

УДК 691.5

DOI: 10.15587/1729-4061.2017.106803

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ПРИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ ЩЕЛОЧНЫХ ЦЕМЕНТОВ

П. В. Кривенко

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: pavlo.kryvenko@gmail.com

Р. Ф. Рунова

Доктор технических наук, профессор

Кафедра технологии строительных

конструкций и изделий*

E-mail: runova@i.ua

И. И. Руденко

Кандидат технических наук*

E-mail: igor.i.rudenko@gmail.com

В. В. Скорик

Инженер-технолог

Аналитический отдел

ООО «УкрСКС»

пр. Академика Палладина, 34, г. Киев, Украина, 03680

В. В. Омельчук

Аспирант*

E-mail: galaxyvlad@gmail.com

*Научно-исследовательский институт вяжущих
веществ и материалов им. В. Д. Глуховского

Киевский национальный университет

строительства и архитектуры

пр. Воздуховлотский, 31, г. Киев, Украина, 03037

Проаналізовано проблему пластифікації цементів, лужне середовище яких визначає присутність сполук лужних металів, та запропоновано шляхи її вирішення. В якості альтернативи суперпластифікаторам на основі складних поліефірів запропоновано широке коло поверхнево-активних речовин, придатних для пластифікації лужних цементів. Органічні сполуки систематизовані за ефективністю дії як пластифікатори лужних цементів

Ключові слова: лужний цемент, хімічна добавка, поверхнево-активна речовина, гранульований доменний шлак, цементне тісто, пластична міцність

Проанализирована проблема пластификации цементов, щелочную среду которых определяет присутствие соединений щелочных металлов, и предложены пути ее решения. В качестве альтернативы суперпластификаторам на основе сложных полиэфиrow предложен широкий круг поверхностно-активных веществ, пригодных для пластификации щелочных цементов. Органические соединения систематизированы по эффективности действия в качестве пластификаторов щелочных цементов

Ключевые слова: щелочной цемент, химическая добавка, поверхностно-активное вещество, гранулированный доменный шлак, цементное тесто, пластическая прочность

1. Введение

Классификация химических добавок по основному технологическому эффекту позволяет заключить, что наиболее распространенным видом являются регуляторы реологических свойств растворных и бетонных смесей [1, 2], в первую очередь – пластификаторы и суперпластификаторы (СП). Добавки этих типов эффективны для цементов на основе портландцементного клинкера (ОРС), для которых и разрабатывались [3, 4].

При этом обеспечение эффективной пластификации щелочных цементов вызывает большую сложность, обусловленную изменением структуры химических добавок и адсорбции [5]. Дополнительная неоднозначность оценки действия добавки связана с широким диапазоном композиционного состава щелочных цементов, который регламентируется национальным стандартом Украины пятью типами [6]. Так, содержание портландцементного клинкера может изменяться от 0 до 100 %, а содержание щелочного компо-

нента разной природы – от 1,5 до 12,0 % в зависимости от композиционного состава (типа) цемента. Между тем, расширение сферы применения щелочных цементов в специальных бетонах вызывает необходимость регулирования реологическими свойствами бетонной смеси и ранним структурообразованием бетона.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Авторами работы [7] показано, что эффективность влияния пластификаторов на реологические параметры теста щелочного цемента зависит как от типа и дозировки таких добавок, так и от состава самого цемента. Снижение эффективности традиционных типов пластификаторов в системах с высокой ионной силой авторами исследования [8] связывается с соперничеством в адсорбции анионов таких систем с функциональными группами добавок. В методиках исследований взаимодействия в системе «цемент – пластификатор» су-

ществуют различные подходы [9]. Однако эффективность действия полимеров, как результат адсорбции, можно регулировать путем изменения химической природы добавок – молекулярной массы, заряда мономеров в молекулярной структуре, количества мономеров в основной и боковых цепях [5].

В работе [10] указывается на необходимость модификации молекулярной структуры пластификаторов с учетом изменений в механизме адсорбции таких добавок в щелочной среде и в проявлении ими диспергирующих функций в дисперсиях щелочных цементов

На преимущества молекулярной структуры простых поликарбоксилатных эфиров с боковыми цепями без гидрофильных групп обращается внимание авторов работы [5]. При этом боковые цепи таких полимеров практически не способны к адсорбции и создают стерическое препятствие между адсорбированными слоями [11].

Работой [12] показано, что при использовании щелочного цемента эффективность действия другого типа кислородсодержащих органических соединений жирного ряда – многоатомных спиртов (полиспиртов) на консистенцию бетонной смеси и на прочность бетона зависит от количества групп гидроксильных в молекуле спирта и от молекулярной массы. Это подтверждается результатами исследований диспергационно-коагуляционной структуры щелочного цементного теста по показателю пластической прочности [13, 14]. Приведена вариативность рецептуры цемента, при которой обеспечивается эффективность действия добавок ПАВ [10]. При этом отсутствие систематизации ПАВ с точки зрения избирательного действия с учетом состава цемента, не раскрыт характер процессов на ранней стадии структурообразования цементного камня.

