

УДК 691

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫХ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БЕТОНА

В.Н. Тарасов, Б.В. Гусев, С.Ю. Петрунин, Н.П. Короткова, А.П. Гарновесов

PERFORMANCE ASSESSMENT OF POLYCARBOXYLATE SUPERPLASTICIZERS FOR CONCRETE MANUFACTURING

V.N. Tarasov, B.V. Gusev, S.Yu. Petrunin, N.P. Korotkova, A.P. Garnovesov

Аннотация. Проведены лабораторные исследования влияния молекулярной структуры поликарбоксилатных суперпластификаторов на реологические и прочностные свойства цементных смесей, бетона в зависимости от плотности анионного заряда и длины боковых полиэфирных цепей. На примере сравнительных испытаний наглядно показано превосходство по основным техническим показателям поликарбоксилатных суперпластификаторов над добавками на основе сульфированного нафталинформальдегида. Приводятся результаты комплексного исследования эффективности поликарбоксилатных суперпластификаторов с учетом особенностей их молекулярной структуры в сопоставлении с сильнопластифицирующей добавкой на основе технических лигносульфонатов.

Ключевые слова: поликарбоксилатные суперпластификаторы; лигносульфонаты; плотность анионного заряда; полиэфирные цепочки; стерический эффект; бетон; подвижность; прочность.

Abstract. There has been studied the influence of molecular structure of polycarboxylate superplasticizers on the rheological and strength properties of cement composites depending on the anionic charge density and the length of the side chains. Comparative tests have shown that polycarboxylate superplasticizers are more effective according to the main technical indicators in comparison with the superplasticizers on the basis of sulfonated naphthalene-formaldehyde. The paper presents the results of a comprehensive study on the effectiveness of polycarboxylate superplasticizers, taking into account the characteristics of their molecular structure in comparison with a highly plasticizing additive based on technical lignosulfonates.

Key words: polycarboxylate superplasticize; lignosulfonates; anionic charge density; polyether side; steric effect; concrete; flowability; strength.

Введение

Применение химических добавок при производстве бетона является одним из наиболее эффективных и универсальных способов управления его свойствами с помощью регулирования реологических характеристик бетонных смесей [1-6].

В настоящее время можно выделить три основных класса пластифицирующих добавок, используемых в промышленности строительных материалов, а именно:

- соединения на основе технических лигносульфонатов (ЛСТ) и их производных;
- сульфированные меламинформальдегидные или нафталинформальдегидные полимеры;
- поликарбоксилатные эфиры (ПКС).

Добавки первых двух групп обладают линейной молекулярной структурой и их условно можно отнести к предыдущему поколению пластификаторов. Механизм действия этих добавок основывается на электростатическом отталкивании за счет хемосорбции молекул пластификатора на поверхности частиц цементного клинкера и образования двойного электрического слоя, что приводит к смещению значений ζ -потенциала в более электроотрицательную область и способствует диспергированию системы [7]. Однако через короткое время с ростом продуктов гидратации на поверхности зерен цемента происходит

резкое снижение его диспергирующей эффективности и как следствие ухудшение подвижности бетонной смеси. В отличие от них ПКС обладают разветвленной структурой и состоят из основной поликарбоксильной цепи, а также боковых полиэфирных ответвлений. Такое строение обеспечивает частицам цемента электростатическое и стерическое (пространственное) отталкивание. Наличие ионного заряда основной цепи необходимо для адсорбции поликарбоксилата на поверхности цементных зерен и формирования электростатического эффекта, тогда как боковые цепочки молекулы обеспечивают стерическое отталкивание, что усиливает и удлиняет диспергирующее действие.

Эффективность добавок на основе эфиров поликарбоксилатов зависит от плотности заряда основной цепи, а также от химической структуры, длины и количества боковых ответвлений [8]. По сохраняемости и водоредуцирующим характеристикам они в несколько раз превосходят традиционные добавки на основе технических ЛСТ и сульфированных меламинформальдегидных или нафталинформальдегидных соединений, что делает их незаменимыми в современных строительных технологиях. В результате при минимальных дозировках ПКС обеспечивается высокая разжижающая способность, нерасслаиваемость бетонных смесей и их высокие эксплуатационные характеристики.

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.

За рубежом ПКС уже сегодня получили широкое применение, что связано с их повышенными эффективностью, экологичностью, коррозионной безопасностью и прочностью бетона. В России на долю ПКС приходится незначительная часть всего объема пластифицирующих добавок. Это объясняется недостаточным развитием и внедрением технологий бетонирования. Кроме того, часто не учитывают, что снижение концентрации ПКС в бетонные смеси и экономия цемента при её применении в ряде случаев не только не увеличивают себестоимость бетона, но и снижают её при одновременном получении перечисленных преимуществ.

