

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫЕ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРЫ ПРОИЗВОДСТВА ООО «НПП «МАКРОМЕР» ДЛЯ БЕТОНА, ГИПСА И СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ



В.Н. ТАРАСОВ, канд. хим. наук, завлабораторией ПАВ, В.С. ЛЕБЕДЕВ, канд. хим. наук, директор НТЦ, ООО «НПП «Макромер»

В статье рассмотрены особенности механизма действия поликарбоксилатных суперпластификаторов (ПКС) на свойства бетона в сравнении с традиционными пластифицирующими добавками на основе сульфированных нафталинформальдегидных или меламинаформальдегидных полимеров. Проведен анализ динамики и структуры импорта ПКС в Россию. Рассмотрены ассортимент, физико-химические свойства отечественных ПКС производства ООО «НПП «Макромер» и результаты сравнительных испытаний с пластификаторами ведущих зарубежных стран.

По строению полимер поликарбоксилатного суперпластификатора имеет гребенчатую структуру и состоит из основной цепи – поликарбоксильной кислоты и боковых алкиленоксидных ответвлений различной молекулярной массы. Такая структура пластификаторов обеспечивает частицам цемента электростатическое и стерическое (пространственное) отталкивание (рис. 1). По некоторым оценкам, силы взаимного отталкивания частиц цемента при введении ПКС почти вдвое больше, чем у суперпластификаторов на основе меламинаформальдегидных или нафталинформальдегидных поликонденсатов, и почти втрое больше, чем у суперпластификаторов на основе лигносульфонатов. В результате при минимальных дозировках ПКС обеспечивается высокая разжижающая способность, нерасслаиваемость бетонных смесей и их высокие эксплуатационные характеристики.

В настоящее время на российском рынке преимущественно используются суперпластификаторы на основе сульфированных меламинаформальдегидных или нафта-

линформальдегидных полимеров отечественного производства (суперпластификаторы С-3 и др.).

Вышеуказанные пластифицирующие добавки не отвечают современным требованиям по экологической безопасности. Они опасны и высокотоксичны при воздействии на организм человека и окружающую среду, а также могут снижать долговечность строительных конструкций. Так, суперпластификаторы С-3 содержат опасные в биологическом отношении формальдегид и производные нафталина, а их применение и производство увеличивают степень загрязнения окружающей среды. Существенным недостатком добавки С-3 является также содержание в ней 6-10% сульфата натрия Na_2SO_4 – активного реагента, являющегося причиной появления стойких высолов на поверхности бетона и строительных, бетонных изделий, что даже при малых концентрациях может способствовать возникновению сульфатной коррозии бетона.

Применение поликарбоксилатных суперпластификаторов вместо традиционных пластифицирующих добавок (производные нафталина, лигнина и меламина) позволяет при более низких нормах расхода (в 3-4 раза) существенно увеличить время подвижности и удобоукладываемость бетонных смесей, что значительно упрощает технологию бетонирования и ведет к экономии временных и энергетических ресурсов.

При использовании поликарбоксилатных суперпластификаторов достигается до 30% снижение водопотребности при затворении вяжущего вещества, а также до 20% сокращение расхода цемента при изготовлении бетона.

В отличие от традиционно используемых нафталинформальдегидных пластификаторов ПКС экологически безопасны, обладают антикоррозионными свойствами, введение их в бетоны позволяет значительно увеличить долговечность возводимых объектов, а также существенно снизить расходы на их эксплуатацию.

Использование ПКС позволяет получать самоуплотняющиеся бетоны и бетоны с низкой усадочной деформацией и ползучестью под нагрузкой, которые необходимы для монолитного строительства, возведения мостов, эстакад и специальных объектов (гидросооружения, сейсмостойкие объекты, железнодорожные шпалы и т.д.).

