

# UPGRADE ДОБАВОК: ЧЕМ МОЖЕТ ПОМОЧЬ ХИМИЯ?

А.И. ВОВК, доктор техн. наук, директор научно-технического центра (НТЦ) ОАО «Полипласт»

**Автор статьи утверждает, что за счет принципа взаимосвязи «структура – свойства», изменения химического строения добавок можно влиять на скорость и значения их адсорбции, селективность воздействия на клинкерные минералы, на растворимость добавок и т.д. Иными словами, за счет изменения химического состава поверхностно-активных веществ можно в заметных масштабах изменять и эффективность добавок. В качестве конкретных примеров рассмотрен ряд добавок, усовершенствованных компанией «Полипласт».**



Современную технологию бетона уже невозможно представить без применения химических добавок, особенно это относится к таким концепциям (материалам), как НРС (бетоны с высокими эксплуатационными свойствами), SCC (самоуплотняющиеся бетоны), RPC (бетоны из реакционно-способных порошков) и др. [1]. Во всех случаях (не только в вышеперечисленных) основой, главным действующим компонентом добавок являются органические вещества полимерной природы. С точки зрения химии все эти органические компоненты являются ПАВ (поверхностно-активными веществами),

которые могут проявлять свою активность на границе раздела жидкость/газ (воздухововлекающие добавки), на границе раздела жидкость/твердое тело (диспергирующие – пластифицирующие добавки) или на обеих границах одновременно.

Термин upgrade, вошедший в обиход с развитием IT-технологий, означает «модернизация, совершенствование, улучшение, развитие». Так как можно достичь совершенствования существующих добавок, если все типы ПАВ хорошо и давно известны? Ведь последний скачок в качественном развитии произошел в уже далеких 1980-х годах, когда в практику были введены поликарбоксилатные суперпластификаторы [2].

Остается одно: тонкая настройка того, что называют коллоидно-химическими свойствами. Ведь эффективность любой химической добавки определяется механизмом ее взаимодействия с продуктами гидратации портландцемента (как находящимися в жидкой фазе – в поровой жидкости, так и выделившимися в виде твердой фазы новообразованиями). Исходя из общего принципа взаимосвязи «структура-свойства», можно полагать, что за счет изменения химического строения добавок мы сможем влиять на скорость и значения их равновесной адсорбции, на конкурентоспособность в процессе адсорбции и селективность воздействия на клинкерные минералы (не секрет, что существуют вещества, селективно растворяющие силикатные или алюминатные фазы), на способность к хелатированию катионов, на растворимость добавок (или их Са-солей) в поровой жидкости и т.д.

Иными словами, за счет изменения химического строения ПАВ можно в заметных масштабах изменять и эффективность добавок. Классические примеры: изменение частоты прививки боковых цепей в поликарбоксилатах (при прочих равных условиях) определяет их адсорбцию и предпочтительность использования в сборном или товарном бетоне. Использование синтетических сульфонатных ПАВ вместо традиционных солей карбоновых кислот (например, производных абиетиновой

кислоты: Винсол, СНВ) позволяет в несколько раз снизить дозировку добавки при обеспечении аналогичных или лучших характеристик микроструктуры вовлеченного воздуха [3].

В качестве конкретных примеров можно рассмотреть ряд добавок, усовершенствованных недавно компанией «Полипласт».

