

УДК 666.972.16

**ОПТИМИЗАЦИЯ РАСХОДА СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА СПБ
С УЧЕТОМ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ НА ЦЕМЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ****Д.И. САФОНЧИК, канд. техн. наук, доц. В.В. БОЗЫЛЕВ
(Полоцкий государственный университет)**

Приведены результаты выполненного комплекса исследований по изучению механизма действия и определению оптимальной дозировки суперпластификатора СПБ при использовании различных цементов, выпускаемых в Республике Беларусь. Установлено, что при достижении расхода добавки, обеспечивающего максимальный пластифицирующий эффект, наступает предел диспергирования флокул цемента и предел поверхностной адсорбции добавки поверхностью частиц цемента.

Изготовление бетонных и железобетонных изделий, конструкций зданий с высокими эксплуатационными характеристиками в настоящее время ориентировано на применение высокоэффективных пластифицирующих добавок, получивших в мировой практике торговое название суперпластификаторы. Как правило, это специально приготовленные на основе высокомолекулярных поверхностно-активных веществ модификаторы, активно участвующие в процессах гидратации, структурообразования и твердения цементных систем.

Первые высокоэффективные разжижители бетонных смесей были запатентованы в 1935 г., но широкое распространение и применение они получили лишь в 60-е годы XX в., и с тех пор суперпластификаторы заняли ведущее место в ассортименте химических добавок [1].

В Республике Беларусь наиболее распространенной пластифицирующей добавкой является суперпластификатор С-3, выпускаемый в г. Мозыре на основе поставляемого из России или Украины нафталина, а также импортируемая из России добавка С-3. Высокая стоимость сдерживает широкое применение этой добавки в строительной индустрии. Следовательно, разработка недорогих и эффективных суперпластификаторов на основе доступных вторичных продуктов химических производств является важной научной и технологической задачей.

На Новополоцком заводе БВК выпускается относительно недорогая комплексная пластифицирующая добавка СПС, сырьем для которой служит тяжелая смола пиролиза - крупнотоннажный отход при изготовлении полиэтилена на ОАО «Полимир» (г. Новополоцк). Спектр действия добавки СПС обеспечивает пластифицирующий эффект и ускорение набора прочности бетонами в ранние сроки твердения. Наличие значительного количества сульфата натрия (до 60 %) в составе добавки СПС сужает область ее применения из-за опасности возникновения сульфатной коррозии бетона, возможности появления высолов на поверхности изделий. Известный суперпластификатор С-3 также содержит в своем составе Na_2SO_4 (около 10 %).

С целью повышения пластифицирующей способности до уровня добавок-суперпластификаторов в добавке СПС количество сульфата натрия было уменьшено до значения, соответствующего содержанию Na_2SO_4 в суперпластификаторе С-3. Для этого использовали особенность сульфата натрия - способность легко переходить в кристаллическое состояние при снижении температуры раствора. На этом основана разработанная технология получения суперпластификатора из пластификатора СПС. Новая добавка получила условное название «Добавка пластифицирующая СПБ для бетонов и растворов» [2]. Согласно принятой классификации по СТБ 1112 добавка СПБ относится к 1 группе пластифицирующих добавок (суперпластификаторы) [3].

Использование новой добавки в строительной отрасли требует проверки ее работоспособности на цементах, выпускаемых в Республике Беларусь. Цементы отличаются минералогическим составом, содержанием алюминатов, что влияет на расход добавки, обеспечивающий максимальный пластифицирующий эффект.

Для оценки эффективности проведены исследования пластифицирующей способности добавки СПБ и прочности на цементах, изготавливаемых заводами Республики Беларусь. Добавка вводилась в цементное тесто двумя способами - вместе с водой затворения (совместный ввод) или через пять минут после введения воды затворения (раздельный ввод).