Компанией ООО «НПП Макромер» им. В.С. Лебедева разработан ассортимент отечественных высокоэффективных поликарбоксилатных суперпластификаторов нового поколения, не уступающих конкурентным импортным продуктам. Технология получения и состав суперпластификаторов защищены патентом РФ [9]. 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, химической природе, количеству боковых цепей и плотности анионного заряда.

Следует отметить, что, к сожалению, не существует универсальной пластифицирующей добавки, демонстрирующей одинаково высокую эффективность независимо от характеристик сырьевых материалов и технологии производства бетона. Для каждого конкретного случая и вида цемента приходится подбирать добавку в соответствии с заданными параметрами технологии получения бетона и его характеристиками. Как известно, цементы разных производителей отличаются по составу и свойствам. В литературе достаточно много работ по изучению влияния ПКС на свойства бетонов, но большинство из них выполнены иностранными авторами на импортных цементах. Поэтому изучение эффективности применения ПКС на базе цементов российских производителей – актуальная задача с точки зрения продвижения передовых технологий и повышения экологической безопасности.

Известно, что диспергирующая эффективность поликарбоксилатных суперпластификаторов (одной химической природы) и время сохраняемости бетонных

смесей зависит от соотношения между длиной боковых цепей и ионной плотностью заряда.

Согласно предположению [10] молекулы поликарбоксилатного суперпластификатора с высокой ионной плотностью заряда демонстрируют лучшую адсорбцию и хороший диспергирующий эффект, в то время как сохраняемость таких систем может ухудшаться.

Проблема моделирования связи между структурой и свойствами полимерных соединений представляет собой одну из фундаментальных проблем современной химии. Установление количественной связи между структурой пластификатора и свойствами бетона необходимо для прогнозирования их влияния на цементные системы, целенаправленного синтеза более эффективных аналогов, что обеспечивает выход на новый уровень качества строительных материалов.

В данной работе, выполненной в НТЦ ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева, проведено исследование влияния молекулярной структуры поликарбоксилатных суперпластификаторов на подвижность, сохраняемость и прочностные показатели цементных и бетонных смесей, а также проведено сравнение эффективности поликарбоксилатных суперпластификаторов с учетом особенностей их молекулярной структуры с добавкой на основе сульфированного нафталинформальдегида и в сопоставлении с сильнопластифицирующей добавкой на основе технических лигносульфонатов.

Исследование эффективности поликарбоксилатных суперпластификаторов с учетом особенностей их молекулярной структуры с добавкой на основе сульфированного нафталинформальдегида

Материалы и методы исследования

Для изучения влияния поликарбоксилатных добавок на свойства бетонных смесей в сравнении с добавкой на основе сульфированного нафталинформальдегида использовались соединения, производимые ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева, отличающиеся молекулярной структурой и соответствующие конкретным маркам из коммерческой линейки компании. Применяемые вещества синтезировали методом радикальной полимеризации ненасыщенных эфиров полиоксиалкиленгликолей с молекулярной массой (ММ) ~1000–2000 Да с ненасыщенной монокарбоновой кислотой [9].

Схематическое изображение структуры этих полимеров представлено на рисунке 1. Плотность анионного заряда определяется количеством карбоксильных групп в основной цепи суперпластификатора и характеризуется их концентрацией: образцы ПКС-1, ПКС-3 и ПКС-4 имеют одинаковую плотность заряда, 1800 микроэкв/г; образец ПКС-2 – более высокую, 2200 микроэкв/г. В образце ПКС-3 боковые цепи имеют ММ ~ 1000, в образцах ПКС-1 и ПКС-2 – ММ ~ 2000, а в образце ПКС-4 – ММ ~ 1000 и ~ 2000.

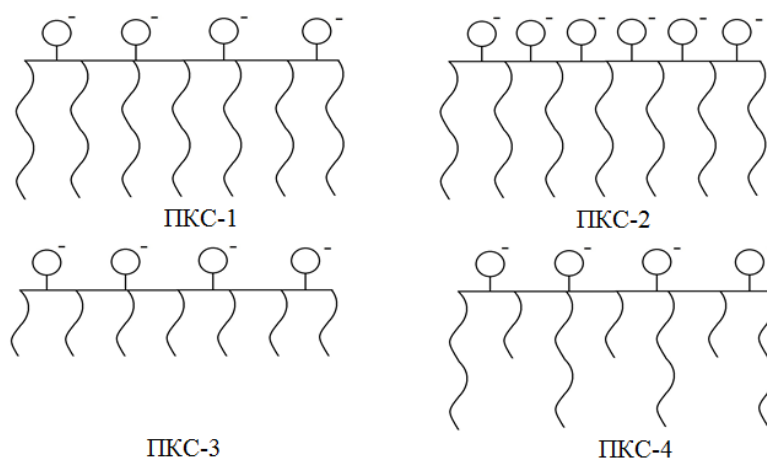


Рисунок 1 – Схема структуры поликарбоксилатных суперпластификаторов

Изучение влияния структуры поликарбоксилатных пластификаторов проводили на цементных растворах с применением вяжущих производственных марок ООО «Тулацемент», ЗАО «Осколцемент» и ОАО «Вольскцемент». Химический и минералогический состав представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический и минералогический состав используемых цемента