Динамикс ПК – добавка, формально известная с 2008 г., однако ввиду возросшего в последние годы интереса к добавкам на поликарбоксилатной основе и появления на рынке высокоэффективных аналогов иностранных компаний, потребовавшая усиления технических эффектов. На данном этапе развития считается установленным (см., например [4-5]), что именно молекулярная структура поликарбоксилатов (в первую очередь плотность анионного заряда макромолекулы, частота и упорядоченность прививки боковых цепей и их длина) определяют не только начальную пластификацию бетонной смеси и сохраняемость подвижности, но и устойчивость технического эффекта вне зависимости от состава цемента и свойств заполнителей (например, содержания и типа глины). Иное дело, что пока не существует решения а priori, и даже направленно модифицированные поликарбоксилатные полимеры должны выбираться в соответствии с применяемыми материалами. Проведенный нами целенаправленный отбор позволил определить ряд поликарбоксилатов, малочувствительных к изменениям свойств материалов на бетонных заводах, характеризующихся низкими рабочими дозировками и обеспечивающих длительную сохраняемость подвижности товарных бетонов и высокие прочностные характеристики. Такой усовершенствованный состав Динамикс ПК оказался вполне конкурентоспособным с аналогичными добавками известных западных компаний, что позволило нам успешно внедрить его на многих крупных предприятиях строительной области. Среди них можно отметить московские компании «СК Стройбетон», «Стройпаритет», «Стройнеруд», «РенСтройдеталь», работающие в ЮФО «Дорожную строительную компанию», «Версаль», «Тоннельдорстрой» и др. Проведенная специалистами НИЦ «Тоннели и метрополитены» проверка в полевых условиях подтвердила высокую техническую эффективность усовершенствованного состава добавки, что послужило основанием для включения ее в «Регламенты». В результате Динамикс ПК широко использовался при строительстве тоннелей и дорожной инфраструктуры к зимним Олимпийским играм в Сочи. Несмотря на используемые в ряде составов высокие расходы цемента (до 470-480 кг/м<sup>3</sup>) и высокие региональные летние температуры добавка в дозировке 0,6-0,8% по товарному продукту стабильно обеспечивала сохраняемость подвижности 3 часа и более.

Имеется также практический опыт применения Динамикс ПК при устройстве бетонных покрытий дорог с использованием бетоноукладчиков фирмы GOMACO и TEREX (как правило, использовался бетон В30 П1 F200 W8 с требованиями по сохраняемости от 2 до 3 часов).

Высокая водоредуцирующая способность поликарбоксилатов в составе Динамикс ПК позволяет получать требуемые классы по прочности при достаточно низких расходах цемента: 310-320 кг/м<sup>3</sup> для В25 П4, 350-360 кг/м<sup>3</sup> для В30 П4, 380-390 кг/м<sup>3</sup> для В35 П4 и т.д.

Полипласт П-1 появился в товарной линейке компании еще раньше. Созданная на основе ЛСТ эта добавка изначально позиционировалась как недорогая пластифицирующая добавка для бетонов низких и средних классов по прочности. Практика показала, что эффективность добавки слабо зависит от состава и качества применяемых материалов; ее можно было использовать в бетонных смесях и на ПГС, и на запыленных заполнителях, и с мелкими песками. Рекомендованная дозировка (1-1,2% по товарному веществу) при невысокой стоимости казалась вполне приемлемой для потребителей.

Однако по мере усиления конкуренции среди подобных добавок стало желательным усиление эффективности «старого» состава Полипласт П-1. Каким образом можно добиться желаемого результата? Смешением с поликарбоксилатами? Да, эти компоненты легко совместимы и в целом не антагонистичны, что было показано еще в 1997 г. [6]. Однако рабочие дозировки лигносульфонатов и поликарбоксилатов сопоставимы, а по своим коллоидно-химическим характеристикам первоначально предпочтительно адсорбироваться будут именно ЛСТ [7]. Поэтому для таких комплексов можно ожидать разве некоторого улучшения прочностных характеристик, но никак не снижения оптимальных дозировок. Да и стоимость таких добавок существенно возрастает.

Для решения проблемы мы воспользовались подходом, примененным ранее при разработке нового поколения высокоэффективных противоморозных добавок [8]. Введение в состав пластификатора незначительных количеств «усилителя» позволило снизить рабочие дозировки Полипласт П-1 до 0,8-0,9% по товарному веществу без потери эффективности по пластификации и без снижения прочностных характеристик. В прошлый сезон усовершенствованная добавка широко использовалась на многих известных предприятиях («Евробетон», «Элгид Бетон», «Атлант», «Партнер», «Регионтехстрой» и др.), причем с использованием пластификатора выпускали бетоны класса прочности до В30 включительно при весьма невысоких расходах цемента.