Для изучения подвижности цементного теста с добавкой СПБ использовали мини-конус НИИЖБ [4]. Подвижность оценивали по расплыву цементного теста под действием силы тяжести после снятия мини-конуса. Добивались расплыва 6 см для бездобавочного состава цементного теста с использованием изучаемых цементов. Со стабилизированным водоцементным отношением готовили цементное тесто, модифицированное добавкой СПБ, замеряли диаметр расплыва. Расход добавки СПБ находился в

пределах 0,2 - 1,2 % от массы цемента. Прочность цементного камня определяли на образцах-кубах с ребром 20 мм.

В табл. 1 приведены результаты определения подвижности и прочности цементных систем, модифицированных добавкой СПБ. Полученные данные указывают на то, что количество добавки СПБ, необходимое для достижения максимального пластифицирующего эффекта, неодинаково для разных цементов и при разных способах ввода добавки.

На рис. 1 для Волковысского цемента представлены графические зависимости изменения прочности цементного камня и подвижности цементного теста в зависимости от количества и способа ввода добавки. Значения расходов добавки, обеспечивающих достижение максимального пластифицирующего эффекта, для Волковысского цемента при совместном вводе равны 0,9 - 1,0 %, а при раздельном - 0,6 - 0,7 %. Для Костюковичского цемента эти значения равны соответственно 0,8 - 1,0 % и 0,6 - 0,8 %. Для Кричевского цемента - 0,8 - 1,0 % и 0,5 - 0,7 %.

В настоящее время отсутствует единое мнение о механизме действия добавок - суперпластификаторов, о причинах возникновения разжижающего эффекта. В связи с этим требуется проведение исследований по изучению механизма действия суперпластификатора СПБ в цементных системах, что позволит выработать рекомендации по рациональным областям использования и оптимальным дозировкам, способам ввода добавки СПБ.

Таблица 1

Подвижность цементного теста и прочность цементного камня, модифицированного добавкой СПБ

Количество добавки СПБ, %	Вид цемента			Вид цемента		
	Костюковичский ПЦ 500-ДО	Волковысский ПЦ 500-ДО	Кричевский ПЦ 500-ДО	Костюковичский ПЦ 500-ДО	Волковысский ПЦ 500-ДО	Кричевский ПЦ 500-ДО
	Подвижность, см			Прочность, МПа		
0	6,0 (6,0)*	6,0 (6,0)	6,0 (6,0)	49,3 (52,0)	45,0 (47,4)	49,5 (51,0)
0,2	6,2 (7,5)	7,0 (7,0)	7,0 (9,8)	50,0 (52,0)	45,8 (47,6)	49,4 (53,0)
0,4	9,1 (11,4)	10,0(13,5)	11,3 (14,7)	50,6 (53,0)	46,2 (48,5)	50,3 (52,0)
0,6	12,9(16,9)	14,4(17,0)	14,8(17,4)	50,0 (52,6)	44,0 (48,5)	49,4 (50,5)
0,8	16,8(17,8)	16,8(18,0)	16,8(18,0)	48,9 (51,0)	42,0 (47,0)	47,4 (47,0)
1,0	17,9(18,0)	17,4(18,0)	18,0(18,0)	47,1 (49,0)	39,0 (45,0)	44,4 (45,0)
1,2	18,0(18,0)	17,9(18,0)	18,0(18,0)	43,5 (47,0)	37,0 (44,0)	41,5 (42,3)

