

## Исследование возможности модификации карбоксилатных пластификаторов в составе модифицированных мелкозернистых бетонных смесей

*Магистрант С. С. Киски\**,

*ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный политехнический университет;*

*магистрант И. В. Агеев,*

*ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет;*

*к.т.н., профессор А.Н. Пономарев,*

*ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный политехнический университет;*

*с.н.с. А. А. Козеев;*

*к.х.н., заместитель директора М. Е. Юдович,*

*ЗАО «НТЦ Прикладных нанотехнологий»*

**Ключевые слова:** строительные материалы; нанотехнологии; нанодобавки

### *Анализ литературных данных и постановка задачи исследований*

Применению ультрадисперсных добавок в качестве модификаторов бетонных смесей в последние десятилетия посвящено значительное количество обстоятельных работ [1-5]. При этом целями такой модификации ставились, в первую очередь, снижение пористости и повышение прочности получаемых бетонов [6-8]. И только при всестороннем исследовании [8] свойств относительно новой высокодисперсной пуццолановой добавки – активного аморфного микрокремнезема (в английском варианте – «silica fume») была обнаружена возможность его использования в качестве средства повышения подвижности бетонных смесей [9-11]. Однако из-за нестабильности применяемых для этой цели суспензий на основе микрокремнезема, его использование исключительно в качестве добавки, повышающей подвижность бетонных смесей, не нашло широкого применения. В результате по настоящее время ведется интенсивный поиск новых ультрадисперсных добавок, которые могли бы существенно влиять на показатели удобоукладываемости бетонных смесей либо непосредственно, либо в качестве модификаторов в составе пластифицирующих добавок. В этом направлении в последние десятилетия проявился значительный интерес к синтетическим наноглеродным материалам [12].

Первые исследования влияния углеродных нанокластеров на свойства полимерных и цементных композиций относятся к периоду 1999-2004 гг. [12-13]. Несколько позднее были более подробно изучены синергические эффекты влияния нанокластеров углерода, вводимых в бетонную смесь, и совместного дисперсного армирования этих смесей высокомодульной фиброй [14-15]. В этот же период были выполнены исследования значений поверхностного натяжения и краевых углов смачивания растворов ряда модифицированных карбоксилатных гиперпластификаторов на твердых поверхностях силикатного стекла [16]. Однако в период проведения этих исследований, выполненных на первых образцах карбоксилатных пластификаторов, которые были разработаны к тому времени (VP 2500, ViscoCrete 5 New, ViscoCrete 125 и т.д.), одновременно создавались (и создаются) новые типонаименования улучшенных карбоксилатных добавок того же класса. Главная цель при этом – повышение эффективности их действия в широком диапазоне значений водоцементного отношения с одновременным снижением себестоимости, достигаемого тщательным выбором сырья и совершенствованием технологии производства. В последние годы наиболее широко применяемыми в странах ЕС и в России являются карбоксилатные гиперпластификаторы серии MelFlux (BASF, Германия) – MF1641, MF2641 и MF 5581, а также итальянские карбоксилатные гиперпластификаторы серии PowerFlow (PC 1, PC 2). Именно на примере этих пластификаторов (с использованием, например, MF 1641 как базовой добавки) была проведена работа по исследованию возможностей повышения их эффективности при модификации несколькими вариантами водорастворимых аддуктов нанокластеров углерода (товарный знак – АСТРАЛЕН® С) [17]. Результаты такой модификации, приведенные в цитируемой работе [17], показывают, что введение 2-6% АСТРАЛЕНА® С относительно используемой пластифицирующей добавки (MF 1641) приводит к двукратному увеличению подвижности бетонной смеси и к не менее чем 80%-му повышению прочности на сжатие получаемой таким образом цементной композиции.