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl	Щелочи в пересчете на Na ₂ O	Нерастворимый осадок	Удельная поверхность, см ² /г	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Цемент I 42,5 Н производства ООО «Тулацемент»													
20,59	4,86	3,74	63,79	2,53	2,68	0,03	0,65	0,68	3440	59	14	6	13
Цемент I 42,5 Н производства ЗАО «Осколцемент»													
21,52	5,83	4,50	66,03	0,57	0,28	0,001	0,66	2,59	2820	64,9	14	9	12,1
Цемент ПЦ 500-Д0-Н производства ОАО «Вольскцемент»													
20,50	4,50	4,50	63,00	1,50	3,00	0,02	0,7	0,2	3450	67	11	4	15

Реологические свойства цементных растворов исследовались на лабораторном миниконусе (D=41 мм, d=21 мм, H= 60 мм) (рис. 2). Количество вводимых поликарбоксилатных добавок было равно 0,18% по сухому от массы цемента. Водоцементное отношение (В/Ц) составляло 0,3.

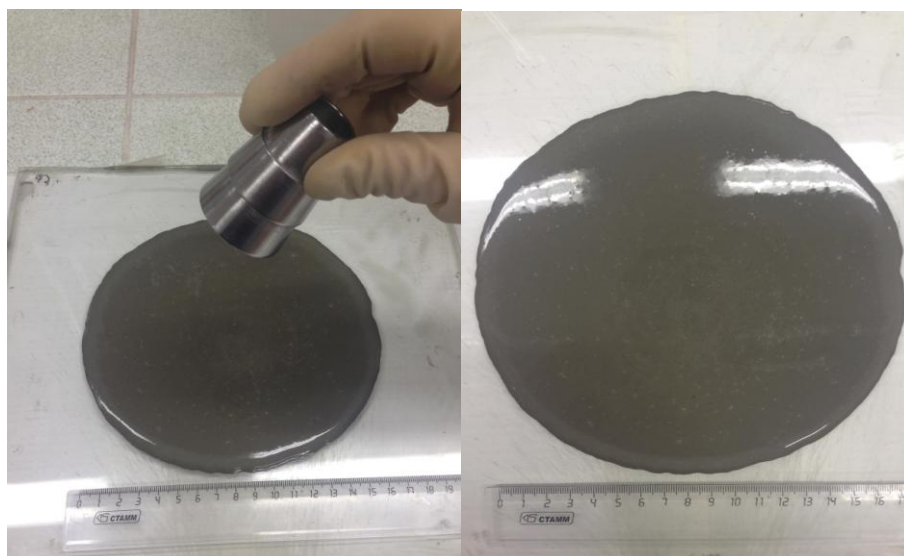


Рисунок 2 – Испытания цементных паст с ПКС с применением лабораторного миниконуса

Результаты и обсуждение

Анализ подвижности цементных смесей от строения поликарбоксилатного суперпластификатора

Оценку подвижности цементных паст в зависимости от структуры поликарбоксилатного суперпластификатора проводили путем определения диаметра расплыва миниконуса. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Реологические свойства цементной смеси в зависимости от структуры поликарбоксилатного суперпластификатора

Наименование суперпластификатора (СП)	Расход СП по сух, % от массы цемента	В/Ц	Диаметр расплыва миниконуса, мм			
			0 мин	60 мин	120 мин	180 мин
Цемент I 42,5 Н производства ООО «Тулацемент»						
ПКС-1	0,18	0,3	155	150	165	125
ПКС-2	0,18	0,3	170	140	130	90
ПКС-3	0,18	0,3	145	130	125	110
ПКС-4	0,18	0,3	150	180	175	135
Цемент I 42,5 Н производства ЗАО «Осколцемент»						
ПКС-1	0,18	0,3	190	165	150	125
ПКС-2	0,18	0,3	210	160	130	100
ПКС-3	0,18	0,3	185	115	105	70
ПКС-4	0,18	0,3	175	165	155	135
Цемент ПЦ 500-Д0-Н производства ОАО «Вольскцемент»						
ПКС-1	0,18	0,3	200	180	175	155
ПКС-2	0,18	0,3	220	170	160	140
ПКС-3	0,18	0,3	190	145	130	110
ПКС-4	0,18	0,3	200	185	180	160