* - в скобках указаны значения величин при раздельном вводе

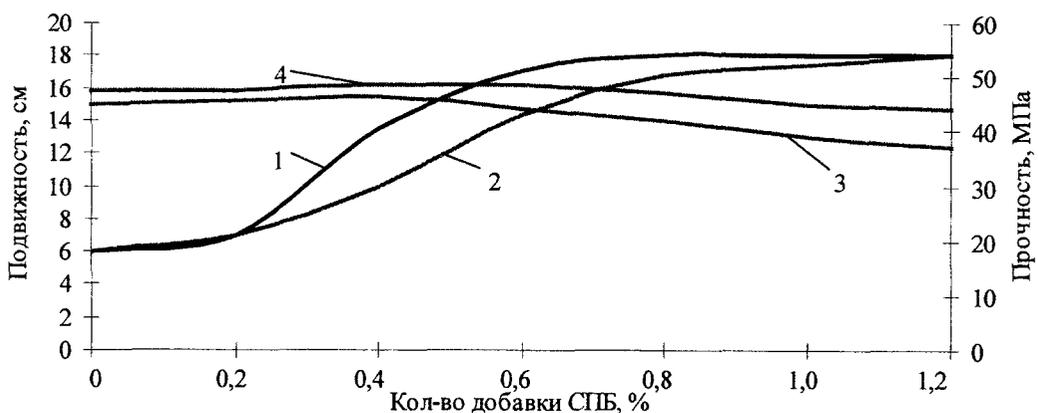


Рис. 1. Изменение подвижности цементного теста и прочности цементного камня (Волковысский цемент ПЦ 500-ДО):

- 1 - подвижность при совместном вводе; 2 - подвижность при раздельном вводе;
3 - прочность при совместном вводе; 4 - прочность при раздельном вводе

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что механизм действия ряда пластифицирующих добавок, таких как СДБ, черный сульфатный щелок, связан с уменьшением поверхностного натяжения воды. Известно, что вода, вводимая в бетонную смесь при ее изготовлении, должна равномерно тонким слоем смочить всю суммарную поверхность цементных частиц и заполнителей. Но вода обладает значительным поверхностным натяжением, т.е. между молекулами воды, находящимися в ее поверхно-

стном слое на границе раздела фаз, действуют значительные силы сцепления, препятствующие ее растеканию. Большое поверхностное натяжение воды препятствует ее равномерному распределению на твердых частицах бетонной смеси. Введение добавок, снижающих поверхностное натяжение воды, способствует равномерному распределению ее в бетонных смесях [5, 6].

Механизм действия других пластификаторов не связан с уменьшением поверхностного натяжения воды и носит комплексный характер. При их введении имеет место пептизация, дефлокуляция агрегированных частиц цемента. Адсорбированные на поверхности частиц молекулы олигомера разделяют их, экранируют силы межмолекулярного притяжения и придают цементно-водной суспензии однородность. При этом из флокул высвобождается иммобилизованная вода, вследствие чего увеличивается объем дисперсной фазы, суспензия разжижается и вязкость ее снижается. К таким добавкам относится, например, суперпластификатор С-3 [7].

Определение активных компонентов добавки СПБ проводили согласно СТБ 1112 методом спектрометрии [3]. Для испытаний исследуемая добавка высушивалась до постоянной массы, измельчалась и перемешивалась с бромидом калия. Полученную смесь спрессовывали в таблетку и регистрировали инфракрасный спектр в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹ с помощью инфракрасного спектрофотометра марки AVATAR 330 (Thermo Nicolet).

ИК-спектры добавки СПБ приведены на рис. 2. Характерным является отнесение следующих полос поглощения: 3445 см⁻¹ (валентные колебания связей О – Н); 3060 см⁻¹ (валентные колебания связей С_{аром} – Н); 2945 и 2870 см⁻¹ (валентные колебания связей С – Н); 1630 см⁻¹ (колебания карбоксильной группы); 1410 см⁻¹ (деформационные колебания связей С – Н); 1185 и 1130 см⁻¹ (колебания SO₃H группы).

