

Ф.І. Цюпко, М.М. Ларук, Й.Й. Ятчишин, З.М. Ільницький  
 Національний університет "Львівська політехніка",  
 кафедра аналітичної хімії

## ОДЕРЖАННЯ ПОЛІКАРБОКСИЛАТНИХ ГІПЕРПЛАСТИФІКАТОРІВ

© Цюпко Ф.І., Ларук М.М., Ятчишин Й.Й., Ільницький З.М., 2012

Синтезовано полікарбоксилатні полімери з доступної промислової сировини без використання органічних розчинників, які можуть застосовуватись як гіперпластифікатори для бетону.

**Ключові слова:** полікарбоксилатні полімери, пластифікатори для бетону.

Polycarboxylate polymers are synthesized from accessible industrial raw material without the use of organic solvents. They can be used as giperplasticizers for a concrete.

**Keywords:** polycarboxylate polymers, plasticizers for a concrete.

### Постановка проблеми

У будівельній галузі для зниження в'язкості цементних сумішей і легшого литва бетону широко застосовують суперпластифікатори, тим самим вилучаючи дорогу і складну стадію механічного віброущільнення. З їх використанням вдається значно зменшити (до 20%) кількість води, необхідної для приготування бетонних сумішей, які завдяки цьому мають високу механічну міцність після тверднення. Найефективнішими з них є полікарбоксилатні гіперпластифікатори, проте в Україні їх промислово не виробляють.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

Традиційні суперпластифікатори є продуктами конденсації солей нафталінсульфокислоти або меламінсульфонату з формальдегідом. Ці сполуки разом з модифікованим лігносульфонатом запроваджені в другій половині ХХ століття, і їх називають пластифікаторами 1-го і 2-го покоління. В останні роки створено новий клас суперпластифікаторів 3-го покоління на основі гідрофільних співполімерів солей (мет)акрилових кислот і ефірів (мет)акрилових кислот, які характеризуються значно нижчим дозуванням і мають ще вищий водоредукуючий ефект. Їх називають «полікарбоксилатними суперпластифікаторами», або «гіперпластифікаторами». Перший відомий з них отриманий співполімеризацією метакрилової кислоти з монометакрилатом метоксиполіетиленгліколю [1] (рис.1):

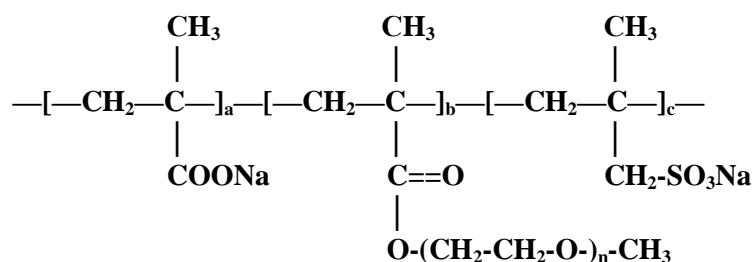


Рис. 1. Полікарбоксилатний суперпластифікатор ( $a : b = 6 : 1$ ,  $c = 0 - 5 \%$  мол.,  $n = 1 - 100$ )

Полікарбоксилатні суперпластифікатори ефективніше знижують в'язкість та зменшують кількість води, необхідної при замішуванні бетонних сумішей порівняно із суперпластифікаторами. Як пояснюють Хучикава і співавтори [2], довгі поліоксетиленові ланцюги в макромолекулі краще стабілізують і диспергують цементні частки у свіжій суміші за механізмом, названим "просторовим ефектом", який є значно ефективнішим порівняно з механізмом "електростатичного ефекту" попередніх класів суперпластифікаторів.

Проте застосування суперпластифікаторів третього покоління має свої недоліки. Під час перемішування полікарбоксилатні суперпластифікатори за рахунок своєї поверхневої активності, захоплюють до бетону бульбашки повітря, що знижує механічну міцність і густину бетону. Для того, щоб ліквідувати ці недоліки, використовують піногасники, але введення останніх в бетонну суміш є малоефективним процесом внаслідок їх можливого розшарування.