Можно заключить, что изменение структуры наиболее эффективных для клинкерных цементов пластифицирующих добавок в среде щелочных цементов требует поиска органических соединений, способных влиять на начальное структурообразование щелочных цементов. При этом анализ состояния проблемы свидетельствует об отсутствии систематизации поверхностно-активных веществ (ПАВ) с точки зрения избирательного действия с учетом состава щелочного цемента, не раскрыт характер процессов на ранней стадии структурообразования цементного камня.

3. Цель и задачи исследования

Цель исследования состоит в экспериментальном обосновании эффективности ПАВ в качестве пластификаторов по оценке реологических свойств теста щелочных цементов. В результате это позволит систематизировать такие добавки для использования с учетом композиционного состава цемента.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- провести обоснованный выбор молекулярной структуры ПАВ для пластификации щелочных цементов;
- провести сравнительную оценку ПАВ как пластифицирующих добавок для модификации щелочных цементов при изменении состава;
- сделать заключение о целесообразности практического использования ПАВ в качестве химических

добавок для модификации строительных растворов и бетонов на основе щелочных цементов.

4. Материалы и методы исследований эффективности ПАВ по оценке реологических свойств теста щелочного цемента

4.1. Сырьевые материалы

Для пластификации щелочных цементов использованы ПАВ следующих групп (типов):

1 – многоатомные спирты (полиспирты) – органические вещества, содержащие более одной функциональной гидроксильной группы ($-OH$) и характеризующиеся общей формулой $C_nH_{2n+2}O_n$;

2 – полиэфиры простые (продукты оксиэтилирования полиспиртов) – вещества с общей структурной формулой $(OH-[R-O]_nH)$, где R – углеродный радикал, содержащий не менее двух атомов углерода, n – степень оксиэтилирования;

3 – оксиэтилированные жирные спирты (продукты оксиэтилирования высших жирных спиртов) – полиоксиэтиленовые эфиры спиртов с общей структурной формулой $(R-O-[CH_2-O-CH_2]_nH)$;

4 – карбоновые кислоты – органические соединения, содержащие одну или несколько функциональных карбоксильных ($-COOH$) и гидроксильных групп;

5 – соли, образующиеся в результате реакции гидроксидов щелочных металлов с органическими кислотами – карбоновыми, содержащими карбоксильную группу ($-COOH$), и сульфоновыми, содержащими сульфогруппу ($-SO_3H$).

Перечисленные органические соединения принадлежат к классу ациклических (алифатических) соединений или к соединениям жирного ряда, которые либо участвуют в получении пластификаторов, либо являются таковыми. Поэтому можно было предположить эффективность совмещения таких продуктов для работы в щелочной среде.

Среди рассматриваемых типов органических соединений к неионогенным ПАВ относятся продукты с протяженной полярной группой, получаемые путем оксиэтилирования. В свою очередь, ионогенные ПАВ могут относиться как к ациклическим, так и к карбоциклическим соединениям, и содержать полярные группы. Например, в роли такого анионного ПАВ может выступать добавка типа «ЛСТ», являющаяся соединением дифильного характера с функциональной группой ($-SO_3Na$).

В качестве шлаковой составляющей щелочных цементов был использован гранулированный доменный шлак (ГДШ) с содержанием стеклофазы 54,5 %, истинная плотность $\gamma=2,88$ г/см³, модуль активности $M_o=1,18$; модуль основности $M_a=0,15$. Компонентом щелочных цементов служил также портландцементный клинкер следующего химического состава, %: SiO₂ – 21,3; Al₂O₃ – 5,9; Fe₂O₃ – 4,6; MgO – 1,2; CaO – 64,9; Na₂O – 0,3; K₂O – 0,31; SO₃ – 0,86. В качестве щелочных компонентов цементов использовали соду кальцинированную техническую (Na₂CO₃) и пятияводный метасиликат натрия (Na₂SiO₃×5H₂O).

Цементы получали смешиванием ингредиентов в лопастном смесителе типа «Хобарт», применяемому при испытаниях цемента по EN 196-1. Дисперсность

цементов характеризовалась удельной поверхностью 450 м²/кг (по Блейну).

Рассмотрены три типа щелочных цементов (табл. 1) с содержанием ГДШ от 0 % до 100 % – шлакощелочной цемент (тип I), щелочной портландцемент (тип II) и щелочной шлакопортландцемент (тип IV).