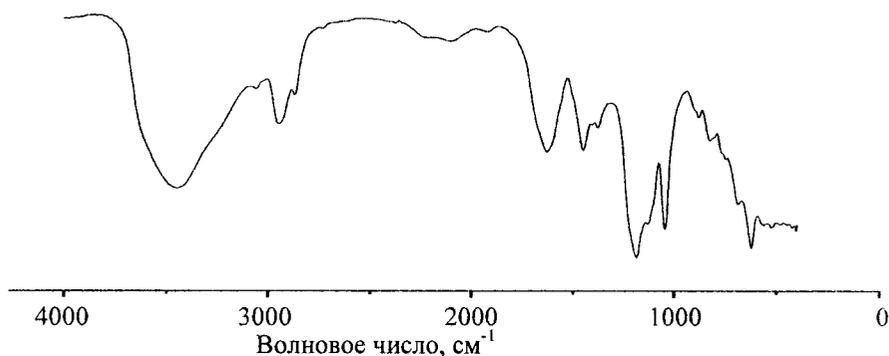


Рис. 2. ИК-спектры суперпластификатора СПБ

Для исследования механизма действия добавки СПБ изучалось изменение поверхностного натяжения воды сталагмометрическим методом [8]. Метод предусматривает измерение объема или веса капли, медленно отрывающейся от кончика вертикальной трубки. Изучались растворы добавки СПБ разных концентраций, рассчитывались величины поверхностного натяжения. Полученные значения поверхностного натяжения растворов добавки СПБ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение величины поверхностного натяжения в зависимости от концентрации добавки СПБ

Исследуемая жидкость	Концентрация раствора, %	Поверхностное натяжение, Н/м
Вода	100	$7,27 \cdot 10^{-2}$
Водный раствор добавки СПБ	2,2	$7,19 \cdot 10^{-2}$
То же	5,5	$7,12 \cdot 10^{-2}$
То же	11,0	$6,83 \cdot 10^{-2}$
То же	22,0	$6,78 \cdot 10^{-2}$

По данным табл. 2 можно сделать вывод о том, что увеличение подвижности цементного теста при введении суперпластификатора СПБ не связано с уменьшением поверхностного натяжения воды.

Выполнены исследования по изучению процесса адсорбции добавки СПБ на поверхности цемента. Для оценки сорбционной способности суперпластификатора использовали метод фотоколориметрии, позволяющий выполнять количественный анализ адсорбции поверхностью частиц цемента окрашенных растворов добавки различной концентрации [9]. В работе использован фотоколориметр ФЭК-К-57. Расход добавки СПБ варьировался в пределах 0,2 - 1,6 % с шагом 0,2 % (в пересчете на сухое вещество по

массе цемента). В качестве раствора сравнения выбрана вода. Все определения проводились в кюветках с расстоянием между рабочими гранями 10 мм.

В изготовленном цементном тесте добавка сорбировалась на поверхности частиц цемента, при этом ее концентрация в водной фазе уменьшалась, что приводило к снижению интенсивности окраски. Сравнивая светопоглощение исходного раствора добавки и растворов, полученных фильтрованием цементного теста с суперпластификатором, определяли концентрацию добавки в отфильтрованном растворе. По найденному значению вычисляли количество адсорбированной на поверхности цемента добавки. Результаты измерений сорбционной способности приведены в табл. 3.

Таблица 3

Количество адсорбированной цементным тестом добавки СПБ

Вид цемента	Исходное количество добавки СПБ, %							
	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6
	Количество адсорбированной добавки СПБ, %							
Волковысский ПЦ 500-ДО	0,19 (0,20)*	0,39 (0,36)	0,58 (0,52)	0,74 (0,56)	0,82 (0,57)	0,84 (0,58)	0,86 (0,58)	0,86 (0,59)
Костюковичский ПЦ 500-ДО	0,19 (0,16)	0,34 (0,27)	0,48 (0,35)	0,61 (0,44)	0,72 (0,48)	0,78 (0,50)	0,80 (0,51)	0,81 (0,51)
Кричевский ПЦ 500-ДО	0,19 (0,19)	0,38 (0,34)	0,54 (0,43)	0,61 (0,46)	0,63 (0,47)	0,65 (0,47)	0,66 (0,48)	0,67 (0,48)

* - в скобках указаны значения величин при раздельном вводе

На рис. 3 представлены графические зависимости количества адсорбированной добавки в зависимости от количества вводимой добавки для Волковысского цемента. Данные табл. 3 позволяют проследить процессы адсорбции добавок на разных цементах при различных способах ввода добавки.

