении поли-

мерцементных смесей, во избежание получения материала с плохими свойствами, необходимо проверять: нет ли коагуляции полимерной дисперсии. Для этого использовали дисперсионный анализ методом динамического рассеяния на лазерном дифрактометре Microtrac S3500 Zetatrac фирмы "Microtrac Inc.", США.

Определение подвижности полимерцементного раствора проводили на мини-конусе в соответствии с разработанной НИИЖБ методикой [19]. ПВАД вводили в процентном соотношении по сухому веществу от массы цемента. В дисперсии содержится 49 % воды, поэтому при добавлении ПВАД эту воду обязательно учитывали при расчете количества воды затворения. Водоцементное отношение в каждом эксперименте было постоянным, равным 0,375.

Определение сроков схватывания полимерцементной смеси проводили на приборе Вика (ГОСТ 310.3-76).

Для определения прочности полимерцементного камня свежесформованные образцы хранили во влажных условиях в соответствии с требованиями ГОСТ для цементных растворов, а через 1 сутки — в нормальных условиях, так как полимер твердеет только после удаления воды из системы. Испытания на сжатие осуществляли на гидравлическом прессе "ПСУ 10" после 1, 7, 28 суток.

Адгезию определяли на адгезиометре ПСО-МГ4 между слоями с интервалом нанесения в 1 час. Твердение образцов происходило в нормальных условиях, на 7-е сутки прикладывали силу отрыва со скоростью нарастания  $250 \pm 50$  м/с.

Изучение микроструктуры проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) по снимкам на электронном микроскопе "MIRA3 TESCAN".

## Результаты и их обсуждение

Дисперсный анализ поливинилацетатной дисперсии (рис. 1) показал, что модальный диаметр равен 2,6 мкм и, следовательно, ПВАД не нуждается в дополнительной стабилизации.

Коллоидную устойчивость ПВАД обеспечивает адсорбированный на поверхности дисперсных частиц поливинилацетата защитный слой из молекул поливинилового спирта (ПВС), препятствующий самопроизвольной коагуляции. Однако при создании полимерцементной системы происходило увеличение модального диаметра поликомпонентной дисперсии. Это обусловлено несколькими причинами. Во-первых, в щелочной среде цементного

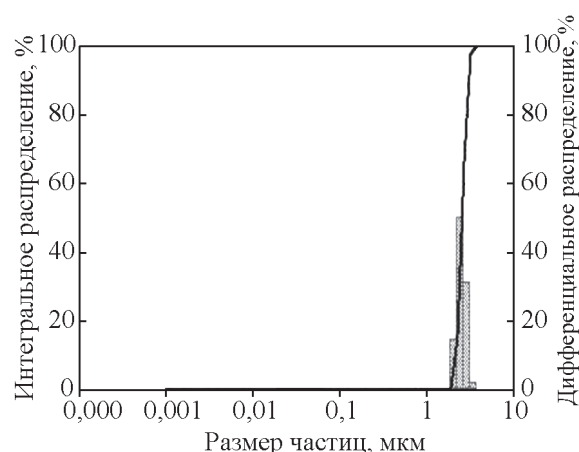


Рис. 1. Распределение частиц ПВАД по размерам.

Fig. 1. The distribution of particles PVAD size.

раствора часть ацетатных групп поливинилацетата заменяется гидроксильными из-за поверхностного гидролиза ПВА. Ацетатные группы гидрофобны, и поэтому находятся внутри глобулы. Гидроксильные группы, напротив, гидрофильны и поэтому взаимодействуют через прослойку водной среды с цементом. Во-вторых, при разбавлении дисперсии и добавлении высокодисперсного порошка (цемента) часть молекул ПВС десорбируется, вызывая коагуляцию системы.

Для подбора оптимального содержания полимерного связующего были получены результаты влияния ПВАД на подвижность цементной смеси и прочность полимерцементного камня (рис. 2).

