

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ З ДОДАТКАМИ ПОЛІКАРБОКСИЛАТІВ

© Мазурак О.Т., 2004

Досліджено вплив суперпластифікаторів нової генерації на основі полікарбоксилатів на властивості та процеси гідратації портландцементних систем. Показано ефективність дії суперпластифікаторів із зростанням питомої поверхні портландцементів.

The influence of new generation superplasticizers on the basis of polycarboxylates on properties and hydration processes of Portland cement systems is investigated. The efficiency of superplasticizers action due to from increasing of Portland cement specific surface is shown.

Головною і визначною особливістю сучасного монолітного будівництва є використання високоефективних додатків, найрозповсюдженішими з яких є суперпластифікатори, приготовані на основі високомолекулярних поверхнево-активних речовин. Суперпластифікатори дають змогу регулювати реологічні властивості цементно-піщаних розчинів та бетонних сумішей, забезпечувати задані властивості затверділого матеріалу, підвищувати його довговічність, знижувати витрату цементу та енергоносіїв, а також беруть участь у процесах гідратації, структуроутворення та тверднення цементних систем [1].

Монолітне будівництво має ряд особливостей і вимагає використання бетонної суміші підвищеної легкоукладальності (РЗ-Р5) з часом використання 3–4 год. З іншого боку, технологія монолітного будівництва вимагає високих показників ранньої та марочної міцності, щільності та довговічності затверділого бетону, що забезпечується якістю цементу та введенням хімічних додатків. Ефективність використання додатків у практиці монолітного будівництва визначається вибором їх раціонального складу і умов застосування, з врахуванням сумісності з використовуваними цементами [2].

Постановка проблеми. Відомою технологічною проблемою використання в бетонних сумішах суперпластифікаторів, зокрема з групи нафталінформальдегідних, є втрата життєздатності, під якою розуміють значне збільшення жорсткості суміші з погіршенням її легкоукладальності, що пояснюється природою таких речовин і механізмом їх впливу. Технологічний прогрес у галузі будівельного матеріалознавства ознаменувався підвищенням ефективності дії різного виду комплексів додатків-модифікаторів для вирішення важливих інженерних проблем сьогодення, до яких належать: покращання легкоукладальності (рухливості) сумішей з низьким водоцементним відношенням при зниженні витрат цементу і енерговитрат, підвищення міцності та довговічності бетонів. Одним із шляхів вирішення цих проблем є використання суперпластифікаторів нової генерації на основі полікарбоксилатів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Застосування хімічних додатків є ефективним засобом регулювання реологічних властивостей бетонних сумішей, необхідного модифікування структури цементного каменю в бетоні та самого бетону, а тим самим, покращання фізико-механічних характеристик і довговічності бетону. Під час бетонування монолітних конструкцій необхідно використовувати портландцементи високих марок із швидким набором міцності без мінеральних додатків. Використання

цементів низьких марок призводить до його перевитрати в бетоні та збільшення термінів витримання конструкцій в опалубці. Висока витрата портландцементу в бетонних сумішах призводить до деформацій зсідання, які можуть перевищувати допустимі норми [2, 3].

За останнє десятиріччя різко зросла ефективність індивідуальних і комплексних хімічних додатків, перш за все за рахунок нових суперпластифікаторів – водоредукуючих пластифікаторів. Суперпластифікатори нової генерації – це синтетичні, розчинні у воді поверхнево-активні ланцюгові або сітчасті полімери та кополімери з активними групами $-\text{SO}_3$; $-\text{OH}$; $-\text{COO}$; $-\text{CHO}$; $-\text{C}=\text{O}$ чи $-\text{NH}_2$. Враховуючи структурну будову (рис. 1), суперпластифікатори нової генерації відрізняються від традиційних типом і значно меншою кількістю іонних груп (досить слабкі поліелектроліти), а також зв'язаною просторовою структурою наявних бічних ланцюгів. Середня молярна маса суперпластифікаторів становить від декількох тисяч до 10 000 г/моль. Відмінність у ефективності дії традиційних суперпластифікаторів нової генерації пояснюється великим впливом стеричних сил у стабілізованому акрилатами розчині.