Таблица 1

Составы щелочных цементов

| Состав цемента № | Тип цемента | Содержание, % | | | | |
|------------------|-------------|---------------|---------|---------------------------------|---|----------------------|
| | | ГДШ | Клинкер | Щелочной компонент | | |
| | | | | Na ₂ CO ₃ | Na ₂ SiO ₃ ×5H ₂ O | по Na ₂ O |
| 1 | II | 0,0 | 100,0 | – | 2,5 | 0,7 |
| 2 | IV | 50,0 | 50,0 | 2,5 | – | 1,5 |
| 2a | IV | 50,0 | 50,0 | 2,5 | – | 1,5 |
| 3 | IV | 50,0 | 50,0 | – | 3,0 | 0,9 |
| 4 | IV | 69,0 | 31,0 | 3,0 | – | 1,8 |
| 5 | IV | 69,0 | 31,0 | – | 3,5 | 1,0 |
| 6 | IV | 88,0 | 12,0 | 3,5 | – | 2,0 |
| 7 | I | 100,0 | – | 4,0 | – | 2,3 |
| 8 | I | 100,0 | – | – | 5,0 | 1,5 |
| 9 | I | 100,0 | – | 4,5 | – | 2,6 |

Примечание: в составах № 2–8 содержится лигносульфонат натрия (1 % от массы цемента); в составах № 1 и № 2a содержится соответственно 9,0 и 6,5 % CaSO₄·0,5H₂O

Таким образом, содержание ГДШ служило основным фактором изменения композиционного построения щелочных цементов, определяющим соответственно и расход щелочного компонента разной природы (табл. 2).

Таблица 2

Характеристика щелочных цементов

| Состав цемента № (по табл. 1) | Т.Н.Г., % | Начало схватывания, ч/мин | Прочность при сжатии, МПа, после твердения в течение, сут | | |
|-------------------------------|-----------|---------------------------|---|------|------|
| | | | 2 | 7 | 28 |
| | | | 1 | 26,0 | 0:30 |
| 2 | 23,0 | 0:45 | 21,4 | 30,6 | 39,4 |
| 2a | 24,0 | 1:10 | 21,7 | 38,5 | 48,6 |
| 3 | 22,0 | 0:59 | 23,5 | 34,0 | 41,4 |
| 4 | 24,0 | 0:55 | 15,1 | 31,3 | 40,2 |
| 5 | 23,5 | 1:08 | 18,9 | 32,6 | 41,9 |
| 6 | 24,5 | 1:00 | 6,9 | 26,3 | 38,9 |
| 7 | 23,4 | 0:50 | 7,2 | 26,9 | 39,5 |
| 8 | 23,6 | 0:55 | 11,6 | 28,5 | 40,2 |
| 9 | 24,9 | 0:20 | 10,2 | 24,5 | 40,1 |

В качестве модифицирующих химических добавок использовали ПАВ охарактеризованных типов:

- 1 – глицерин (трехатомный спирт) и этиленгликоль (двухатомный спирт);
- 2 – полиэтиленгликоль (простой полиэфир);
- 3 – синтанол и препарат «ОС-25» Украина (ПАО «Завод тонкого органического синтеза «Барва») – ПАВ на основе полиоксисилиленгликолевых эфиров синтетических первичных высших жирных спиртов;
- 4 – салициловая кислота (C₆H₄(OH)COOH);

5 – добавка на основе глюконата натрия «Mapepard SD 2000» Италия (Mapei);

6 – лигносульфонат натрия «ЛСТ» Норвегия (Borrespers).

Кроме того, использованы традиционные для портландцемента продукты на основе полиакрилатных и поликарбоксилатных эфиров (типы «ПА» и «ПК»): «Dynamon SR 2», «Vinavil fluxe» Италия (Mapei), «Stachement 2572» Чехия (Stachema) и «JK-04PP» Китай (JIANKAI). Лигносульфонат натрия использован в составе комплексной добавки (КД) для цементов составов № 2...8.

Добавки вводили с водой затворения в виде растворов, в виде пасты (синтанол) и в виде порошка (препарат «ОС-25», ЛСТ, «JK-04PP», «Vinavil fluxe»).

4. 2. Методы определения реологических свойств цементного теста

Реологические свойства цементного теста оценивали по изменению пластической прочности P_m ($1 \cdot 10^{-3}$ Па=1 мПа), которую определяли по формуле:

$$P_m = k \frac{F}{h^2}, \quad (1)$$

где k – постоянная, значение которой зависит от угла при вершине конуса; F – сила (нагрузка), действующая на конус; H ; h – глубина погружения конуса в цементное тесто, м.