На рынке сухих строительных смесей и добавок к ним в последние два года появились и стали доступными для промышленного применения новые виды золы уноса тепловых энергетических установок, работающих на твердом природном топливе. Зола уноса – это одна из высокоэффективных добавок к бетонным смесям, позволяющая получать бетоны с высокими параметрами прочности. Однако существующие в России золоотвалы, к сожалению, не позволяют производить на основе отечественных зол уноса строительные смеси с одними и теми же воспроизводимыми характеристиками, поскольку эти золы были сформированы (и формируются) из продуктов сгорания различных углей с разным количественным содержанием минеральной фазы различного состава. Тому же препятствуют и действующие стандарты на качество зол уноса, имеющие слишком широкий допуск на состав и качество золы.

Однако ситуацию существенно изменило появление на внутреннем и внешнем рынках сланцевой золы марки Zolest Bet [18]. Электрофильтовая зола Zolest Bet марки PSI является продуктом управляемого сгорания эстонских природных сланцев и обеспечена тщательными входным и технологическим контролем, поставляется в Россию в промышленных объемах по коду ТНВЭД 2621900000. Кроме возможности повышения связности бетонных смесей и прочности получаемого бетона, использование сланцевой золы в бетонных смесях положительно влияет на подвижность и удобоукладываемость этих смесей. Однако данные о возможности и результатах сочетания сланцевой золы Zolest Bet и углеродных модификаторов АСТРАЛЕН<sup>®</sup> С с целью оптимального повышения подвижности и физико-механических характеристик мелкозернистых композиционных бетонов до настоящего времени в доступных источниках не найдены.

В настоящей работе была поставлена задача исследовать пластифицирующую способность карбоксилатных добавок и оценить границы ее возможного повышения на примере нового французского гиперпластификатора PREMIA 360 при его модификации АСТРАЛЕНАМИ<sup>®</sup> С и введении в состав мелкозернистых бетонных смесей сланцевой золы Zolest BET. Второй, не менее важной задачей, было определить оптимальное соотношение между этими добавками-модификаторами, а также исследовать возможность повышения прочностных характеристик получаемых таким образом композиционных бетонов.

### *Методика постановки эксперимента*

Исследования, результаты которых представлены в настоящей работе, проводились измерением характеристик цементно-песчаной смеси, основным вяжущим в которой являлся бездобавочный портландцемент ПЦ500Д0-Н производства ОАО «Завод «ЦЕСЛА» и ОАО «Мордовцемент», с последующим определением параметров образцов соответствующего мелкозернистого бетона после полного набора твердости. В качестве наполнителя использовался промытый речной песок по ГОСТ 8736-93 с модулем крупности 0-2, пластифицирующей добавкой служили карбоксилатный гиперпластификатор MF 1641 (BASF) – базовый пластификатор сравнения – и новый французский карбоксилатный гиперпластификатор PREMIA 360, для затворения смеси использовалась дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72. Роль модификаторов пластифицирующей добавки и бетонной смеси в целом, играли водорастворимые аддукты нанокластеров углерода «АСТРАЛЕНАМИ<sup>®</sup> С» ТУ2166–049-23380399-2010, тип 1 (серии 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6) и электрофильтовая сланцевая зола Zolest Bet марки PSI, ТНВЭД 2621900000.

Определение подвижности мелкозернистой бетонной смеси производилось согласно ГОСТ 10181-2000 методом измерения расплыва конуса на встряхивающем столике. Прочность на сжатие образцов затвердевшего бетона определялась по ГОСТ 10180-90. Относительная погрешность измерения величины расплыва конуса при многократных наблюдениях не превышала 14% при доверительной вероятности 0,95. Относительная погрешность определения предела прочности на сжатие контрольных образцов кубов бетона размерами 100x100x100 мм для серии из 20 кубов по каждой серии измерений не превышала 10% при доверительной вероятности 0,95. Нижнее значение предела прочности одного куба из серии не учитывалось. Количество модификатора АСТРАЛЕНАМИ<sup>®</sup> С определялось методом прямого взвешивания на аналитических весах с относительной погрешностью не более 0,2% при доверительной вероятности 0,95. Количество модификатора Zolest Bet определялось также методом прямого взвешивания на технических весах с относительной погрешностью 2% при доверительной вероятности 0,95. Диапазон изменения концентрации модификатора АСТРАЛЕНАМИ<sup>®</sup> С составлял от 2 до 6% от массы пластифицирующей добавки, диапазон изменения концентрации модификатора Zolest Bet лежал в интервале от 0,1 до 20% масс. относительно всей бетонной смеси. Модификатор АСТРАЛЕНАМИ<sup>®</sup> С в различных концентрациях вводили в пластифицирующую добавку в виде жидкой фазы, формируемой методом последовательного разбавления начального водного