По данным [10], наличие увеличенной плотности ионного заряда основной цепи поликарбоксилатного суперпластификатора свидетельствует о его потенциально высоких адсорбционных показателях на поверхности зерен цементного клинкера, а длинные боковые цепочки способны обеспечивать достаточно сильное стерическое отталкивание. Молекулы с повышенным электростатическим эффектом, лучше взаимодействуют с гидратирующими цементными частицами и способны оказывать интенсифицирующее действие на процессы гидратации, что приводит к ускоренному росту новообразований на поверхности частиц клинкера и снижению диспергирующего влияния, которое с течением времени обеспечивается только за счет стерического отталкивания. Полученные в рамках настоящего исследования результаты на разных производственных марках цемента хорошо согласуются с описанной выше теорией.

Анализ данных таблицы 2 показывает высокую начальную растекаемость образцов цементного теста с добавкой ПКС-1 и ПКС-2. Указанные соединения обладают одинаковыми по длине боковыми цепочками, но при этом разной электростатической силой. Последний, обладая более высоким ионным зарядом, очевидно, в большей мере адсорбируется на цементных зернах, обеспечивая лучшую подвижность и ускоренное протекание гидратационных реакций, в результате чего начальная растекаемость цементной пасты выше и составляет 170 – 220 мм по сравнению с ПКС-1, где расплыв конуса равен 155 – 200 мм. Вместе с тем, при испытаниях после 60, 120 и 180 минут выдержки образец с добавкой ПКС-1 показал лучшие результаты по сохраняемости.

Цементное тесто с добавкой ПКС-3 обладает самыми низкими реологическими показателями. Относительно невысокий ионный заряд основной цепи обеспечивает аналогичный уровень адсорбции молекул полимера на поверхности цементных зерен, который сопоставим с ПКС-1 и ПКС-4, но меньше чем у ПКС-2. В то же время, длина его боковых цепей практически вдвое короче по отношению к рассматриваемым в настоящей работе типам суперпластификаторов, что способствует меньшему проявлению стерического эффекта, и как результат, невысокой начальной подвижности (145 – 190 мм). Этим объясняется и тот факт, что ПКС-3 с течением времени быстрее других теряет свою эффективность: короткие боковые цепочки не способны обеспечить необходимый уровень

стерического отталкивания, который возможен при использовании поликарбоксилатных соединений с большей длиной боковых ответвлений, характерной для ПКС-1, ПКС-2 и ПКС-4.

Особый интерес представляют результаты испытаний ПКС-4, имеющего в своей структуре боковые цепи разной длины. Начальная подвижность цементной пасты с ПКС-4 (150 – 200 мм) меньше чем у имеющего высокий ионный заряд и длинные боковые цепи ПКС-2 (170-220 мм) и аналогичный по плотности заряд и длинные боковые цепи постоянной размерности ПКС-1 (155 – 200 мм), но в то же время при испытаниях в течении следующих 180 минут выявлено, что цементная смесь с ПКС-4 имеет самые высокие показатели по распылу конуса. В ПКС-4 концентрация длинных боковых цепей, обеспечивающая длительность диспергирующего эффекта, ниже, чем у ПКС-1 и ПКС-2, что предполагает снижение его эффективности по сохраняемости. Однако полученные результаты показывают обратную тенденцию, т.е. можно отметить некоторый синергизм сочетания коротких и длинных боковых цепей. По патентным данным [11] считается, что укороченные звенья связываются с поверхностью частиц и формирующимися там гидратными новообразованиями, в то время как длинные цепочки выполняют функцию диспергирования. Такое молекулярное строение суперпластификатора способно обеспечивать повышенный замедляющий эффект схватывания и увеличение времени жизни строительных смесей.

Исследования реологических и прочностных свойств бетона с добавкой поликарбоксилатных суперпластификаторов

На основании анализа данных изменения подвижности цементных смесей в зависимости от строения поликарбоксилатных соединений была синтезирована новая марка поликарбоксилатного суперпластификатора «Макромер П-153». В данной работе приведены результаты сравнительных испытаний «Макромера П-153», имеющего разные по длине боковые цепочки, с нафталинформальдегидным суперпластификатором марки MasterRheobuild PC 3000 производства компании BASF. Технические характеристики суперпластификаторов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Свойства «Макромер П-153» и «MasterRheobuild PC 3000»

№ п/п	Наименование суперпластификатора	Внешний вид	Плотность, г/см ³	Показатель активности ионов водорода, ед. рН
1.	«Макромер П-153»	от бесцветного до желтого цвета	1,08-1,12 (при 25 °С)	6,0-8,5
2.	«MasterRheobuild PC 3000»	однородная жидкость темно-коричневого цвета	1,21-1,25 (при 20 °С)	7-11

Бетонные смеси готовили следующим образом: в смеситель загружали и перемешивали песок строительный с модулем крупности 2,5 по ГОСТ 8763-93, щебень фракции 2-10 по ГОСТ 8267-93 и цемент производства ООО «Тулацемент». Состав бетона: 390 кг цемента, 845 кг песка и 975 кг гравия. Пластифицирующую добавку вводили в виде раствора в последней трети воды затворения.