Так, например, самоуплотняющийся бетон на основе ПКС использовался при сооружении самого длинного

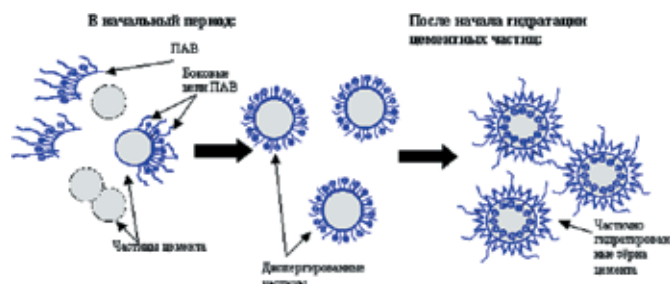


Рис. 1. Отрицательно заряженная основная цепь поликарбоксилатных суперпластификаторов адсорбируется на положительно заряженных частицах цемента. Частицы цемента диспергируются благодаря совокупности действия электростатического и стерического (пространственного) отталкивания

большепролетного моста в мире Акаши Кайкё протяженностью 3911 м.

Перспективным является использование ПКС для производства сборного железобетона, устройства монолитных высокопрочных бесшовных полов, торкрет-бетонирования, реставрации и усиления конструкций. Использование этого материала позволяет отказаться от виброуплотнения, что, в свою очередь, уменьшает энергозатраты и экономит время, при этом улучшаются санитарно-гигиенические условия труда работающих. В Японии в 1998 г. при возведении стен крупного водохранилища, благодаря самоуплотняющемуся бетону удалось сократить сроки строительства с 22 запланированных месяцев до 18, при этом число рабочих уменьшилось со 150 до 50 человек.

В Китае за 10 лет с начала применения поликарбоксилатов произошло стремительное развитие рынка этих продуктов. Сейчас в этой стране работают около 500 компаний, которые производят только для внутреннего потребления более миллиона тонн поликарбоксилатов. На сегодняшний день это крупнейший рынок поликарбоксилатов в мире.

Таким образом, поликарбоксилатные суперпластификаторы имеют большое значение как с точки зрения повышения качества бетонных смесей, так и с точки зрения экономии ресурсов.

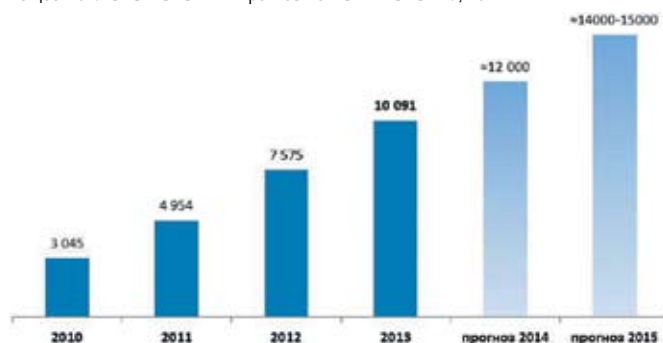
Использование ПКС позволяет целенаправленно регулировать процессы структурообразования и создавать высококачественные композиционные материалы различного назначения, обеспечивая повышение технологических показателей бетонных смесей и улучшение строительно-технических свойств готовых изделий.

В настоящее время в производстве отечественных высококачественных бетонов активно применяют поликарбоксилатные суперпластификаторы ведущих зарубежных производителей.

Иностранные производители, такие как BASF (Германия), Sika (Швейцария) импортируют в Россию широкий ассортимент суперпластификаторов на основе эфиров поликарбоксилатов, обеспечивающих повышение подвижности бетонной смеси с марки П1 до П5 с водоредуцирующим эффектом до 30% по ГОСТ 30459.