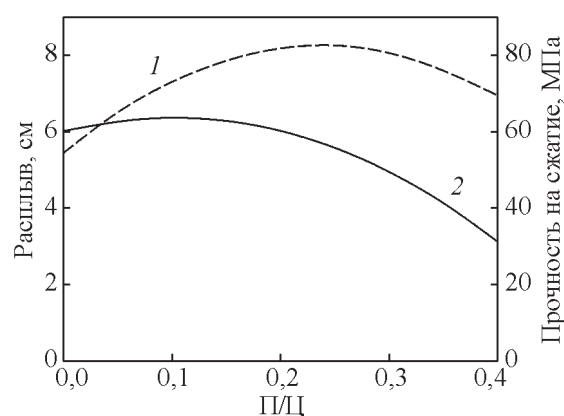


Рис. 2. Зависимости: 1 — подвижности смеси, 2 — прочности камня, от полимерцементного отношения.

Fig. 2. Dependencies of: 1 — mixture mobility, 2 — stone strength, on polymer-cement ratio.

Содержание полимера характеризуется величиной полимерцементного отношения П/Ц — отношения массы полимера к массе цемента.

По полученным результатам можно сделать вывод, что ПВАД имеет слабовыраженное разжижающее действие в полимерцементной системе. Это связано с тем, что молекулы поливинилового спирта, десорбиравшиеся с частиц полимера, адсорбируются на частицах цемента, что приводит к пептизации последних, и как следствие, к увеличению подвижности цементного раствора, но только до значения П/Ц = 0,25, далее подвижность падает в связи с коагуляцией системы.

Однако при введении полимера в минеральное вяжущее в виде ПВАД даже 20 % наблюдается угнетающее действие на прочность минерального вяжущего (рис. 2, кривая 2). Причиной этого является тоже поверхностно-активное вещество (ПВС), действие которого замедляет гидратацию цемента.

В результате проведенных исследований был установлен оптимальный диапазон содержания полимерной составляющей — до П/Ц = 0,2, что соответствует приблизительно 40 % ПВАД (в виде дисперсии).

Подвижность и, как следствие пластичность, получившегося полимерцементного раствора не соответствовала требованиям к растворам для аддитивных технологий, поэтому необходимо было модифицировать смесь. Для этого были выбраны суперпластификаторы (СП) различных типов: Sika (поликарбоксилатный), С-3 (нафталинформальдегидный), СБ-ФФ (флороглюцинфурфуrolный). Результаты их влияния на подвижность цементной

Таблица 1

Влияние суперпластификаторов на подвижность цементных смесей

Table 1

Effect of superplasticizers on the mobility of cement mixtures

| Вид СП | Подвижность цементных смесей при концентрации суперпластификатора, масс. % |      |      |      |      |
|--------|--|------|------|------|------|
|        | 0  | 0,1  | 0,2  | 0,3  | 0,4  |
| Sika   | 5,5  | 16,0 | 20,0 | 22,0 | 24,5 |
| С-3    | 5,5  | 7,1  | 10,3 | 12,3 | 15,2 |
| СБ-ФФ  | 5,5  | 15,0 | 18,0 | 20,0 | 22,5 |

смеси представлены табл. 1. В исследуемом диапазоне концентраций Sika обладает наибольшей пластифицирующей способностью, действие С-3 — наименьшее.

Зависимость подвижности полимерцементной смеси (при среднем значении оптимального диапазона, то есть П/Ц = 0,1) от концентрации СП в сравнении с подвижностью цементного теста с аналогичным содержанием СП (рис. 3а) показала, что суперпластификатор Sika в полимерцементном растворе обладает меньшим пластифицирующим действием, чем в цементном растворе. На основании полученной закономерности можно сделать вывод, что совместное введение ПВАД и СП изменяет зависимость подвижности смеси от концентрации вводимых добавок.