Іншим недоліком полікарбоксилатних суперпластифікаторів є зниження швидкості гідратації цементу, особливо, коли їх застосовують у високих дозах і при низьких температурах. Це обмежує їх застосування за рахунок повільного зростання механічної міцності в перші години гідратації. Цей недолік усувають потрійною співполімеризацією мономера складу  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Z}$  (де Z - H, Na, Li, Ca і X - H або  $\text{CH}_3$ ), (мет)акрилатів монометоксиполіетиленгліколю з молекулярною масою від 2000 до 13000 та ди(мет)акрилатів поліпропіленгліколю з молекулярною масою від 280 до 11800 [3, 4].

**Мета роботи.** Створення методик синтезу гіперпластифікаторів для бетону з оптимальними прикладними властивостями з промислово доступних вихідних речовин і без використання органічних розчинників.

### Експериментальна частина

Полікарбоксилатні суперпластифікатори одержують методами співполімеризації мономерів у середовищі органічних розчинників, у воді або шляхом суспензійної полімеризації. На нашу думку, при їх промисловому одержанні перевагу слід надавати методам синтезу, які не потребують застосування органічних розчинників і використовують промислово доступні вихідні речовини, наприклад, шляхом:

1) співполімеризації у водному розчині (мет)акрилових кислот з (мет)акрилатами монометиллових ефірів поліетиленгліколю;

2) часткової етерифікації карбоксильних груп поліакрилової кислоти за допомогою монометилового ефіру поліетиленгліколю в присутності каталізатора і без розчинника.

За першим методом співполімеризацію акрилатних мономерів проводили у скляному круглодонному реакторі, обладнаному механічною мішалкою, термометром і зворотним холодильником, в який помістили 200 г води і при постійному продуванні азотом нагріли до 90 °С. Потім в реактор протягом п'яти годин додавали суміш 132 г (0,3 моль) моноакрилату поліпропіленгліколю з молекулярною масою 420; 2,75 г (0,007 моль) диакрилату гексаетиленгліколю з молекулярною масою 330; 50,4 г (0,7 моль) акрилової кислоти, 30 г води і 2,7 г меркаптопропіонової кислоти (як засіб передачі ланцюга і регулювання молекулярної маси). Далі в реакційну суміш протягом п'яти годин додавали з ділильної лійки 330 г 1% розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Після завершення додавання полімеризовану реакційну суміш охолодили і після розшарування емульсії нижній шар нейтралізували приблизно 100 г 30% розчину NaOH. Отримали 450 г розчину полімеру, що містив 49% твердої речовини.

За другим методом полікарбоксилатний суперпластифікатор одержували шляхом модифікації готового полімеру. Для цього змішували 100 г 50% водного розчину (0,7 моля) поліакрилової кислоти із середньою молекулярною масою 4500; 38 г (0,2 моля) монометилового ефіру поліоксietiленгліколю  $\text{CH}_3-\text{O}-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_{2-8}-\text{H}$  із середньою молекулярною масою 192 та 3 г *n*-толуолсульфо кислоти. Реакційну суміш нагрівали при 110 °С півгодини (щоб випарувалась основна кількість води), а потім витримали при 180 °С протягом 2 годин до завершення виділення реакційної води. Отримана світло-жовта в'язка рідина була добре розчинною у воді і не потребувала переведення у натрієву сіль.

### Результати експериментів та їх обговорення

Ефективність пластифікуючих добавок оцінювали за зміною легкоукладальності бетонної суміші порівняно з бетонною сумішшю контрольного складу згідно з ДСТУ Б В.2.7-69-98 (ГОСТ 30459-96) «Добавки для бетонів. Методи визначення ефективності». Визначали легкоукладальність бетонної суміші згідно з ДСТУ Б В.2.7-114-2002 (ГОСТ 10181-2000) «Суміші бетонні. Методи випробувань» шляхом вимірювання показника рухливості бетонної суміші за осіданням конуса (ОК). Для цього готували бетонні суміші контрольного та досліджуваних складів з однаковим водоцементним відношенням (В/Ц).