Пластифицирующий эффект действия добавок определяли по начальным значениям пластической прочности (P_m) цементного теста. При этом содержание воды в цементном тесте было принято постоянным и обеспечивало его нормальную плотность без добавок (табл. 2).

Сохранность консистенции (интенсивность структурообразования) в зависимости от природы используемой добавки оценивали по изменению показателя P_m во времени. Соответствие консистенции цементного теста нормальной плотности обеспечивали за счет уменьшения расхода воды при введении добавки.

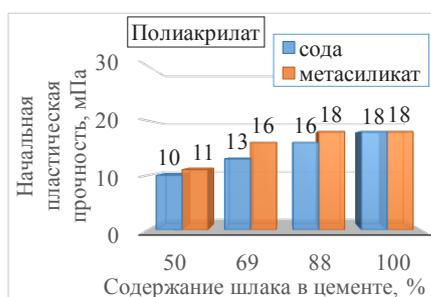
5. Результаты исследований и обсуждение эффектов действия добавок на реологию цементного теста

В качестве критериев эффективности действия добавок приняты: природа основного действующего вещества добавок ПАВ как основной фактор влияния на начальное значение пластической прочности, продолжительность индукционного периода, скорость роста значений P_m после его окончания.

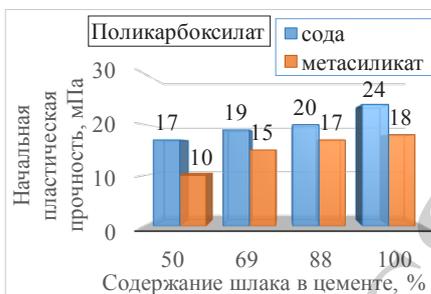
Анализ результатов целесообразен с позиции одного из определяющих положений теории щелочных цементов – роли композиционного состава в достижении эффективности применения ПАВ, который определен выбором составов цемента согласно табл. 1.

Сложные полиэфиры целесообразны для пластификации щелочного цемента, не содержащего ГДШ. Пластифицирующий эффект характеризуется уменьшением начальной P_m от 50 до 10 мПа для добавок типа «ПК» и до 15 мПа для добавок типа «ПА». Сохранность пластифицирующего эффекта до 1 ч обусловлена постепенным растворением сравнительно малого содержания метасиликата натрия (0,7 % по Na₂O) в составе щелочного цемента.

Установлено, что сложные полиэфиры оказывают эффективное влияние на структурообразование цементного теста (рис. 1, а, б) лишь до некоторого предела содержания щелочного компонента (соответственно – ГДШ). Например, при 50 % ГДШ в присутствии кальцинированной соды (1,5 % по Na₂O) фиксируется уменьшение начальных значений P_m от 50 мПа (контрольный состав) до 10–11 мПа. При увеличении концентрации щелочного компонента по Na₂O до 1,8 % для кальцинированной соды и до 1,0 % для метасиликата натрия (при содержании ГДШ 69 %) начальная P_m повышается и составляет уже 13–18 мПа. При 88 % ГДШ и увеличении содержания Na₂O до 2,3–2,6 % (для соды) и до 1,5 % (для метасиликата натрия) – начальная $P_m \approx 16$ –20 мПа. Кроме того, интенсифицируется структурообразование цементного теста.



а



б

Рис. 1. Влияние добавок сложных полиэфиоров на изменение начальной пластической прочности цементного теста: а – полиакрилат; б – поликарбоксилат

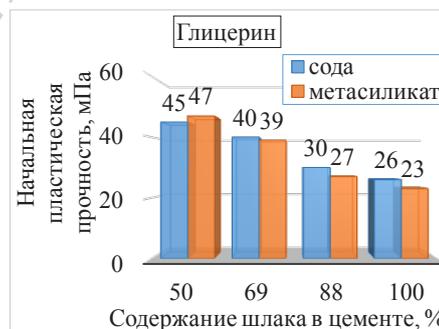
Такие добавки позволяют увеличить продолжительность индукционного периода структурообразования до 2 ч с последующим интенсивным ростом значений P_m , а при использовании метасиликата натрия этот период увеличивается до 2,5 ч.

При максимальном содержании ГДШ (100 %) и соответствующем увеличении щелочного компонента в цементе, начальные значения P_m увеличиваются до 18–24 мПа (рис. 1, а, б), а продолжительность индукционного периода сокращается до 0,5–1,0 ч в зависимости от вида анионной составляющей щелочного компонента. Таким образом, подтверждено деструктивное влияние высокощелочных сред на ПАВ на основе сложных эфиров (сложных полиэфиоров), связанное с гидролизом.