Но не всегда развитие может быть сведено к усилению существующего «старого» состава, иногда совершенствование требует принципиальной замены основного действующего компонента. К примеру, в товарной линейке компании «Полипласт» существовала добавка для экструзионной технологии (для линий безопалубочного формования) Полипласт БФ, механизм действия которой основан на так называемом «эффекте подшипников». Казалось бы, тот же механизм используется и при вибропрессовании, однако эффективность добавки в данной технологии оказалась недостаточно высокой. Обеспечение эффективного уплотнения требовало применения ПАВ с иными характери-

Таблица 1. Некоторые характеристики цементно-песчаных растворов с Линамикс Р

Цемент	Расход	Дозировка, % по товарному	В/Ц	Пк, см		Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность на сжатие, МПа	
				начальное	3 час.		7 сут.	28 сут.
Хайдельберг ЦЕМ II /А-III 42,5Н	330	0,4	0,83	10,7	10,5	1850	7,8	10,5
Мордовский ПЦ 500 Д0 Н	330	0,4	0,83	10,4	9,4	1835	6,7	9,8
Новороссийский ПЦ 500 Д0	330	0,4	0,83	12,3	10,4	1860	7,4	10,6
Вольский ПЦ 500 Д0 Н	330	0,4	0,83	12,4	12,0	1840		
	420	0,7	0,47	12,1	11,7	1850	16,4	23,5
	500	0,7	0,39	12,3	11,6	1820	17,3	25,1
Новороссийский ПЦ 500 Д0	330	0,4	1,035*	8,9	8,7	1795	5,0	7,5
Вольский ПЦ 500 Д0 Н	330	0,4	1,035*	10,0	9,1	1850	5,3	7,8

\* использован мелкий песок (Мкр 1,0)

Таблица 2. Влияние мембранного покрытия «Эгида» на прочность бетона

№	обработка	~20°С, φ=60%				1-е сутки ~50°С, далее ~20°С, φ=60%			
		1 сут.		28 сут.		1 сут.		28 сут.	
		Вес кубика	Прочность, МПа	Вес кубика	Прочность, МПа	Вес кубика	Прочность, МПа	Вес кубика	Прочность, МПа
1	без обработки	2330	13,4	2305	38,5	2335	19,9	2305	36,3
2	«Эгида»	2375	14,0	2305	39,0	2350	21,9	2340	39,3

ками вовлекаемого воздуха, соответственно, понадобилась замена воздухововлекающего компонента на соединение с иной структурой.

Разработанная добавка Вибропласт успешно прошла опытно-промышленные испытания на предприятиях Ленинградской, Воронежской, Краснодарской, Красноярской, Свердловской и Тульской областей при изготовлении широкой номенклатуры изделий (однослойной и двухслойной тротуарной плитки, бордюрных камней, пустотных стеновых блоков, колодезных колец). Промышленные формовки показали, что добавка:

- повышает плотность и однородность структуры отформованных изделий, прочность готовой продукции;
- повышает удобоукладываемость бетонной смеси;
- снижает налипание бетона на штамп;
- улучшает внешний вид изделий (качество лицевой поверхности);
- предотвращает растрескивание изделий под действием вибрации (что особенно заметно на тонкостенных изделиях).

По аналогичному пути (новая добавка взамен существующей) создавалась и добавка для строительных растворов. Формально ГОСТ 24211-2008 ставит знак равенства между добавками для бетонов и растворов, но на деле, например, эффективные в бетонных смесях суперпластификаторы, как правило, не способны обеспечить весь комплекс требований практики (воздухововлечение, сохраняемость, нерасслаиваемость и т.д.). Поэтому в товарной линейке всех серьезных компаний присутствуют специализированные добавки для растворов.