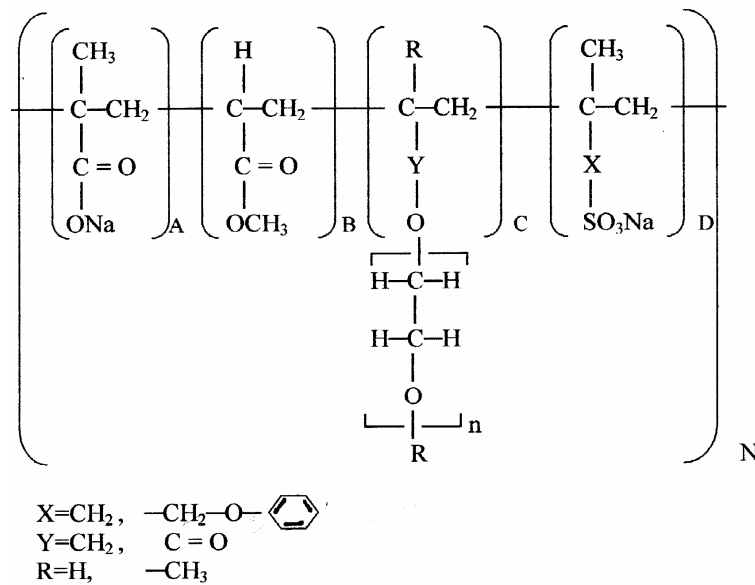


Рис. 1. Хімічна будова полікарбоксилатів

Використання суперпластифікаторів нової генерації забезпечує одержання високорухливих та життєздатних розчинових та бетонних сумішей і дозволяють одержувати вироби з покращаними будівельно-технічними властивостями, зокрема з підвищеною міцністю та довговічністю.

Мета роботи полягала у вивченні впливу суперпластифікаторів нової генерації на основі полікарбоксилатів на процеси гідратації і тверднення цементних систем, а також на реологічні та фізико-механічні властивості цементно-піщаних розчинів.

Матеріали та методи досліджень. Дослідження проводили на портландцементі ПЦ І-500 ВАТ “Івано-Франківськцемент” (мінералогічний склад, %: C_3S – 64,20; C_2S – 12,88; C_3A – 5,60; C_4AF – 14,62) та ПЦ ІІ/А-ІІІ-400 ВАТ “Миколаївцемент” (мінералогічний склад, %: C_3S – 60,14; C_2S – 16,76; C_3A – 6,99; C_4AF – 12,23). Згідно з даними гранулометричного аналізу (рис. 2) максимум на диференційній кривій розподілу частинок портландцементу ПЦ І-500 за розмірами знаходиться в межах 10–70 мкм (фракції $\text{D}\leq 10$ мкм і $\text{D}\leq 60$ мкм становлять відповідно 25,32 і 94,6 %, а вміст зерен з розмірами 18,70; 50,67 і 67,61 мкм становить відповідно 50, 90 і 97 %), а для портландцементу ПЦ ІІ/А-ІІІ-400 на диференційній кривій розподілу частинок за розмірами спостерігається два максимуми в межах 10–30 мкм (фракції $\text{D}\leq 10$ мкм і $\text{D}\leq 20$ мкм становлять відповідно 36,6 і 53,46 %) і в межах 60–100 мкм (фракція $\text{D}\leq 60$ мкм становить 80,81 %, а вміст зерен з розмірами 17,43; 88,62 і 135,32 мкм становить відповідно 50, 90 і 97 %).