При увеличении содержания полимера в составе “цемент + 0,2 % СБ-ФФ” (далее модифи-

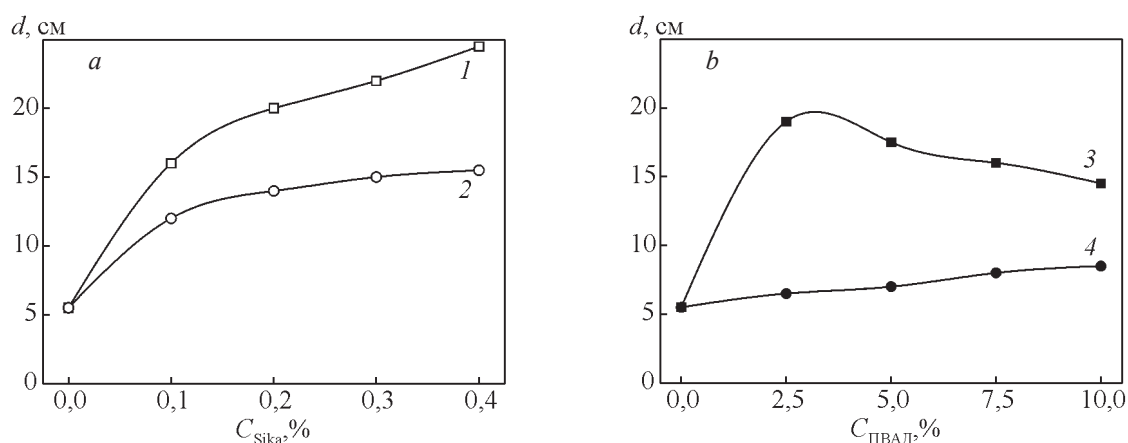


Рис. 3. Зависимость подвижности смеси: а — цементной (1) и полимерцементной смеси (2) от концентрации СП Sika; б — полимерцементной модифицированной СБ-ФФ (3) и немодифицированной полимерцементной (4) от содержания полимера.

Fig. 3. Dependence of the mixture mobility: а — cement (1) and polymer-cement mixture (2) on polymer Sika concentration; б — polymer-cement modified by SB-FF (3) and unmodified polymer-cement (4) on the polymer content.

цированная полимерцементная смесь) получена зависимость, представленная на рис. 3*b* в сравнении с подвижностью немодифицированной полимерцементной смеси. Увеличение концентрации ПВАД более 7 % (по сухому) в полимерцементной смеси в присутствии суперпластификатора ведет к угнетению пластифицирующих свойств последнего.

В результате проведенных исследований для полимерцементной смеси был выбран модифицирующий компонент СБ-ФФ с концентрацией 0,2 % при полимерцементном отношении П/Ц = 0,1.

Введение в полимерцементный раствор суперпластификатора дало возможность сократить содержание воды, что позволило получить хорошую пластичность и требуемую консистенцию смеси для достижения поставленной задачи, а так же прочность композита.

Сравнительные исследования влияния суперпластификаторов на водопотребность смеси представлено на рис. 4. В исследуемых полимерцементных смесях водоцементное отношение подбирали так, чтобы суспензии имели подвижность не больше чем контрольная суспензия, и не меньше, чем требуется для экструзии при использовании аддитивных технологий.

Более сильным водоредуцирующим эффектом обладает суперпластификатор Sika для минеральных смесей, но не для полимерминеральных. Так при одинаковой концентрации в 0,3 % СП Sika позволяет сократить воду на 30 %, в то время как СП СБ-ФФ сокращает на 37 %, а С-3 сокращает только 20 % воды. Модифицирование полимерцементных частиц подобранным суперпластификатором СБ-ФФ