Определение подвижности осуществлялось по осадке конуса (ОК). Сохраняемость бетонных смесей отслеживалась через 30 и 60 минут выдержки. Определение прочностных показателей производилось после 8 часов тепловлажностной обработки (ТВО), а также на 1 и 28 сутки при нормальных условиях твердения (НУ). Для испытаний изготавливались образцы кубической формы с размерами 100×100×100 мм. Концентрация, водоцементное отношение, реологические и прочностные показатели бетонов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Реологические и прочностные свойства бетона с добавкой «Макромер П-153» и «MasterRheobuild PC 3000»

№ п/п	Наименование добавки	Расход добавки, % от массы цемента	В/Ц	Осадка конуса, см			Плотность, кг/см ³	Прочность, МПа		
				0 мин	30 мин	60 мин		8 часов ТВО	1 сутки НУ	28 суток НУ
1.	«MasterRheobuild PC 3000»	1%	0,5	16	0	0	2419	13,74	4,69	25,28
2.	«Макромер П-153»	0,5%	0,43	25	19	18	2399	18,76	7,69	33,17
3.	«Макромер П-153»	0,5%	0,41	25	19	18	2405	24,20	7,74	36,56

Введение поликарбоксилатного суперпластификатора «Макромер П-153» позволяет получать бетон с более высокой подвижностью и сохраняемостью при одновременном снижении водоцементного отношения и концентрации добавки. Так, начальная осадка конуса бетона с 1,0 % «MasterRheobuild PC 3000» составила 16 см, при этом введение вдвое меньшего количества «Макромера П-153» позволило увеличить подвижность – ОК до 25 см и снизить водоцементное отношение на 18 % - с 0,5 до 0,41. Как показано в таблице 4, сохраняемость бетонной смеси с поликарбоксилатным суперпластификатором остается высокой в течение 60 минут (ОК через 60 минут уменьшается с 25 до 18 см), при том что бетонная смесь с добавкой «MasterRheobuild PC 3000» через 30 минут уже не течет.

Водоредуцирующий эффект поликарбоксилатного суперпластификатора «Макромер П-153» способствует повышению прочностных свойств бетона. Максимальное увеличение прочностных характеристик наблюдается при В/Ц 0,41 и составляет 76 % (с 13,74 МПа до 24,20 МПа) и 45 % (с 25,28 МПа до 36,56 МПа) после 8 часов ТВО и 28 суток нормального твердения соответственно. При этом следует отметить ускорение процесса набора прочности при применении добавки «Макромер П-153»: после первых суток твердения прочность бетона на сжатие с «Макромером П-153» составила 7,7 МПа, а с «MasterRheobuild PC 3000» - 4,7 МПа.

Исследование эффективности поликарбоксилатных суперпластификаторов с учетом особенностей их молекулярной структуры в сопоставлении с сильнопластифицирующей добавкой на основе технических лигносульфонатов

Материалы и методы исследования

Для изучения влияния поликарбоксилатных добавок на свойства бетонных смесей в сравнении с ЛСТ использовались соединения, производимые ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева, отличающиеся молекулярной структурой, полученные методом радикальной полимеризации ненасыщенных эфиров полиоксиалкиленгликолей с молекулярной массой (ММ) ~1000– 2000 Да с ненасыщенной монокарбоновой кислотой. Схематическое изображение структуры этих полимеров представлено на рисунке 1. Образец ПКС-3 имеет плотность заряда 1800 микроэВ/г и боковые цепи с ММ 1000 Да, в то время как ПКС-2 – обладает плотностью заряда 2200 микроэВ/г и боковыми ответвлениями с ММ ~ 2000 Да.

Определение характеристик рассматриваемых добавок и их сравнительную оценку выполняли по ГОСТ 30459-2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов». Для приготовления бетонных смесей в качестве вяжущего использовался портландцемент ПЦ500-Д0, гранитный щебень фракции 5-20 по ГОСТ 8267, песок I класса с модулем крупности 1,8 по ГОСТ 8736. Состав бетона из расчета на 1 м³ содержал 350 кг цемента, 850 кг песка и 1050 кг щебня. Пластифицирующие добавки вводились совместно с водой затворения. Концентрация ПКС составляла 0,5%, ЛСТ - 1,2% от массы цемента

соответственно. Сохраняемость бетонных смесей отслеживалась через 30, и 60 минут выдержки. Для испытаний изготовили образцы кубической формы с размерами 100×100×100 мм. Определение прочностных показателей проводили на 3 и 28 сутки при нормальных условиях твердения.