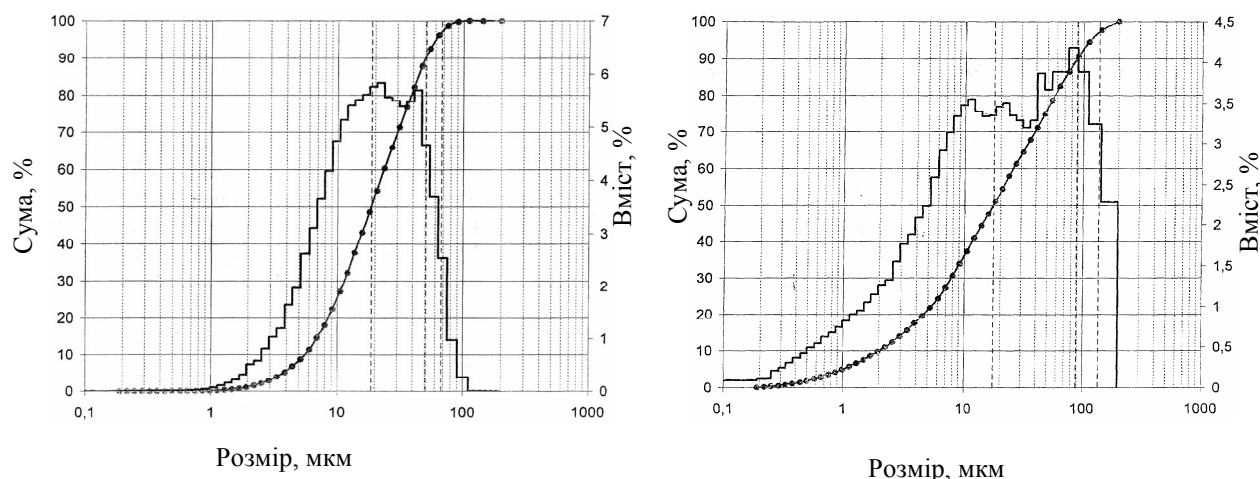


Рис. 2. Гранулометричний склад портландцементів:
 а – ПЦ I-500 ВАТ “Івано-Франківськцемент”; б – ПЦ II/A-III-400 ВАТ “Миколаївцемент”

Фізико-механічні випробування полягали у визначенні, міцності цементного тіста (зразки 2×2×2 см складу 1:0) і цементно-піщаного розчину (склад 1:3).

Приготування цементно-піщаних розчинів проводили на стандартному піску. Додаток суперпластифікатора вводили з водою замішування.

Фізико-хімічні дослідження проводили методом рентгенофазового аналізу затверділого цементного каменю на основі модифікованих портландцементних систем. Рентгенофазовий аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-2 при CuK_α випромінюванні методом порошків.

Результати досліджень. Введення суперпластифікаторів дозволяє покращити реологічні характеристики цементно-піщаних розчинів та бетонних сумішей. Використання в складі бетонних сумішей суперпластифікаторів на основі полікарбоксилатів обумовлює необхідність дослідження їх впливу на властивості та процеси гідратації портландцементу.

Вплив суперпластифікатора на основі полікарбоксилатів на властивості цементного тіста поданий в табл. 1. Результати досліджень свідчать, що добавки суперпластифікаторів на основі полікарбоксилатів у кількості 0,5–1,0 мас. % забезпечують зниження водопотреби портландцементів на 17–23 %, підвищення ранньої міцності портландцементного каменю на 1 добу тверднення в 1,7–1,8 раза для ПЦ I-500 і в 2,4–3,9 раза для ПЦ II/A-III 400, на 7 добу в 1,1–1,2 раза для ПЦ I-500 і в 1,3–1,8 раза для ПЦ II/A-III 400. На 28 добу тверднення при використанні ПЦ I-500 спостерігається спад міцності цементного каменю з додатками порівняно з цементним каменем без додатків, в той час як для ПЦ II/A-III 400 з додатками полікарбоксиланів міцність зростає в 1,1–1,4 раза.

Таблиця 1

**Вплив суперпластифікатора
 на основі полікарбоксилатів на властивості портландцементного каменю**

Вміст додатків, мас. %	НГЦТ	Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб		
		1	7	28
ПЦ I-500 ВАТ “Івано-Франківськцемент”				
-	0,30	18,5	52,8	70,0
0,5	0,25	33,8	59,7	82,0
1,0	0,24	31,9	61,0	68,8
ПЦ II/A-III-400 ВАТ “Миколаївцемент”				
-	0,26	5,9	50,0	83,3
0,5	0,21	14,3	65,9	88,3
1,0	0,20	23,2	93,3	115,0