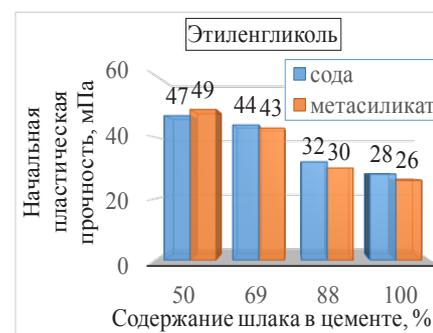
Полиспирты в отличие от добавок на основе сложных полиэфиоров в щелочном цементе с содержанием клинкера 100 % (состав № 1) пластифицирующим эффектом не обладают, что подтверждается увеличением

значений P_m с 50 до 55 мПа для глицерина (рис. 2, а) и до 60 мПа для этиленгликоля (рис. 2, б).

Целесообразность использования добавок в виде полиспиртов в составе КД в общем случае повышается с увеличением щелочного компонента в составе цемента. Так, в системах с содержанием 50 % ГДШ и соответственно 2,5 % кальцинированной соды (1,5 % по Na₂O) использование органических соединений этого типа еще не достаточно эффективно с точки зрения проявления эффекта пластификации. То же относится и к влиянию полиспиртов на сохранение консистенции цементного теста. Использование добавки полуводного гипса как регулятора схватывания или замена кальцинированной соды метасиликатом натрия в составе цемента не позволяет существенно уменьшить начальные значения P_m или положительно повлиять на кинетику структурообразования цементного теста. Однако уже при увеличении содержания ГДШ до 69–88 % и соответственно щелочного компонента (по Na₂O) до 1,8–2,0 % для соды и до 1,0 % для метасиликата натрия эффективность действия полиспиртов в составе КД возрастает. Это сопровождается уменьшением начальных значений P_m до 30–32 мПа (т. е. на 36–40 %) и увеличением длительности индукционного периода до 0,5 ч. При увеличении содержания ГДШ до 100 % начальные значения P_m уменьшаются еще значительнее – до 23 мПа (на 46 %) и увеличивается до 1 ч продолжительность индукционного периода.



а



б

Рис. 2. Влияние добавок полиспиртов на изменение начальной пластической прочности цементного теста: а – глицерин; б – этиленгликоль

Следует заметить, что в тесте щелочного цемента типа I полиспирты проявляют пластифицирующий эффект и без участия ЛСТ, который оказывается выше, чем у последнего. При увеличении количества гидроксильных групп в молекуле полиспирта, и соот-

ответственно увеличению его молекулярной массы, достигается повышенный пластифицирующий эффект его действия, проявляющийся в снижении начальных значений P_m . Однако использование полиспиртов и добавки ЛСТ в комплексе позволяет увеличить пластификацию, что подтверждается снижением значений P_m .

Лигносulfонат натрия в щелочных цементах типа II (состав I) характеризуется достаточно высоким пластифицирующим эффектом действия при уменьшении начальной пластической прочности цементного теста с 50 до 15 мПа. При этом длительность индукционного периода составляет около 1 ч с последующим интенсивным структурообразованием.

Простые полиэфиры и *оксиэтилированные жирные спирты* характеризуются пластифицирующим эффектом в системах на основе щелочного портландцемента. Об этом свидетельствует уменьшение значений начальной пластической прочности цементного теста на 30 % (рис. 3, а) и 10 % (рис. 3, б) соответственно.

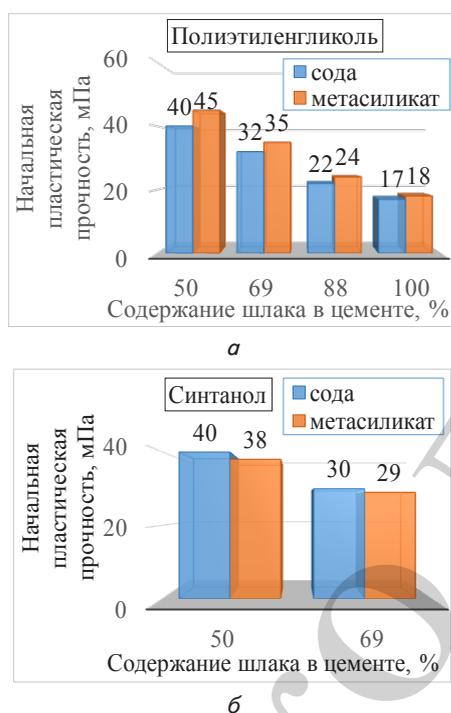


Рис. 3. Влияние добавок простого полиэфира и оксиэтилированного жирного спирта на изменение начальной пластической прочности цементного теста: а – полиэтиленгликоль; б – синтанол

Эффективность действия простых полиэфира повышается с увеличением содержания ГДШ в противоположность сложным полиэфирам. Простые полиэфиры действуют аналогично полиспиртам. Так, при 50 % ГДШ в присутствии кальцинированной соды в составе цемента введение полиэтиленгликоля не позволяет эффективно изменить консистенцию цементного теста или продлить индукционный период структурообразования (рис. 4, а). Наращивание значений P_m наблюдается уже через 10 мин после затворения. При замене соды метасиликатом натрия и использовании полуводного гипса продолжительность индукционного периода можно продлить лишь до 0,5 ч.