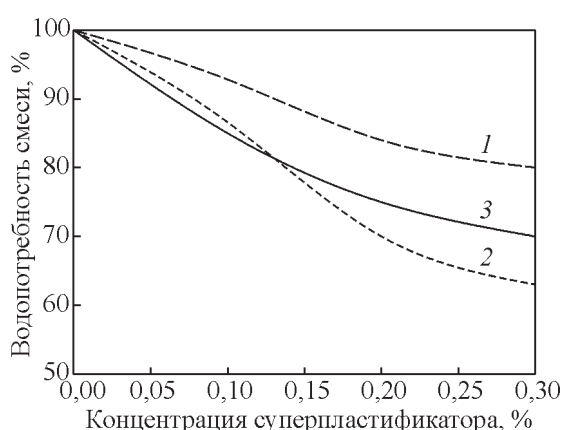


Рис. 4. Влияние суперпластификаторов на водопотребность полимерцементной смеси: 1 — С-3; 2 — СБ-ФФ; 3 — Sika.

Fig. 4. Effect of superplasticizers on the water demand of the polymer compound: 1 — S-3; 2 — SB-FF; 3 — Sika.

при оптимальной для полимерцементных смесей дозировке 0,2 % и снижении водопотребности смеси на 20 – 25 % позволяет получить требуемую для аддитивных технологий пластичность.

Быстрая схватываемость — одно из основных свойств смеси для 3D-печати. Известно, что введение суперпластификатора в цементную смесь приводит к изменению начала и конца схватывания, как правило, суперпластификаторы значительно увеличивают начальный период набора прочности. Для аддитивных технологий это неприемлемо. Водонерастворимые полимеры в виде дисперсии с размером частиц 0,1 – 10 мкм практически не влияют на гидратацию вяжущего, что позволяет использовать широкий диапазон П/Ц (от 0,01 до 0,20). Стабилизаторы дисперсий (водорастворимые ПАВ, в нашем случае ПВАД стабилизирован ПВС), содержащиеся в составе полимерной добавки в количестве 5 – 10 %, или соответственно 1 – 2 % от массы цемента, незначительно тормозят гидратацию [19, 20].

Уменьшение воды затворения в полученных полимерцементных смесях позволило нивелировать негативный эффект действия суперпластификатора и поливинилового спирта на сроки схватывания. Однако для достижения поставленной задачи необходимо было значительно сократить сроки начала и конца схватывания. В работе были использованы следующие ускорители: мочевины, сода, жидкое стекло. Их применяли индивидуально или в виде комплекса.

На основании полученных закономерностей были разработаны несколько составов. На первый — получено свидетельство ноу-хау [21], а второй запатентованный состав [18] содержит портландцемент, полимерное связующее в виде поливинилацетатной дисперсии, песок с модулем крупности  $M_k = 2,0 - 2,5$ , жидкое стекло, фиброволокно полипропиленовое, флороглюцинофурфурольный модификатор и воду.

Результаты исследований сроков схватывания состава, на который получено свидетельство ноу-хау [21] представлены на рис. 5.

Введение оптимальных дозировок компонентов позволили сократить время начала схватывания со 135 до 10 минут, а конец схватывания — с 210 до 20 минут, не вызывая падения прочности. Время начала и конца схватывания модифицированного полимерцемента можно регулировать, уменьшая процентное содержание ускорителей в зависимости от габаритов получаемого изделия.

Величина адгезии полимерцементного композиционного материала запатентованного состава



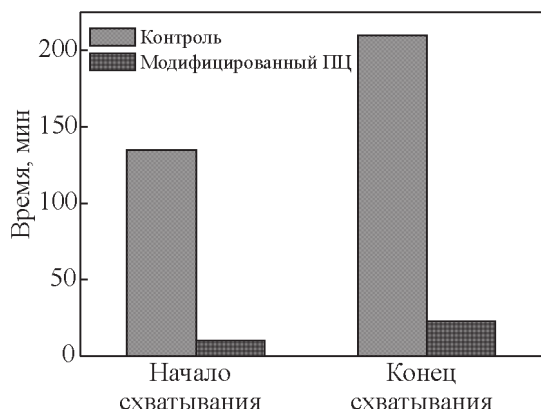


Рис. 5. Время схватывания модифицированного полимерцементного раствора и контрольной смеси.