Склад бетонних сумішей підбирали експериментально згідно з вимогами ДСТУ Б В.2.7-69-98, де вказано, що при визначенні ефективності пластифікуючих добавок у важких бетонах витрата цементу повинна становити 350 кг/м<sup>3</sup>, а рухливість контрольного складу повинна бути в межах 2–4 см. Після перевірки рухливості бетонних сумішей з них виготовлено по 3 зразки 10x10x10 см для визначення міцності при стисканні.

Для порівняльних випробувань використано зразки синтезованих пластифікаторів № 1, № 2 та широковживаний гіперпластифікатор Melflux 2651F (BASF). Кількість взятих пластифікаторів (в перерахунку на сухий залишок) – 0,5 % від маси цементу. Результати випробувань наведено у таблиці.

**Визначення рухливості за величиною осідання конуса (ОК) у бетонних сумішах з досліджуваними пластифікаторами та контрольного складу без пластифікатора**

Склад бетону	Відношення води до цементу, В/Ц	Витрати компонентів, кг/м <sup>3</sup> та в перерахунку на об'єм конуса, (кг/6 дм <sup>3</sup> )				Назва та кількість додатка в мас.% від маси цементу (в перерахунку на суху речовину)	Осідання конуса ОК, см	Границя міцності при стисканні через 3 доби, кгс/см <sup>2</sup> (МПа)
		Цемент марки ПЦ П/АШ 400	Пісок	Щебінь фракції 5-20	Вода			
Контроль	0,6	350 2,1	720 4,3	1270 7,6	210 1,26	–	3	104 (10,2)
1	0,6	350 2,1	720 4,3	1270 7,6	210 1,26	Синтез №1; 0,5	10	75 (7,4)
2	0,6	350 2,1	720 4,3	1270 7,6	210 1,26	Синтез №2; 0,5	12	82 (8,0)
3	0,6	350 2,1	720 4,3	1270 7,6	210 1,26	Melflux 2651F; 0,5	12	83 (8,1)

Наведені дані свідчать, що синтезовано водорозчинні полікарбоксилати з пластифікуючими властивостями, аналогічними типовим імпортованим зразкам гіперпластифікаторів. Остаточні висновки щодо придатності досліджуваних пластифікаторів для практичного використання можна зробити після встановлення їх оптимального дозування та дослідження впливу нових зразків на швидкість гідратації цементу та набору міцності бетонів у початковому періоді тужавіння (1–3–7–28 діб).

**Висновки**

У результаті проведених експериментів встановлено оптимальні умови синтезу полікарбоксилатних полімерів та ступеня нейтралізації їх карбоксильних груп лугом для досягнення максимальної водорозчинності.

Проведені випробування синтезованих полікарбоксилатів в складі бетонних сумішей показали, що за пластифікуючою здатністю вони аналогічні до закордонних зразків гіперпластифікаторів. За низьких концентрацій (0,1–0,5 % від кількості цементу) вони надають бетону здатностей самоущільнювання та самовирівнювання, а також дають змогу економити цемент і затрати енергії на віброущільнення.

Розроблені методики синтезу не вимагають складного обладнання і дають змогу отримувати полікарбоксилати заданої молекулярної маси з доступної промислової сировини без використання органічних розчинників

1. Патент Японії JP 58-74552 Cement Dispersant / Tsubakimoto Tsuneo, Hosoido Masahiro, Tawara Hideyuki, Hirata Takeshi./ Nippon Catalytic Chem Ind. – C04B 24/26 (06.05.1983). 2. Huchikawa H. et al. Effect of Electrostatic and Steric repulsive Force of Organic Admixture on the Dispersion of Cement Particles in Fresh Cement Paste, Proceedings of 10th International Congress on the Chemistry of Cement, vol.3, 3001, 1997. 3. US Pat. 5362324. Zero slump - loss superplasticizer / Traano Cerulli; Paolo Clemente; Mario Colleparidi; Giorgio Ferrari; Pasquale Zaffaroni./ MAPEI S.p.A., Milan, Italy.-C04B 40/00 (08.11.1994). 4. Патент РФ 2360880. Суперпластифікатор високої початкової міцності / Paolo Clemente; Giorgio Ferrari; Marielle Gamba / MAPEI S.p.A., Milan, Italy.-C04B 24/26 (10.07.2009).