С увеличением содержания ГДШ до 69 % эффективность действия добавки полиэтиленгликоля растет. Так,

начальные значения P_m снижаются с 50 мПа для контрольного состава снижаются до 32–35 мПа (рис. 3, а). При этом удлиняется до 40 мин индукционный период структурообразования. При повышении содержания ГДШ до 88 % пластифицирующий эффект действия ПАВ увеличивается, что фиксируется уменьшением начальной пластической прочности до 22–4 мПа (на 52–56 %). При максимальном содержании ГДШ (100 %) пластифицирующий эффект действия полиэтиленгликоля увеличивается с соответствующим уменьшением начальной пластической прочности на 64–66 % (рис. 4, б) и увеличением индукционного периода до 1 ч 20 мин.

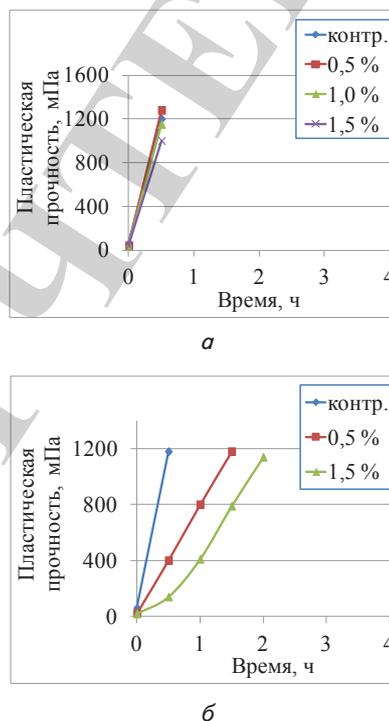


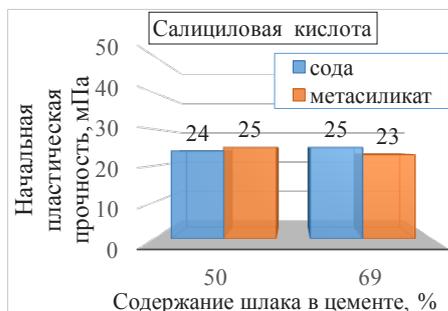
Рис. 4. Изменение пластической прочности цементного теста с добавкой простого полиэфира во времени: а – цемент типа IV (состав 2 по табл. 1); б – типа I (состав 7 по табл. 1)

Таким образом, молекулярная структура простых полиэфира более устойчива к действию высокощелочных сред, в т.ч. растворимых силикатов натрия, чем сложных полиэфира.

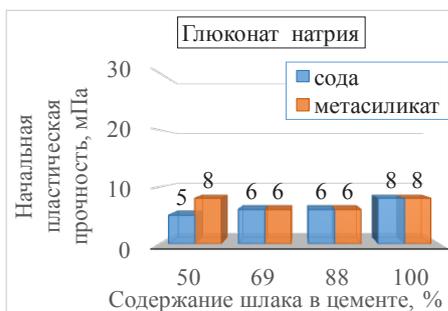
Эффективность модификации щелочных цементов ПАВ в виде оксиэтилированных жирных спиртов в составе КД также повышается пропорционально содержанию шлаковой составляющей и щелочного компонента. В общем случае это позволяет, уменьшая начальную пластическую прочность цементного теста, расширить продолжительность индукционного периода. При замене соды метасиликатом натрия эффективность действия добавки возрастает. Модификация щелочного цемента добавками данного типа является эффективной с точки зрения регулирования в широком диапазоне длительностью индукционного периода с последующим интенсивным ростом пластической прочности. Даже при минимальном расходе добавки (0,5 %) индукционный период увеличивается до 1–2 ч.

Карбоновая кислота в составе КД эффективна только при высоком содержании щелочного компонен-

та. Так, при 88 % ГДШ добавка салициловой кислоты снижает начальную P_m на 50–52 % по сравнению с контрольным составом (рис. 5, а).



а



б

Рис. 5. Влияние добавок карбоновой кислоты и натриевой соли карбоновой кислоты на изменение начальной пластической прочности цементного теста: а – салициловая кислота; б – глюконат натрия

При этом увеличивается до 1,5 ч продолжительность индукционного периода. Увеличение содержания щелочного компонента при 100 % ГДШ в составе цемента не оказывает отрицательного влияния на эффективность действия добавки.