Fig. 5. Setting time of the modified polymer-cement solution and the control part.

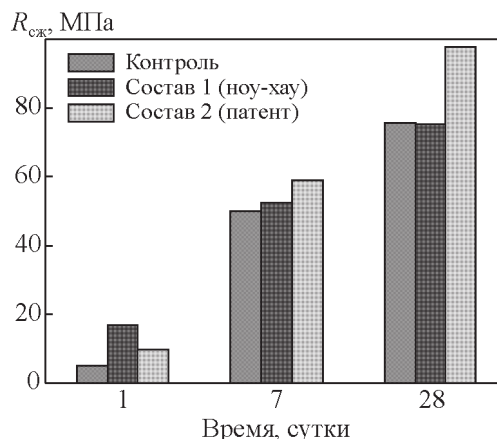


Рис. 6. Показатели средней прочности образцов различного состава.

Fig. 6. Strength indicators of modified polymer cement and cement stone.

ва возрастает более чем в 4 раза по сравнению с контрольным образцом. Данный положительный эффект обусловлен повышенной величиной собственной адгезии полимера в тонком слое между зерен цемента по сравнению с адгезией пленки поливинилацетата. При этом адгезия полимера значительно превышает адгезию цементного геля, тем более в начальные сроки твердения, когда продуктов гидратации цемента немного. Но и впоследствии вклад минерального вяжущего в прочность клеевого шва на стыке слоев не достигает адгезионной прочности органического связующего, а тем более прочности полимерцементного композита.

Модифицированный полимерцемент имеет плотность  $1,99 \pm 0,06$  г/см<sup>3</sup>, что незначительно выше плотности контрольного образца  $1,97 \pm 0,08$ . Это обусловлено тем, что композит содержит ПВАД плотность которого значительно ниже плотности цемента. Однако данный эффект нивелируется более плотной упаковкой модифицированных частиц при сниженном содержании воды затворения.

Высокая ранняя прочность необходима для модифицированного полимерцемента, который будет использоваться в 3D принтерах. На рис. 6 представлены показатели средней прочности образцов

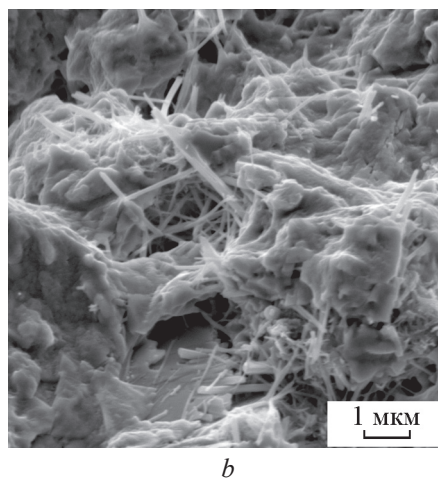
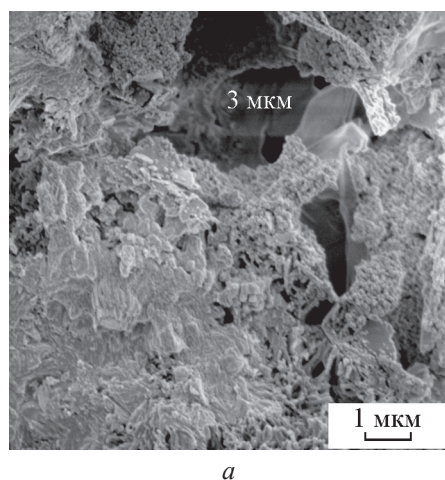


Рис. 7. СЭМ изображения: *a* — цементного, *b* — модифицированного СБ-ФФ полимерцементного камня.

Fig. 7. SEM images of: *a* — cement, *b* — modified polymer cement stone.

модифицированного полимерцемента разных составов в 1-но, 7-ми и 28-ми суточном возрасте в сравнении с цементным камнем.