Результаты и обсуждения

Сравнение прочностных характеристик бетонов с добавкой ПКС разной молекулярной структуры и с сильнопластифицирующей добавкой на основе ЛСТ (контрольный состав) представлено в таблице 5. Подвижность контрольного состава с ЛСТ и основных составов с ПКС соответствовала осадке конуса 2-4 см, при этом водоцементное отношение для каждой из смесей было одинаковым и равнялось 0,4.

Таблица 5 – Прочность на сжатие бетона с добавкой поликарбоксилатных суперпластификаторов и ЛСТ

№ п/п	Наименование добавки	Расход материалов на 1 м ³ бетона					Прочность на сжатие на 3 сутки нормального твердения	Изменение прочности бетона относительно контрольного состава, %
		Цемент, кг	Песок, кг	Щебень, кг	Добавка			
						% от массы цемента	кг	
1	ЛСТ (контрольный)	350	850	1050	1,2	4,2	31,4	-
2	ПКС-3	350	850	1050	0,5	1,75	36,2	15,3
3	ПКС-2	350	850	1050	0,5	1,75	38,2	21,3

Бетоны с добавкой ПКС по сравнению с контрольным образцом показали повышение прочностных характеристик в возрасте 3 сут на 15,3 и 21,3%. Данный факт предполагает возможность снижения расхода цементного вяжущего при получении бетона с прочностными показателями соответствующими контрольному составу. Для подтверждения этого предположения были проведены исследования прочностных и реологических свойств бетона со сниженным содержанием цементного вяжущего. Водоцементное соотношение выбирали таким образом, чтобы при заданной концентрации пластифицирующей добавки начальная осадка конуса соответствовала П4-П5.

Результаты испытаний представлены в таблице 6, по данным которой видно, что введение ПКС в 2 раза меньшем количестве позволяет получать начальную подвижность (осадку конуса) практически такую же, как и у образца с ЛСТ.

Таблица 6 – Пластические и прочностные свойства бетона с добавками поликарбоксилатных суперпластификаторов и ЛСТ

№ п/п	Наименование добавки	Расход цемента, кг/м ³	Расход добавки		В/Ц	Осадка конуса через, мин			Прочность на 28 сутки, МПа
			% от массы цемента	кг/м ³		0	30	60	
1	ЛСТ (контрольный)	350	1,2	4,2	0,56	18	10	-	37,3
2	ПКС-3	330	0,55	1,82	0,56	21	-	-	36,8
3	ПКС-2	330	0,55	1,82	0,56	24	14	6	39,2

Бетонная смесь с ПКС-2 имеет более высокую начальную осадку конуса по сравнению с составом, содержащим ЛСТ и ПКС-3. Эти зависимости реологической эффективности для ПКС с разной молекулярной структурой подтверждаются механизмом их действия [10]. В ПКС-2 более высокая плотность ионного заряда основной цепи, что повышает сорбцию молекул поликарбоксилата на поверхности цементных зерен и, как следствие, ведет к

улучшению начальной подвижности системы. Наличие в структуре продукта более длинных боковых цепей (с ММ ~ 2000 Da) обеспечивает бетонной смеси с ПКС-2 лучшую сохраняемость. Бетон с добавкой ПКС-3 обладает сниженными реологическими показателями, что обусловлено более низкой плотностью ионного заряда основной цепи ПКС-3 и более короткими боковыми полиоксипропиленгликолевыми цепями (с ММ ~ 1000 Da), которые не обеспечивают тот же уровень стерического отталкивания, что у ПКС-2. Быстрая потеря подвижности бетонной смеси с ПКС-3, скорее всего, также связана с недостаточным уровнем стерического эффекта и недостаточной длиной боковых цепей в ПКС-3.

Молекулы с повышенным электростатическим эффектом, лучше взаимодействуют с гидратированными цементными частицами и способны оказывать интенсифицирующее действие на процессы гидратации, что приводит к ускоренному росту новообразований на поверхности частиц клинкера и повышению прочности бетона.

Данные результаты (см. таблицу 6) демонстрируют снижение расхода цемента при использовании ПКС с 350 кг/м³ для состава с ЛСТ до 330 кг/м³ для бетона с ПКС, что позволяет получать бетон без потери прочности: прочности образцов ПКС-3 и ПКС-2: составляют 36,8 Мпа и 39,2 Мпа и различаются не более, чем на 10%, что не превышает нормального коэффициента вариации прочностных свойств бетона при испытании на осевое сжатие. В этом случае расход цемента на 1 м³ бетона меньше на 5,7 %, а расход ПКС по сравнению с ЛСТ ниже в 2,3 раза. Сокращение расхода ПКС по сравнению с пластификаторами предыдущего поколения позволяет уменьшить логистические затраты.