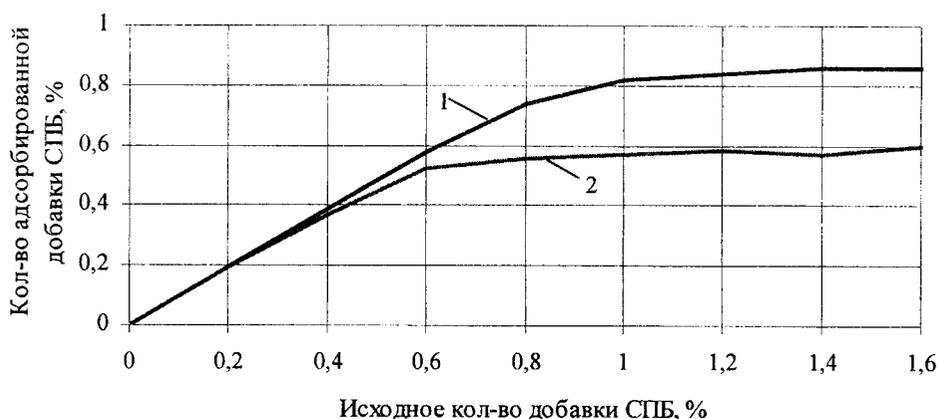


Рис. 3. Оценка адсорбции Волковысским цементом добавки СПБ:

1 - совместный ввод; 2 - раздельный ввод

Выполненный анализ позволяет сделать вывод о том, что для всех видов цементов наблюдается общая закономерность в изменении характера процесса адсорбции. При этом кривые адсорбции можно разделить на два этапа. На первом этапе по мере возрастания концентрации исходного раствора количество адсорбированной добавки также возрастает, т.е. адсорбат (добавка СПБ) активно заполняет поверхность цемента. Этот процесс происходит до определенного предела, различного для каждого вида цемента и способа ввода добавки.

Для Волковысского цемента этот предел наступает при вводе 0,8 - 1,0 % добавки СПБ (совместный ввод) и 0,5 - 0,7 % (раздельный ввод). Для Костюковичского цемента эти значения равны 0,8 - 1,0 % и 0,6 - 0,8 %. Для Кричевского цемента предельные значения равны 0,7 - 0,9 % и 0,5 - 0,7 % соответственно. На втором этапе возникает так называемый «слой насыщения», т.е. практически вся поверхность цемента покрыта пленкой добавки, графическое изображение данного этапа приближается к горизонтальной линии.

Найденные значения количества добавки, соответствующие прекращению интенсивной адсорбции добавки СПБ на поверхности цемента, совпадают со значениями количества добавки, обеспечивающими проявление максимального пластифицирующего эффекта, определенного на мини-конусе. Следовательно, пластифицирующий эффект изучаемой добавки зависит от способа ввода и величины адсорбции добавки конкретным видом цемента. Выполненные исследования позволяют отнести изучаемую добавку СПБ к классу адсорбционно взаимодействующих с поверхностью твердой фазы цементов, в результате чего добавка сорбируется на поверхности.

Для подтверждения вывода о диспергирующем действии добавки проведен микроскопический анализ цементно-водной суспензии с добавкой СПБ. Добавка СПБ в количестве 0,6 % вводилась в цементное тесто совместно или отдельно с водой затворения. В экспериментах применялся Волковыский цемент ПЦ 500-ДО. Фотографии, выполненные с увеличением 100 крат в поляризованном отраженном свете на микроскопе «Ахiovert-10», представлены на рис. 4.