В односуточном возрасте прочность модифицированного полимерцемента состава 1 превосходит в 3 раза прочность обычного цементного камня, что соответствует 25 % от прочности 28-ти суточного цемента. К 28 суткам модифицированный образец (ноу-хау) по прочности не уступает контрольному образцу. Состав 2 отличается более высокими прочностными показателями по сравнению с контролем во всех временных точках.

В процессе твердения полимерцемента происходит взаимное прорастание двух фаз (неорганической и полимерной) (рис. 7): полимерная составляющая заполняет поровое пространство и возникающие дефектные места, что обуславливает формирование более эластичной структуры, повышение адгезионных свойств, водостойкости, трещиностойкости. СЭМ изображения микроструктуры полимерцемента с П/Ц = 0,1 получены на электронном микроскопе “MIRA3 TESCAN”.

В цементном камне наблюдаются объемные пустоты размером до 3 мкм, а в модифицированном полимерцементном образце гидратные фазы, образующие минеральную структуру, укрепляются в дефектных местах полимерной составляющей, что обуславливает формирование более прочного и эластичного композита. Благодаря этому, очевидно, повышается адгезия и водостойкость модифицированного полимерцементного образца.

## Выводы

Спроектирован компонентный состав полимерцементного композиционного материала на основе портландцемента и поливинилацетатной дисперсии.

Полимер, присутствующий в системе, заполняет поровое пространство и возникающие дефектные места, уплотняя и соединяя дополнительно элементы структуры цементного камня, что обуславливает формирование более прочной и эластичной структуры, повышение адгезионных свойств

Модифицирование полимерных и цементных частиц суперпластификатором позволяет снизить водопотребность смеси и получить требуемую пластичность для аддитивных технологий. При этом достигаются высокие показатели ранней прочности либо, меняя условия модифицирования, возможно, получить материал с повышенной марочной прочностью в 1,5 раза.

Введение индивидуальных ускорителей твердения или их комплекса позволяет регулировать сроки схватывания в широких пределах до начала схватывания через 10 мин после затворения водой и окончание через 20 мин. Дозирование в данном диапазоне временных результатов не приводило к падению прочности. Микроармирование повышает трещиностойкость материала.

Разработанные “чернила” для 3D-печати, обладающие необходимой пластицеской прочностью, высокой адгезией, регулируемой скоростью схватывания и высокой ранней прочностью, имеют в качестве базового состава: цемент, полимер и суперпластификатор.

## Литература

1. Xi-Qiang L., Jing-Fang L., Tao Z., Liang H., Nan Z., Juan L., Guoyou L. Cement-based composite material used for 3D printing technology as well as preparation method and application thereof. Patent CN104310918A, 2014.
2. Tianrong Y., Qiaoling L. 3D printing cement-based material and preparation method thereof. Patent CN104891891A, 2015.
3. Peng F., Xinmiao M. Fiber reinforced composite material reinforced 3D (three-dimensional) printing structure. Patent CN104309126A, 2014.
4. Fu-Cai L., Yi-Yuan W., Min X., Bin L., Xin-Zhen Z., Ming H. High-performance powder concrete for 3D (three-dimensional) printing. Patent CN104961411A, 2015.
5. Ватин Н.И., Чумадова Л.И., Гончаров И.С. и др. 3D-печать в строительстве. Строительство уникальных зданий и сооружений, 2017, № 1 (52), с. 27 – 46.
6. Lloret E., Shahabb A.R., Linus M., et al. Complex concrete structures Merging existing casting techniques with digital fabrication. Computer-Aided Design, 2015, v. 60, pp. 40 – 49.
7. Lim S., Buswell RA., Le T.T., et al. Developments in construction-scale additive manufacturing processes. Automation in Construction, 2012, no. 21 (1), pp. 262 – 268.
8. Денисова Ю.В. Аддитивные технологии в строительстве. Строительные материалы и изделия, 2018, т. 1, № 3, с. 33 – 42.
9. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Evtushenko E.I. Nano-modified polymer solution for additive technologies. International Journal of Pharmacy & Technology, 2016, v. 8, no. 4, pp. 24930 – 24937.
10. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Vladykin V.N. From nano-scale to macrostructure in composite for additive technologies. Advances in Engineering Research, v. 133. Actual Issues of Mechanical Engineering (AIME 2017), pp. 614-619.