Известно, что использование ЛСТ в качестве пластифицирующей добавки дополнительно может способствовать повышенному воздухоовлечению, увеличивать пористость системы и снижать прочностные характеристики. ПКС лишены данного недостатка, при их использовании не всегда требуется дополнительно вводить пеногасители. Кроме того, ЛСТ – как отходы производства целлюлозно-бумажных комбинатов – не имеют постоянного химического состава и содержат различные примеси, вследствие чего бетон не имеет стабильных свойств. Напротив, ПКС производят путем регулируемого синтеза, он обладает значительно большей однородностью состава, что обеспечивает высокую стабильность его эксплуатационных характеристик.

Выводы

В результате исследования влияния молекулярной структуры поликарбоксилатных суперпластификаторов на подвижность и прочность бетонных смесей установлена их высокая эффективность по сравнению нафталинформальдегидными суперпластификаторами и техническими лигносульфонатами. Несмотря на более высокую цену ПКС при комплексной оценке, учитывающей все факторы (качество бетона, технологические параметры его получения, экономию цемента, логистику), себестоимость бетона с применением ПКС часто получается ниже, чем с использованием более дешевых пластификаторов старого поколения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев Б.В., Ин Иен-лян С., Кузнецова Т.В. Цементы и бетоны – тенденции развития. М.: Научный мир, 2012. 136 с.
2. Гусев Б.В. Перспективные технологии при производстве сборного железобетона. Ижевск: Издательский дом «КИТ», 2015. 205 с.
3. Тарасов В.Н., Лебедев В.С. Отечественные поликарбоксилатные суперпластификаторы производства ООО «НПП «Макромер» для бетона, гипса и строительных смесей // Бетон и железобетон. 2015. № 1. С. 58-60.

4. Liu J., Ran Q., Miao C., Qiao M. Effects of Grafting Densities of Comb-Like Copolymer on the Dispersion Properties of Concentrated Cement Suspensions. *Materials Transactions*. 2012. Vol. 53. P. 553-558.
5. Гусев Б.В., Петрунин С.Ю. Кавитационное диспергирование углеродных нанотрубок и модифицирование цементных систем // *Нанотехнологии в строительстве*. 2014. № 6. С. 50-57.
6. Долгарев В.А., Долгарев А.В., Тарасов В.Н., Лебедев В.С. Новые отечественные поликарбоксилаты для монолитных бетонов на основе гипсового вяжущего // *Технологии бетонов*. 2015. № 9-10. С. 13-15.
7. Вовк А.И. Добавки на основе отечественных поликарбоксилатов // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. 2012. № 9. С. 31-33.
8. Witt J., Plank J. A Novel Type of PCE Possessing Silyl Functionalities. 10th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Proceedings). Prague. 2012. P. 57-70.
9. Патент 2469975 РФ МПК С04В 24/26. Поликарбоксилатная пластифицирующая добавка для бетона, строительных растворов и сухих строительных смесей и способ ее получения (варианты) / В.Н. Тарасов, В.С. Лебедев, 2012. Бюл. № 35.
10. Plank J., Sachsenhauser B. Impact of Molecular Structure on Zeta Potential and Absorbed Conformation of α -Allyl- ω -Methoxypolyethylene Glycol - Maleic Anhydride Superplasticizers. *Journal of Advanced Concrete Technology*. 20067. Vol. 47 P. 233-239
11. Патент 2416581 РФ МПК С04В 11/00, С04В 28/14, В32В 1/04, С04В 111/20. Модификаторы для гипсовых суспензий и способ их применения / Д.М. Летткеман, М.П. Шейк, Ц. Лю, Д.В. Уилсон, Б. Рэндалл, Д.Р. Блэкберн, 2011. Бюл. № 11