Встановлено [4], що ефективність дії суперпластифікаторів, на відміну від звичайних пластифікаторів, чітко збільшується із зростанням кількості дрібнодисперсної фази, а згідно з даними гранулометричного аналізу досліджуваних портландцементів (рис. 2), вміст частинок розміром до 10 мкм для ПЦ І-500 становить 25,3 %, в той час як для ПЦ ІІ/А-Ш-400 – 36,6 %. Внаслідок зменшення кількості дрібних цементних частинок додаток суперпластифікатора на основі полікарбоксилатів адсорбується на зернах портландцементу занадто грубим шаром, що спричиняє негативний вплив додатку на процеси гідратації портландцементу ПЦ І-500. З метою збільшення тонкодисперсної фази в портландцементі проводили механохімічну активацію ПЦ І-500 до питомої поверхні 400 м²/кг. Залежність розпливу конуса цементно-піщаного розчину при вмісті додатка суперпластифікатора 1 мас. % (В/Ц = 0,4) від питомої поверхні портландцементу зображена на рис. 3. Цементно-піщаний розчин без додатка при В/Ц = 0,4 характеризується розпливом конуса 115 мм, при введенні до складу розчину додатка полікарбоксилатів розплив конуса зростає до 132 мм, збільшення питомої поверхні портландцементу від 300 до 400 м²/кг забезпечує розплив конуса 167 мм. Слід відзначити позитивний вплив додатка полікарбоксилатів на міцність цементно-піщаного розчину на 7 добу тверднення, яка при розпливі стандартного конуса цементно-піщаного розчину 130 мм на 25 % вища, ніж міцність розчину без додатків (табл. 2). Однак на 28 добу тверднення спостерігається спад міцності цементно-піщаного розчину, що вимагає досліджень впливу додатків полікарбоксилатів на процеси гідратації портландцементу.

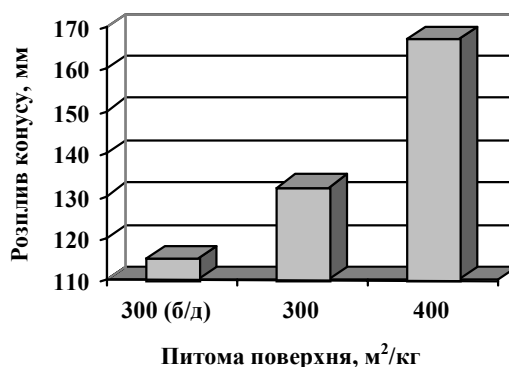


Рис. 3. Вплив питомої поверхні портландцементу на рухливість цементно-піщаного розчину з додатками полікарбоксилатів

Таблиця 2

Вплив додатка суперпластифікатора на основі полікарбоксилатів на фізико-механічні властивості цементно-піщаного розчину

Вміст додатка, мас. %	В/Ц	РК, мм	Межа міцності при стиску, МПа, у віці, діб			
			1	2	7	28
-	0,40	115	9,1	24,2	26,7	48,3
0,5	0,40	130	5,4	19,9	33,4	37,9
1	0,40	132	6,2	17,2	31,3	28,3
1,5	0,40	125	5,5	20,7	31,8	35,6
2	0,40	138	4,8	17,9	33,2	35,5
2,5	0,40	141	4,6	18,3	30,4	30,7

Для вивчення впливу додатків суперпластифікаторів на основі полікарбоксилатів на процеси гідратації портландцементу проводили рентгенофазовий аналіз цементного каменю без додатків та з додатком полікарбоксилатів після 28 діб тверднення в повітряно-вологих умовах. Продукти гідратації портландцементу без додатків і з додатками полікарбоксилатів зображено лініями гідроксиду кальцію ($d/n = 0,489; 0,262$ нм) та еtringіту ($d/n = 0,950$ нм) (рис. 4). Слід відзначити, що інтенсивність ліній $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на дифрактограмі портландцементу з додатками полікарбоксилатів є слабшою, а інтенсивність ліній негідратованих клінкерних мінералів ($d/n = 0,279; 0,218$ нм) сильнішою, ніж на дифрактограмі портландцементу без додатків, що свідчить про сповільнення процесів гідратації портландцементу з додатками.