Разработанная для кладочных и штукатурных растворов добавка Полипласт Р имеет многолетний опыт успешного применения. Помимо перечисленных выше стандартных характеристик (высокого и стабильного воздухововлечения, обеспечения нерасслаиваемости (отсутствия водоотделения) и требуемой прочности)

Полипласт Р обеспечивает также неплохую сохраняемость подвижности растворов смесей (до 6-8 час. в нормальных условиях).

Однако такой показатель не всегда удовлетворяет реальные запросы производства, особенно при хранении незащищенного раствора в условиях жаркой и сухой погоды, при воздействии ветра, прямых солнечных лучей и т.д. Приходится слышать самые различные пожелания по сохраняемости удобоукладываемости: сутки при «нормальных условиях», часов 12 «вне зависимости от погоды» и т.д.

Понятно, что прямой метод повышения сохраняемости подвижности – это добавление замедлителя схватывания, но какого? и сколько?! Специалистам хорошо известно, что не все традиционные замедлители оказываются эффективными для всей гаммы российских цементов. Да и повышенные дозировки многих замедлителей могут не только «съесть» раннюю прочность раствора, но и инициировать сильное водоотделение, особенно при использовании цементов с минеральными добавками или пластифицированных цементов.

Исследовав замедлители разного механизма действия на основании оценки их влияния на реологические характеристики (подвижность, связность) растворов, кинетику структурообразования и твердения, мы предложили новую добавку для кладочных и штукатурных растворов с повышенной сохраняемостью под названием Линамикс Р. Проведенные в лаборатории НТЦ испытания показали, что добавка малочувствительна к химико-минералогическому составу цементов и эффективно работает при различных расходах цемента и исходной подвижности раствора (табл. 1).

При умеренных дозировках добавки (0,4% по товарному продукту) для растворов на изученных материалах изменение погружения конуса за 3 часа составило от 2 до 19 мм максимум, т.е. составы, по существу, продолжали оставаться

в той же категории по подвижности. При увеличении дозировки до 0,9% сохраняемость существенно повышается, при отсутствии испарения или отвода жидкой фазы через пористое основание растворы даже через 24 часа сохраняют приемлемую удобоукладываемость (~8 см). Важно подчеркнуть, что в случае нанесения раствора с Линамикс Р на впитывающее влагу основание (бетон, кирпич и т.д.) даже при использовании высоких дозировок добавки на следующий день достигается способность воспринимать внешнюю нагрузку.

Существует, однако, еще одна проблема, которую химические добавки (в традиционном смысле этого термина) не могут полностью устранить. Речь идет о трещинообразовании и в первую очередь о трещинах вследствие пластической усадки.

Стремление к интенсификации производственных процессов (характерное как для производства ЖБИ на заводах, так и для монолитного строительства) диктует необходимость сокращения сроков выдерживания бетона в опалубке.

Однако согласно EN 206-1 даже в самых благоприятных условиях (т.е. при использовании активных цементов, составов бетона с низкими В/Ц, при отсутствии воздействия солнечной радиации и высокой влажности) сроки твердения в опалубке должны составлять не менее 1 сут. В неблагоприятных условиях рекомендуемый срок минимального выдерживания возрастает вплоть до 10 сут. Технической подоплекой данного требования является обеспечение нормальных условий гидратации цемента и формирования микроструктуры за счет исключения влагопотерь. При этом в ряде случаев, например, при бетонировании дорожных покрытий, устройстве промышленных полов, в принципе неизбежна значительная открытая поверхность.