11. Строительные смеси для 3D принтера [Электронный ресурс]. URL: <http://specavia.pro/catalog/stroitelnye-smesi-dlja-3d-printera/>.
12. Некоторые аспекты печати на строительных 3D принтерах серии S [Электронный ресурс]. URL: <http://specavia.pro/articles/2238/>.
13. АПИС-КОР презентация [Электронный ресурс]. URL: [http://apis-cor.com/files/ApisCor\\_presentation.pdf](http://apis-cor.com/files/ApisCor_presentation.pdf).
14. АПИС-КОР технические решения [Электронный ресурс]. URL: [http://apis-cor.com/files/ApisCor\\_TechnicalSolutions\\_RU.pdf](http://apis-cor.com/files/ApisCor_TechnicalSolutions_RU.pdf).
15. Ohama Y. Handbook of polymer-modified concrete and mortars. Noyes Publications, 1995, 236 p.
16. Попов К.Н. Полимерные и полимерцементные бетоны, растворы и мастики. М.: Высш. Школа, 1987, 72 с.
17. Полуэктова В.А., Слюсарь А.А., Шаповалов Н.А. Суперпластификатор на основе флороглиуцинофурфурольных олигомеров для водных минеральных суспензий. Белгород: изд-во БГТУ, 2012, 108 с.
18. Модифицированный полимерцементный композиционный материал для 3D печати. Патент РФ № 2661970, заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. Заявка № 2017127327. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Черников Р.О., Евтущенко Е.И. 2018.
19. Рекомендации по физико-химическому контролю состава и качества суперпластификатора С-3. М.: НИИЖБ, 1984.
20. Рамачандран В.С., Фельдман Р.Ф., Коллепарди М. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1988, 575 с.
21. Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А., Пономарев Ф.Ю., Черников Р.О. Быстросхватывающийся модифицированный полимерцементный раствор для аддитивных технологий. Свидетельство ноу-хау № 20160014. Зарегистрировано 10.06.2016. Правообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова.
6. Lloret E., Shahabb A.R., Linus M., et al. Complex concrete structures Merging existing casting techniques with digital fabrication. Computer-Aided Design, 2015, vol. 60, pp. 40 – 49.
7. Lim S., Buswell RA., Le T.T., et al. Developments in construction-scale additive manufacturing processes. Automation in Construction, 2012, no. 21 (1), pp. 262 – 268.
8. Roussel N. A thixotropy model for fresh fluid concretes: theory, validation and applications. Cement and Concrete Research, 2006, vol. 36, no. 10, pp. 1797 – 1806.
9. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Evtushenko E.I. Nano-modified polymer solution for additive technologies. International Journal of Pharmacy & Technology, 2016, vol. 8, no. 4, pp. 24930 – 24937.
10. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Vladykin V.N. From nano-scale to macrostructure in composite for additive technologies. Advances in Engineering Research, vol. 133. Actual Issues of Mechanical Engineering (AIME 2017), pp. 614 – 619.
11. Can Touch. *Stroitel'nye smesi dlya 3D printera* [Construction mixes for the 3D printer]. URL: <http://specavia.pro/catalog/stroitelnye-smesi-dlja-3d-printera/>.
12. Idea-Z. *Nekotorye aspekty pechati na stroitel'nyh 3D printerah serii S* [Some Aspects of Printing on Building S Series 3D Printers]. URL: <http://specavia.pro/articles/2238/>.
13. APIS-KOR Technical Report. URL: [http://apis-cor.com/files/ApisCor\\_presentation.pdf](http://apis-cor.com/files/ApisCor_presentation.pdf).
14. APIS-KOR *tekhnicheskie resheniya* [APIS-KOR technical solutions]. URL: [http://apis-cor.com/files/ApisCor\\_TechnicalSolutions\\_RU.pdf](http://apis-cor.com/files/ApisCor_TechnicalSolutions_RU.pdf).
15. Ohama Y. Handbook of polymer-modified concrete and mortars. Noyes Publications, 1995, 236 p.
16. Попов К.Н. *Polimernyye i polimertsementnyie betony, rastvory i mastiki* [Polymeric and polymer-cement concretes, mortars and mastics]. Moscow, Vyssh. Shkola Publ., 1987, 72 p.
17. Poluektova V.A., Slyusar A.A., Shapovalov N.A. *Superplastifikator na osnove floriglyutsinfurfuruloynykh oligomerov dlya vodnykh mineralnykh suspenziy* [Superplasticizer based on phloroglucinefurfural oligomers for water mineral dispersions]. Belgorod, BGTU Publ., 2012, 108 p.
18. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Chernikov R.O., Evtushenko E.I. *Modifitsirovannyj polimertsementnyj kompozitsionnyj material dlya 3D pechati* [Модифицированный полимерцементный композиционный материал для 3D печати]. Patent RU 2661970, 2018.
19. *Rekomendatsii po fiziko-himicheskomu kontrolyu sostava i kachestva superplastifikatora S-3* [Recommendations for the physico-chemical control of the composition and quality of superplasticizer C-3]. Moscow, NIIZHB Publ., 1984.