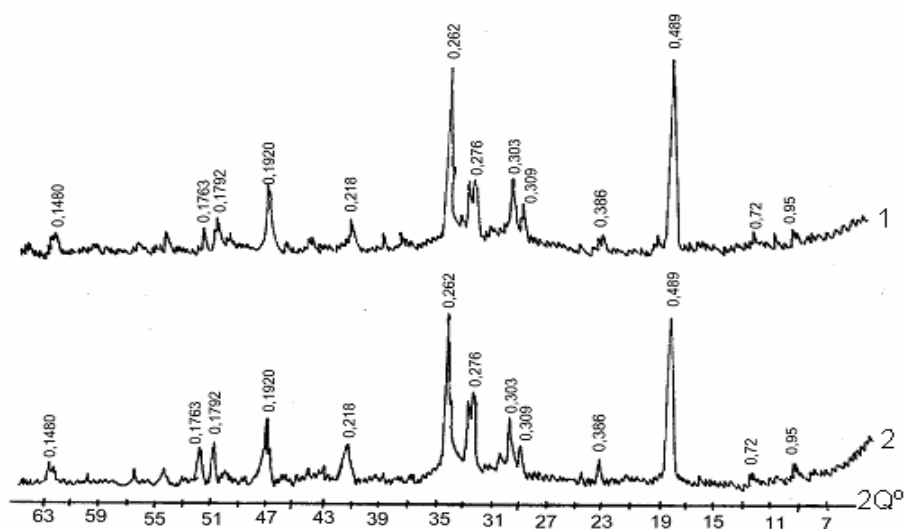


Рис. 4. Дифрактограми портландцементного каменю:
1 – без додатків; 2 – з додатками полікарбоксилатів після 28 днів гідратованого

Механізм дії суперпластифікаторів на основі полікарбоксилатів можна пояснити так. Молекули полікарбоксилатів хімічно зв'язуються з поверхнею високодисперсних компонентів цементного тіста, тобто хемосорбуються на цих поверхнях полярними групами, створюючи мономолекулярний шар, орієнтований вуглеводневими радикалами назовні. Внаслідок цього унеможливується агрегування частинок. Суперпластифікатори створюють так званий “стеричний” ефект відштовхування: довгі та розгалужені ланцюги полімеру, адсорбовані на поверхнях дисперсних компонентів, сильніше їх розсувають і фізично перешкоджають зближуватися. Цей ефект, обумовлений формою ланцюгів і характером зарядів на поверхні зерен цементу і гідратів, є основною причиною тривалого зберігання життєздатності бетонних сумішей. В той час як традиційні пластифікатори розбивають агломеровані цементні зерна, суперпластифікатори нової генерації запобігають їх утворенню.

Для компенсації негативного впливу суперпластифікатора на процеси гідратації необхідно використовувати портландцементи з високою питомою поверхнею або поряд із суперпластифікатором вводити до цементного тіста і прискорювачі тверднення – додатки нововго покоління – натрію тіосульфат і роданід.

Висновок. Проведеними дослідженнями встановлено, що при введенні в портландцементну систему суперпластифікатора нової генерації на основі полікарбоксилатів із стеричним механізмом дії, підвищується рухливість системи. Він, адсорбуючись на поверхні високодисперсних цементних частинок, створює мономолекулярний шар, який згладжує кути, поверхневі нерівності, знижує анізотричність частинок, надаючи їм більшу сферичність і створює структурно-механічний бар'єр. Введення додатка до розчинових та бетонних сумішей забезпечує збільшення щільності, зменшення пористості і як наслідок збільшення корозійної стійкості, морозостійкості, збільшення стійкості до стирання затверділого матеріалу.

1. Демьянова В.С., Калашикова В.И., Ильина И.Е.. Сравнительная оценка влияния отечественных и зарубежных суперпластификаторов на свойства цементных композиций // *Строительные материалы*. – 2002. – № 9. – С. 4–10. 2. Концепція застосування модифікаторів для підвищення якості та довговічності залізобетону / М.А. Саницький, У.Д. Маруцак, О.Т. Мазурак, М.М. Чемерис // *Міжвідомчий наук.-техн. зб.* – 2003. – Вип. 59. – С. 448–455. 3. Никифоров А.П. Совершенствование технологии производства бетонных работ в летний период года // *Будівельні матеріали та вироб.* – 2003. – № 3. – С. 30–31. 4. Kusharska L. Tradycyjne i wspolczene domieczki do betony zwnijszajate ilose wody zarobowej // *Cement – Wapno – Beton*. – 2000. – N 2. – P. 46–61.