Для борьбы с потерей влаги из тела бетона и связанными с этим процессом отрицательными последствиями (потеря прочности, трещины вследствие пластической усадки и т.д.) известны 2 классических способа: увлажнение поверхности (периодическое распыление воды, укрывание мокрыми опилками и т.д.) и использование мембранных покрытий (пленкообразующих составов). Традиционно считают, что для бетонов с низкими В/Ц «влажное твердение» является предпочтительным, однако этот метод требует аккуратного и неоднократного полива, тогда как нанесение мембранных покрытий является одноразовой процедурой. Иными словами, использование мембранных покрытий является более технологичным приемом.

Наиболее распространенными среди мембранных покрытий являются составы на основе парафиновых эмульсий, предлагаемые на российском рынке многими известными иностранными компаниями (БАСФ, «Зика», «Мапей» и др.). В процессе разработки собственных мембранных покрытий специалисты компании показали, что варьируя состав продукта, можно целенаправленно и в значительной мере изменять и технические свойства покрытия. Сейчас компания «Полипласт» под маркой «Эгида» предлагает 2

типа пленкообразующих составов: тип 1 с высокой эффективностью по защите от влагопотерь (испарения воды из бетона) и невысокой гидрофобизацией поверхности; тип 2 с умеренной эффективностью по влагопотерям и высокой гидрофобизирующей способностью.

«Умеренная» эффективность типа 2 на самом деле полностью соответствует упомянутым выше образцам иностранных компаний, тогда как тип 1 превосходит их в несколько раз (при одинаковом расходе). Соответственно, при использовании «Эгиды» типа 1 наблюдается рост прочности бетона (табл. 2), хотя основной целью ее применения мы считаем именно предотвращение трещинообразования в результате пластической усадки. Применение «Эгиды» типа 2 целесообразно в тех случаях, когда необходимо избежать размыва свежее залитого бетона (свежеотформованных изделий) под влиянием осадков и предотвратить попадание агрессивных жидкостей из внешней среды в тело бетона.

Одной из рациональных областей применения пленкообразующих составов является бетонирование дорожных покрытий. Состав «Эгида» тип 1 был использован предприятием Спецстроя России при бетонировании взлетной полосы аэродрома в Астраханской области. Несмотря на неблагоприятные погодные условия (солнце, +40°C, сильный ветер) одноразовое нанесение мембранного покрытия позволило в течение суток устранить высыхание бетона и полностью избежать образования трещин.

#### Библиографический список

1. Collepardi M. *The New Concrete*. Publ. by Grafiche Tintoretto. Italy, 2006, 421 p.
2. Spiratos N., Pagü M., Mailvaganam N.P. et al. *Superplasticizers for Concrete. Fundamental, Technology and Practice*. Marquis. 2006, 322 p.
3. Eickschen E., Möller Ch.. *Interactions of air-entraining agents and plasticizers in concrete*. *Concrete Technical Reports*. 2010-2012, pp. 41-58.
4. Eusebio A., Casali M. Goisis et al. *Effects of superplasticizer structure on performance of Portland-based cements*. *Tenth International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete*. Prague, 2012. *Proceedings*, SP-288.26, pp. 381-396.
5. Liu Z., Wang D., Zhang L., Shi L. *Influence of molecular structure optimization of polycarboxylate superplasticizer on slurry dispersion and early mortar strength*. *Tenth International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete*. Prague, 2012. *Suppl. Vol.* pp. 368-376.
6. L. Coppola E. Erali, Troli R., Collepardi M. *Blending of acrylic superplasticizer with naphthalene, melamine and lignosulfonate-based polymers*. *Proceedings of Fifth International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete*. Rome, Italy, 1997. SP 173-11, pp.203-224.
7. Вовк А.И. *Адсорбция суперпластификаторов на продуктах гидратации минералов портландцементного клинкера. Закономерности процесса и строение адсорбционных слоев*. *Коллоидный журнал*. 2000, т. 62, № 2, с. 161-169.
8. Вовк А.И. *Иновационные решения для комплексных противоморозных добавок на различных основах*. *Доклад на конференции ICCX, 2012*.