Натриевая соль карбоновой кислоты оказывает наибольшее влияние на снижение начальной P_m и замедление структурообразования щелочных цементов.

Так, в щелочных цементах типа II с максимальным содержанием клинкера 100 % (состав № 1) пластифицирующий эффект добавки глюконата натрия подтверждается уменьшением значений начальной P_m с 50 до 25 мПа (рис. 5, б). Кроме того, наблюдается наименьшая интенсивность структурообразования цементного теста. При содержании в цементе 50 % ГДШ в присутствии кальцинированной соды, эта добавка в составе КД проявляет наибольший пластифицирующий эффект: начальная P_m достигает 5 мПа. При этом индукционный период удлинняется до 2–2,5 ч с последующим интенсивным ростом значений P_m . При введении дополнительно полуводного гипса или замене соды метасиликатом натрия индукционный период можно увеличить до 3 ч.

6. Обсуждение результатов исследования эффективности действия ПАВ в качестве пластификаторов

Изменение эффективности действия ПАВ в качестве пластифицирующих добавок отражает общие закономерности, характерные для групп (типов) орга-

нических веществ, к которым они относятся. Полученные закономерности распространяются на цементные системы рассмотренной широкой линейки составов. Это дает основание сделать практические выводы о целесообразности применения таких добавок с целью пластификации растворов и бетонных смесей на основе щелочных цементов. Кроме того, по продолжительности индукционного периода можно судить о способности бетонной и растворной смеси к сохранению консистенции во времени.

По комплексу критериев эффективности наиболее перспективными для управления структурообразованием цементов типа II являются добавки на основе лигносульфоната натрия, щелочной соли карбоновой кислоты, сложных и простых полиэфиров.

Добавки ПАВ на основе сложных полиэфиров эффективны для модификации щелочных цементов лишь до некоторого предела содержания шлака и соответственно щелочного компонента. При введении щелочного компонента в сухом виде («цементная» технология) негативное влияние щелочного компонента на структуру добавки типов «ПА» и «ПК» проявляется только при переходе состава цемента от типа IV (щелочной шлакопортландцемент) к типу I (шлакощелочной цемент). Это проявляется в снижении эффекта пластификации и потере сохранности консистенции. В случае же введения щелочного компонента в виде раствора («бетонная» технология) снижение эффективности действия этих добавок проявляется интенсивнее и при меньшем количестве шлака в цементе.

Щелочная соль карбоновой кислоты проявляет сравнительно высокий пластифицирующий эффект, но негативно влияет на развитие прочности искусственного камня независимо от состава щелочного цемента.

По принятому комплексу критериев эффективности наиболее перспективными для управления структурообразованием щелочных цементов с максимальным содержанием шлака (до 100 %) являются добавки простых полиэфиров, оксиэтилированных жирных спиртов и полиспиртов.

7. Выводы

1. Молекулярная структура органических соединений класса ациклических (алифатических) или соединений жирного ряда обеспечивает эффект пластификации щелочных цементов. Стабильность молекулярной структуры таких ПАВ в щелочной среде определяется отсутствием связей, характерных для сложных эфиров – основного действующего вещества современных наиболее эффективных для клинкерных цементов пластифицирующих добавок.

2. Полученные реологические характеристики теста щелочных цементов, модифицированных химическими добавками, позволяют дать сравнительную оценку эффективности действия добавок ПАВ в таких системах.

По начальным значениям пластической прочности цементного теста пластифицирующий эффект действия ПАВ уменьшается в следующем порядке:

– для цемента типа II (100 % портландцементного клинкера и менее 1,0 % Na_2O) – сложный полиэфир >

>лигносульфонат натрия>щелочная соль карбоновой кислоты > простой полиэфир > оксиэтилированный жирный спирт > полиспирт;

– для цемента типа IV (от 50 до 69 % ГДШ и от 1,0 до 1.5 % Na₂O) – щелочная соль карбоновой кислоты > сложный полиэфир > простой полиэфир > полиспирт;

– для цемента типа I (от 88 до 100 % ГДШ и более 1.5 % Na₂O) – щелочная соль карбоновой кислоты > простой полиэфир > сложный полиэфир > оксиэтилированный жирный спирт > карбоновая кислота > полиспирт.

По *увеличению времени сохранения консистенции* цементного теста действие ПАВ уменьшается в ряду:

– для цемента типа II – щелочная соль карбоновой кислоты > сложный полиэфир > лигносульфонат натрия > оксиэтилированный жирный спирт > простой полиэфир > полиспирт;

– для цемента типа IV – щелочная соль карбоновой кислоты > сложный полиэфир > простой полиэфир > полиспирт;

– для цемента типа I – щелочная соль карбоновой кислоты > оксиэтилированный жирный спирт > простой

полиэфир > карбоновая кислота > полиспирт > сложный полиэфир.