20. Ramachandran B.C., Feldman R.F., Kollepari M. *Dobavki v beton* [Concrete additives]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1988, 575 p.
21. Shapovalov N.A., Poluektova V.A., Ponomarev F.Yu., Chernikov R.O. *Vystroskhvatyvayushchejsya modifitsirovannyj polimercementnyj rastvor dlya additivnyh tekhnologij* [Fast setting modified polymer cement solution for additive technologies]. Know-how no. 20160014, 2016.

*Статья поступила в редакцию — 16.09.2019 г.  
после доработки — 7.10.2019 г.  
принята к публикации — 8.10.2019 г.*

*Полуэктова Валентина Анатольевна — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, Белгород, ул. Костюкова, 46), кандидат технических наук, доцент, специалист в области химического модифицирования высококонцентрированным минеральных и полимерминеральных дисперсий. E-mail: val.po@bk.ru.*

---

## **Design of component composition of “ink” based on cement for construction 3D printer**

**V. A. Poluektova**

Physicotechnological properties of the mixture, the so-called “ink”, for a 3D construction printer are formulated. It is shown, that the structure must have unique rheological characteristics, regulated time of setting, good adhesion and early strength. It is defined that such material with the required properties can be received on the one hand by creation of composite material on the basis of two active agents: mineral binding and polymeric binding, and on the other hand – by surface modifying of superplasticizer particles. Influence patterns of organic components (polymeric binding and superplasticizer) on cement matrix are received. The mobility of the mixture, setting time, strength characteristics and the microstructure of the polymer-cement composite are investigated. The patented composite material has been developed for innovative branch of construction on the basis of two active components – Portland cement and polyvinyl acetate dispersion. Due to phase boundary modifying of the colloid system the proposed composite possesses necessary plastic strength, high rate of setting, high early strength, crack resistance and some other properties necessary for three-dimensional printing of large-sized products and constructions without timbering.

**Keywords:** composite material, polymercement solution, quick-hardening solution, “ink” for the 3D printer, phloroglucinefurfural superplasticizer, polyvinyl acetate dispersion.

---

*Poluektova Valentina — Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46 Kostyukova street, Belgorod, 308012, Russian Federation), PhD (Eng), assistant professor, specialist in the sphere of chemical modification of highly-concentrated mineral and polymineral dispersions. E-mail: val.po@bk.ru.*