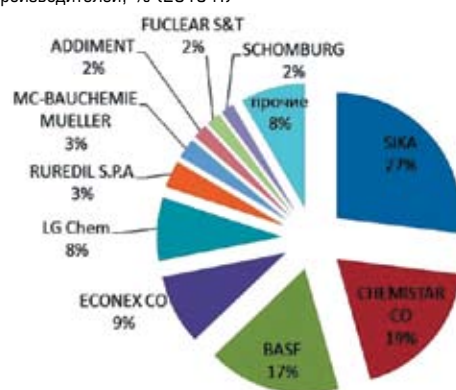
В 2013 г., по данным ГТС РФ, объем импорта поликарбоксилатных суперпластификаторов в натуральных показателях увеличился с 7575 т в 2012 г. до 10091 т в пересчете на 100% сухого вещества (см. диаграмму 1). Темп прироста импорта составил 33%. Таким образом, наблюдается стремительное развитие российского рынка ПКС с темпами прироста: 2011/2010 – 63%, 2012/2011 – 53%, 2013/2012 – 33%. Восстановление строительной отрасли после экономического кризиса, увеличение объема строительства зданий стало основными факторами

Диаграмма 1. Динамика российского импорта ПКС в пересчете на 100% сухого вещества (2010-2013 гг. и прогноз по 2014-2015 гг.), тонн



Источник: ГТС РФ

Диаграмма 2. Структура импорта ПКС (в пересчете на 100% сухого вещества) в разрезе производителей, % (2013 г.)



Источник: ГТС РФ

роста рынка химических добавок для бетона. Кроме того, существенный вклад внесло строительство спортивных объектов в Сочи, крупных строительных объектов транспортной инфраструктуры Владивостока и металлургических комплексов на Урале.

В 2014 г. объем российского рынка ПКС с учетом прогнозируемого среднего темпа роста (20%) может составить около 12000 т в пересчете на 100% сухого вещества, а в 2015 г. – порядка 14000-15000 т. Существенное влияние на увеличение объема потребления добавок для бетона может оказать строительство объектов к чемпионату мира по футболу – 2018 г.

На диаграмме 2 показана динамика импорта ПКС в товарной форме. Лидирующие позиции по импорту ПКС в Россию занимают Sika (Швейцария) – 27%, Chemistar Co (Южная Корея) – 19%, BASF (Германия) – 19%. Следует

Таблица 1. Ассортимент поликарбоксилатных суперпластификаторов компании «Макромер»

Наименование показателя	Макромер П-11	Макромер П-13	Макромер П-15	Макромер П-16	Макромер П-17
Внешний вид	Жидкость – от бесцветной до желтого цвета без механических примесей				
Плотность при 25°С, г/см ³	1,07±0,01	1,092±0,003	1,110±0,006	1,110±0,005	1,110±0,005
Показатель активности ионов водорода, ед. рН, в пределах	6-8	6-8	6-8	6,5-8	6,5-8
Содержание сухих веществ, %	25	30	40	40	40
Вязкость динамическая при 25°С, МПа·с, в пределах	20-40	30-90	110-250	140-280	130-250

Таблица 2. Результаты сравнительных испытаний суперпластификаторов

№	Наименование суперпластификатора (СП)	Концентрация СП, %	Расход СП по сух, %	Растекаемость на мини-конусе, мм					Прочность на сжатие, МПа			
				0 ч	1 ч	2 ч	3 ч	4 ч	1 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.
1	Без добавки	-	-	Не течет					14,5	38,5	55,0	56,0
2	Глениум 51	35	0,18	185	175	175	165	145	15,0	42,0	44,0	46,0
3	Фох 8-Н	40	0,18	195	165	160	135	110	17,5	51,5	55,5	55,5
4	Melflux1641	Сух.	0,18	140	165	165	135	-	18,5	40,0	48,5	44,0
5	Макромер П-11	25	0,18	190	160	160	135	100	14,5	40,5	61,5	60,5
6	Макромер П-13	30	0,18	185	165	165	170	170	9,5	39,0	57,0	58,5
7	Макромер П-15	40	0,18	190	195	200	185	165	23,0	49,0	59,5	67,0
8	Sika ViscoCrete 225	Сух.	0,18	170	160	100	-	-	22,0	51,0	61,5	67,5
9	HS-1	45	0,18	110	175	170	170	165	13,5	48,0	53,0	48,5

отметить, что существенный вклад в долю импорта ПКС вносят несколько фирм из Южной Кореи: Chemistar Co; Econex Co; Lg Chem.