REFERENCES

1. Gusev B.V., In Ien-lyan S., Kuznetsova T.V. *Tsementy i betony – tendentsii razvitiya* [Cement and concrete – trends] Moscow: Nauchnyy mir Publ., 2012. 136 p.
2. Gusev B.V. *Perspektivnye tehnologii pri proizvodstve sbornogo zhelezobetona* [Advanced technologies in the production of precast concrete] Izhevsk: Publishing house «KIT», 2015. 205 p.
3. Tarasov V.N., Lebedev V.S. *Otechestvennyye polikarboksilatnye superplastifikatory proizvodstva OOO «NPP «Makromer» dlya betona, gipsa i stroitel'nykh smesey* [Domestic polycarboxylate superplasticizers production “NPP Macromer” for concrete, plaster and mortar]. *Beton i zhelezobeton*. 2015. No 1, pp. 58-60.
4. Liu J., Ran Q., Miao C., Qiao M. Effects of Grafting Densities of Comb-Like Copolymer on the Dispersion Properties of Concentrated Cement Suspensions. *Materials Transactions*. 2012. Vol. 53. pp. 553-558.
5. Gusev B.V., Petrunin S.Ju. *Kavitacionnoe dispergирование uglevodnykh nanotrubok i modifitsirovanie cementnykh system* [Cavitation dispersion of carbon nanotubes and modification of cement system] *Nanotehnologii v stroitel'stve*. 2014. No 6. pp. 50-57.
6. Dolgarev V.A., Dolgarev A.V., Tarasov V.N., Lebedev V.S. *Novye otechestvennyye polikarboksilatnyye dlja monolitnykh betonov na osnove gipsovogo vjazhushhego* [New domestic polycarboxylate for monolithic concrete on the basis of gypsum binder] *Tehnologii betonov*. 2015. No 9-10. pp. 13-15.
7. Vovk A.I. *Dobavki na osnove otechestvennykh polikarboksilatov* [Additives based on domestic polycarboxylates] *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tehnologii XXI veka*. 2012. No 9. pp. 31-33.
8. Witt J., Plank J. A Novel Type of PCE Possessing Silyl Functionalities. 10th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Proceedings). Prague. 2012. P. 57-70.



9. Tarasov V.N., Lebedev V.S. Patent RF 2469975 IPC C04B 24/26. *Polikarboksilatnaja plastificirujushhaja dobavka dlja betona, stroitel'nyh rastvorov i suhih stroitel'nyh smesej i sposob ee poluchenija (varianty)* [Polycarboxylate plasticising additive for concrete, building mortars and dry construction mixes and method of its production (versions)] 2012. Byul. No 35.
10. Plank J., Sachsenhauser B. Impact of Molecular Structure on Zeta Potential and Absorbed Conformation of α -Allyl- ω -Methoxypolyethylene Glycol - Maleic Anhydride Superplasticizers. *Journal of Advanced Concrete Technology*. 20067. Vol. 47 P. 233-239.
11. Lettkeman D.M., Shejk M.P., Lju C., Uilson D.V., Rjendall B., Bljekbern D.R. Patent RF 2416581 IPC C04B 11/00, C04B 28/14, B32B 1/04, C04B 111/20. *Modifikatory dlja gipsovyh suspenzij i sposob ih primenenija* [Modifiers for gypsum suspensions and method of their application] 2011. Byul. No 11.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тарасов Владимир Николаевич

ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева», г. Владимир, Россия, кандидат химических наук, заведующий лабораторией,

E-mail: tarasov@macromer.ru

Tarasov Vladimir Nikolaevich

Lebedev Scientific-manufacturing company «Macromer» Ltd, Vladimir, Russia, candidate of chemical Sciences, Head of the Laboratory,

E-mail: tarasov@macromer.ru

Гусев Борис Владимирович

Президент Российской и Международной инженерной академии, г. Москва, Россия, член-корреспондент Российской академии наук, доктор технических наук, профессор

E-mail: info-rae@mail.ru

Gusev Boris Vladimirovich

President of the Russian and International Engineering Academy, Moscow, Russia, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of technical Sciences, Professor

E-mail: info-rae@mail.ru

Петрунин Сергей Юрьевич

ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева», г. Владимир, Россия, кандидат технических наук, руководитель группы-научный сотрудник.

E-mail: petrunin@macromer.ru

Petrinin Sergey Yurievich

Lebedev Scientific-manufacturing company «Macromer» Ltd, Vladimir, Russia, candidate of technical Sciences, Head of the Reaserch Team,

E-mail: petrunin@macromer.ru

Короткова Наталья Петровна

ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева», г. Владимир, Россия, Директор Научно-технического центра,

E-mail: korotkova@macromer.ru



Korotkova Natalia Petrovna

Lebedev Scientific-manufacturing company «Macromer» Ltd, Vladimir, Russia, R&D Director,

E-mail: korotkova@macromer.ru

Гарновесов Александр Павлович

ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева», г. Владимир, Россия, младший научный сотрудник.

E-mail: garnovesov@macromer.ru

Garnovesov Alexandr Pavlovich

Lebedev Scientific-manufacturing company «Macromer» Ltd, Vladimir, Russia, junior researcher

E-mail: garnovesov@macromer.ru

Корреспондентский почтовый адрес и телефон для контактов с авторами статьи:
600016, Владимир, Большая Нижегородская, д. 77, корпус 1. Тарасов В.Н.
8(920)905-72-07