Микроскопический анализ цементно-водной суспензии позволяет сделать вывод о том, что введение суперпластификатора СПБ приводит к диспергированию крупных частиц (флокул), в результате чего освобождается иммобилизованная вода и происходит увеличение подвижности цементного теста. Полученные данные согласуются с результатами определения максимальной подвижности цементного теста (см. табл. 3) и соответствуют полной пептизации агрегированных зерен цемента при отдельном вводе с количеством добавки 0,6 % (рис. 4, в). При совместном вводе добавки в количестве 0,6 % не обеспечивается полная пептизация (видны не до конца дефлокулированные, а также агрегированные частицы цемента). Максимальная подвижность, а следовательно, полная пептизация при совместном вводе наступит при вводе добавки СПБ в количестве 0,9 - 1,0 % (см. табл. 3).

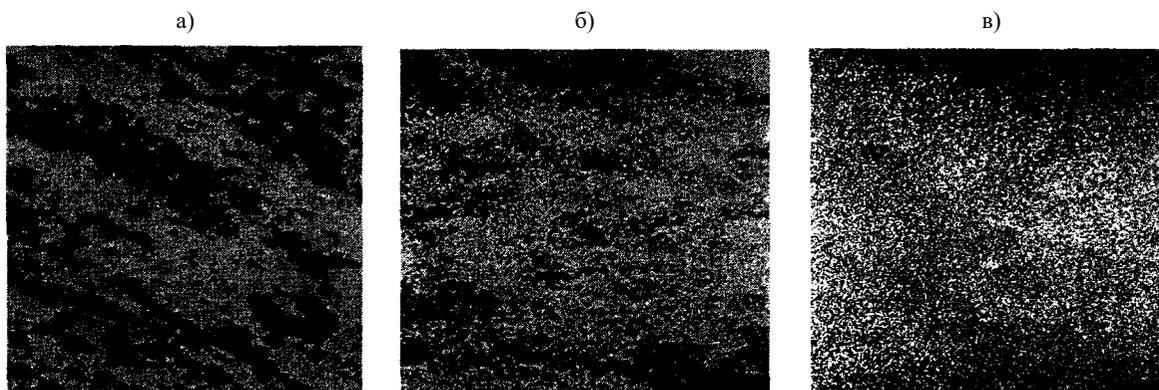


Рис. 4. Цементно-водные суспензии при увеличении 100 крат:
а - без добавки; б - 0,6 % добавки СПБ (совместный ввод);
в - 0,6 % добавки СПБ (раздельный ввод)

Выполнен также седиментационный анализ для подтверждения гипотезы о диспергирующем действии суперпластификатора СПБ на цементное тесто и для определения размеров частиц цемента в зависимости от количества вводимой добавки.

Седиментационный анализ проводили методом непрерывного взвешивания. Цементное тесто представляет собой полидисперсную систему, для которой рекомендуется в качестве оценочной характеристики использовать дифференциальную функцию распределения. Кривая, соответствующая этой функции, характеризует распределение частиц по массе различных радиусов. Для проведения анализа использовали торсионные весы с точностью ± 1 мг; дисперсионной средой служила вода; добавка вводилась в количестве от 0,1 до 0,6 % от массы цемента.

На рис. 5 представлены дифференциальные кривые распределения частиц цемента по радиусам. В табл. 4 приведены оценочные результаты определения количества частиц наибольшей крупности при различных значениях ввода добавки. Максимальной подвижности цементного теста при вводе 0,6 % добавки СПБ (раздельный ввод) соответствует наибольшее содержание частиц мелких фракций.

Выполненные исследования по изучению механизма действия суперпластификатора СПБ позволяют отнести ее к добавкам, адсорбционно взаимодействующим с поверхностью цементов. Процесс адсорбции добавки приводит к дефлокуляции агрегированных частиц цемента, высвобождению иммобилизованной воды и повышению подвижности цементного теста.