По *эффекту замедления схватывания или твердения*, оцениваемый по скорости набора пластической прочности цементного теста, действие ПАВ снижается в следующем порядке:

– для цемента типа II – щелочная соль карбоновой кислоты > сложный полиэфир > оксиэтилированный жирный спирт > полиспирт > лигносульфонат натрия > простой полиэфир;

– для цемента типа IV – щелочная соль карбоновой кислоты > сложный полиэфир > простой полиэфир > полиспирт;

– для цемента типа I – щелочная соль карбоновой кислоты > карбоновая кислота > оксиэтилированный жирный спирт > простой полиэфир > полиспирт > сложный полиэфир.

3. Выявленные закономерности в дальнейшем могут получить практическое применение при создании на основе рассмотренных органических соединений коммерческих продуктов в виде пластифицирующих добавок для бетонов и строительных растворов.

Литература

1. Science and technology of concrete admixtures [Text] / P. Aitcin, R. Flatt (Eds.). – Elsevier, 2016. – 613 p. doi: 10.1016/c2015-0-00150-2
2. Gelardi, G. Working mechanisms of water reducers and superplasticizers [Text] / G. Gelardi, R. J. Flatt // Science and Technology of Concrete Admixtures. – 2016. – P. 257–278. doi: 10.1016/b978-0-08-100693-1.00011-4
3. Houst, Y. F. Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project) [Text] / Y. F. Houst, P. Bowen, F. Perche, A. Kauppi, P. Borget, L. Galmiche et. al. // Cement and Concrete Research. – 2008. – Vol. 38, Issue 10. – P. 1197–1209. doi: 10.1016/j.cemconres.2008.04.007
4. Zhang, Y.-R. Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes [Text] / Y.-R. Zhang, X.-M. Kong, Z.-B. Lu, Z.-C. Lu, S.-S. Hou // Cement and Concrete Research. – 2015. – Vol. 67. – P. 184–196. doi: 10.1016/j.cemconres.2014.10.004
5. Marchon, D. Molecular design of comb-shaped polycarboxylate dispersants for environmentally friendly concrete [Text] / D. Marchon, U. Sulser, A. Eberhardt, R. J. Flatt // Soft Matter. – 2013. – Vol. 9, Issue 45. – P. 10719. doi: 10.1039/c3sm51030a
6. ДСТУ Б В.2.7-181:2009. Будівельні матеріали. Цементи лужні. Технічні умови [Текст]. – К.: Мінрегіонбуд України, 2009. – 12 с.
7. Palacios, M. Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes [Text] / M. Palacios, Y. F. Houst, P. Bowen, F. Puertas // Cement and Concrete Research. – 2009. – Vol. 39, Issue 8. – P. 670–677. doi: 10.1016/j.cemconres.2009.05.005
8. Plank, J. Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface [Text] / J. Plank, Ch. Winter // Cement and Concrete Research. – 2008. – Vol. 38, Issue 5. – P. 599–605. doi: 10.1016/j.cemconres.2007.12.003
9. Yamada, K. Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers [Text] / K. Yamada // Cement and Concrete Research. – 2011. – Vol. 41, Issue 7. – P. 793–798. doi: 10.1016/j.cemconres.2011.03.007
10. Palacios, M. Repulsion forces of superplasticizers on ground granulated blast furnace slag in alkaline media, from AFM measurements to rheological properties [Text] / M. Palacios, P. Bowen, M. Kappl, H. J. Butt, M. Stuer, C. Pecharroman et. al. // Materiales de Construcción. – 2012. – Vol. 62, Issue 308. – P. 489–513. doi: 10.3989/mc.2012.01612
11. Flatt, R. Superplasticizers and the rheology of concrete [Text] / R. Flatt, I. Schöber // Understanding the Rheology of Concrete. – 2012. – P. 144–208. doi: 10.1533/9780857095282.2.144
12. Rudenko, I. Polyols based admixtures as plasticizers for alkaline fine-grained concretes [Text] / I. Rudenko, A. Gergalo, V. Skorik // In Proc. of the 18th International Conference on Building Materials “Ibausil”. – Weimar, Germany, 2012.
13. Runova, R. Formation of plastic strength of slag-alkaline cement pastes with polyols [Text] / R. Runova, I. Rudenko, V. Skorik // In Proc. of the International Conference on Quality Strategy in Industry and Education. – Varna, Bulgaria, 2013.
14. Krivenko, P. Plasticizing alkaline cements: state-of-the-art and solutions [Text] / P. Krivenko, R. Runova, I. Rudenko // In Proc. of the 14th International Congress on the Chemistry of Cement. – Beijing, China, 2015.