Компанией «Макромер» разработан ассортимент первых отечественных высокоэффективных поликарбоксилатных суперпластификаторов нового поколения, не уступающих конкурентным импортным продуктам. Технология получения и состав суперпластификаторов защищены патентом РФ [2]. В зависимости от условий синтеза были получены поликарбоксилаты различного строения и состава основной и боковых полиэфирных цепей. Это позволило создать материалы с разным соотношением стерического фактора и плотности анионного заряда в макромолекуле с учетом состава вяжущего материала.

Структуры полимеров суперпластификаторов серии «Макромер» различаются по длине и составу основной цепи, длине и количеству боковых цепей и плотности анионного заряда. Суперпластификаторы марок Макромер П-11, Макромер П-13 синтезированы с применением методов, которые обеспечивают градиентную структуру, т.е. имеют плавное изменение содержания того или иного мономерного звена по основной цепи макромолекулы. В ряду поликарбоксилатных суперпластификаторов Макромер П-11, Макромер П-13, Макромер П-17, Макромер П-16 и Макромер П-15 стерический эффект увеличивается. Увеличение стерического эффекта позволяет уменьшить влияние поликарбоксилатов на гидратацию зерен цемента.

В лаборатории НПП «Макромер» были проведены сравнительные испытания ПКС, наиболее известных на территории РФ. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 30459-2008 на водоцементных пастах. Для приготовления образцов использован цемент типа ЦЕМ-I класса прочности 42,5 Н производства ЗАО «Белгородский цемент». Прочностные характеристики определялись на образцах-кубиках размерами 5х5х5 см, приготовленных из цементного теста при В/Ц=0,3. Реологические свойства цементных растворов исследовались в соответствии с методикой ВНИИЖБ на лабораторном мини-конусе (D=41 мм, d=21 мм, H=60 мм). Были испытаны следующие суперпластификаторы: Макромер П-11; Макромер П-13; Макромер П-15 (ООО «НПП Макромер» Россия); Глениум 51 (BASF, Германия); FOX 8-Н (Китай); Melflux 1641 (SKW

Polymers, Германия); Sika ViscoCrete 225 (Sika, Швейцария); HS-1 (Япония).

Как видно из табл. 2, ПКС марок «Макромер» имеют высокие показатели по реологии и прочности, не уступающие, а в ряде случаев превосходящие импортные образцы.

Результаты лабораторных и промышленных испытаний, проведенные рядом сторонних предприятий, в том числе и ведущих зарубежных фирм, таких как, например, MC-Bauchemie (Германия), также подтвердили высокую эффективность разработанных суперпластификаторов марки «Макромер».

Разработанные в НПП «Макромер» суперпластификаторы позволяют при низких дозировках (0,18-0,23% по массе цемента) увеличить степень подвижности бетонной смеси с П1 до П5 и до 30% снизить содержание воды и обеспечить на длительное время (до 3-х часов) прекрасную удобоукладываемость. Для сравнения: для достижения подобного эффекта по подвижности бетонной смеси суперпластификатор С-3 необходимо дозировать в количестве 0,7-1,5% по массе цемента, а период его действия ограничивается 1-2 часами.

Поликарбоксилатные суперпластификаторы Макромер П-11, П-13, П-15 П-16 и П-17 безвредны при использовании, не содержат хлоридов или других веществ, вызывающих коррозию арматуры, и могут использоваться безо всяких ограничений для изготовления железобетонных конструкций, в том числе и предварительно напряженных. В НТЦ компании продолжают работы по совершенствованию ПКС, расширению областей применения этих добавок. Введение ПКС марки «Макромер» в гипсовые суспензии обеспечивает высокую пластичность при низком водопотреблении и позволяет в промышленном масштабе получать высококачественные гипсовые строительные материалы. Уже сегодня компания «Макромер» может выпускать ПКС в объеме около 3000 тонн в год и планирует наращивать свою мощность.

Библиографический список

1. Yamada K., Takahashi T., Hanehara S., Matsuhisa M. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 2000, № 30.
2. Патент РФ 2469975 от 20.12.2012.