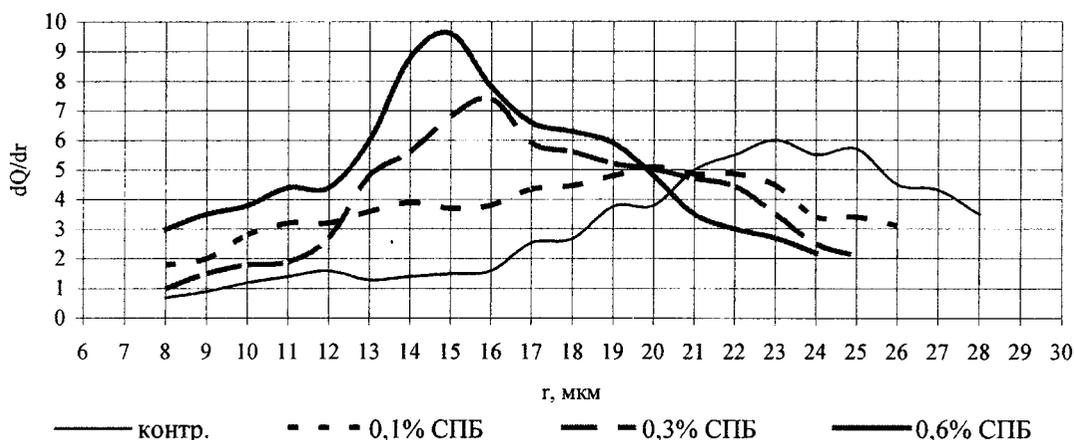


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения частиц цемента по радиусам

Таблица 4

Результаты определения максимального содержания фракций

Расход добавки СПБ, %	Фракция, имеющая наибольшее количество частиц	
	радиус частиц, мкм	содержание фракции, %
-	22-24	17,0
0,1	19-21	14,8
0,3	15-17	20,1
0,6	14-16	26,2

Установлено, что при достижении расхода добавки СПБ, обеспечивающего максимальный пластифицирующий эффект, наступает предел диспергирования флокул цемента и предел поверхностной адсорбции добавки поверхностью частиц цемента. С учетом комплекса изученных факторов определены дозировки суперпластификатора СПБ для Волковысского цемента в пределах 0,8 - 1,0 % (совместный ввод) и 0,5 - 0,7 % (раздельный ввод); для Костюковичского цемента эти значения равны 0,8 - 1,0 % и 0,6 - 0,8 %; для Кричевского цемента - 0,7 - 0,9 % и 0,5 - 0,7 % соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. - М.: Технопроект. 1998. - 768 с.
2. ТУ РБ 300220696.334-2003. Добавка пластифицирующая СПБ для бетонов и растворов. Опытная партия, 2003. - 9 с.
3. СТБ 1112-98. Добавки для бетонов. Общие технические условия. - Взамен ГОСТ 24211-91; Введ. 18.06.98. - Мн.: Минстройархитектуры Республики Беларусь, 1998. - 10 с.
4. Рекомендации по физико-химическому контролю состава и качества суперпластификатора С-3 / НИИЖБ Госстроя СССР. - М.: Стройиздат, 1984. - 56 с.
5. Баженов Ю.М. и др. Применение суперпластификаторов в целях совершенствования технологии изготовления бетона // Промышленное строительство. - 1978. - № 5. - С. 13-15.
6. Иванов Ф.М. Добавки в бетоны и перспективы применения суперпластификаторов // Бетоны с эффективными суперпластификаторами: Сб. ст. - М., 1979. - С. 6 - 21.
7. Иванов Ф.М., Москвин В.М., Батраков В.Г. Добавка для бетонных смесей - суперпластификатор С-3. // Бетон и железобетон. - 1978. - № 10. - С. 12.
8. Практикум по коллоидной химии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / В.И. Баранова, Е.Е. Бибик, Н.М. Кожевникова и др.; Под ред. И.С. Лаврова. - М.: Высш. шк., 1983 - 216 с., ил.
9. Бабко А.К., Пилипенко А.Г. Фотометрический анализ. - М.: Химия, 1968.