Киски С.С., Агеев И.В., Пономарев А.Н., Козеев А.А., Юдович М.Е. Исследование возможности модификации карбоксилатных пластификаторов в составе модифицированных мелкозернистых бетонных смесей

раствора с концентрацией в 0,1% масс., модификатор Zolest Bet в виде сухой добавки вводили в мелкозернистую бетонную смесь непосредственно перед ее затворением.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты модификации базового карбоксилатного пластификатора MF 1641 различными сериями АСТРАЛЕНОВ® С приведены на диаграмме рис. 1. При этом исследования проводились с использованием ПЦ 500 Д0-Н ОАО «Мордовцемент» при в/ц 0,27.

Переход к пластификатору PREMIA 360 потребовал заметного увеличения в/ц (до значения 0,4) при использовании портландцемента производства ОАО «Завод “Цесла”».

Предварительный анализ сравнительной эффективности различных серий АСТРАЛЕНА® С, выполненный по данным, полученным на базовом пластификаторе, позволил выбрать наиболее эффективную серию 1.4 и в дальнейшем использовать для изучения возможностей улучшения пластификатора PREMIA 360 именно этот тип наноглеродного модификатора. Результаты повышения пластифицирующей способности PREMIA 360 при его модификации АСТРАЛЕНАМИ® С и одновременно АСТРАЛЕНАМИ® С и модификатором бетона Zolest Bet приведены на диаграмме рис. 2.

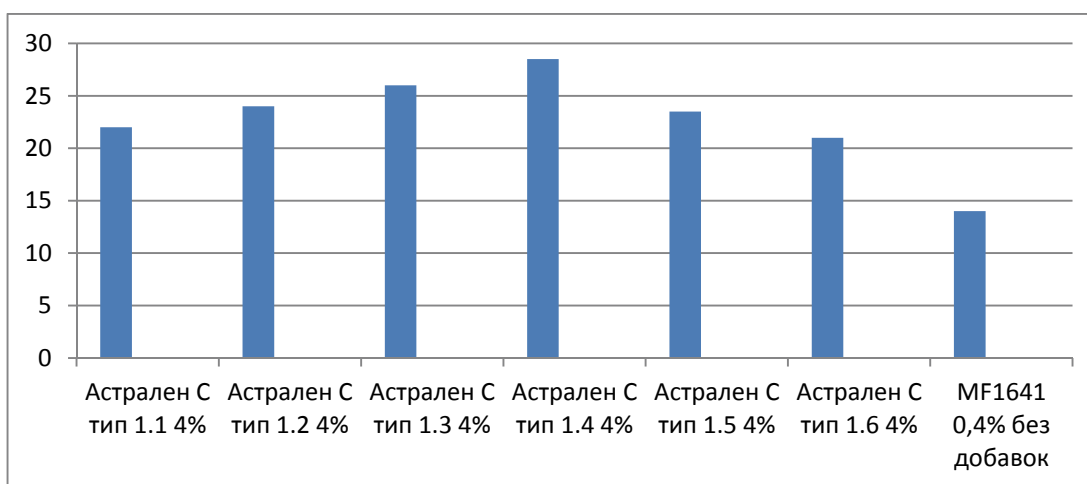


Рисунок 1. Диаграмма значений расплыва конуса на встряхивающем столике для различных серий АСТРАЛЕНА® С при его концентрации 4% масс. относительно модифицируемой пластифицирующей добавки

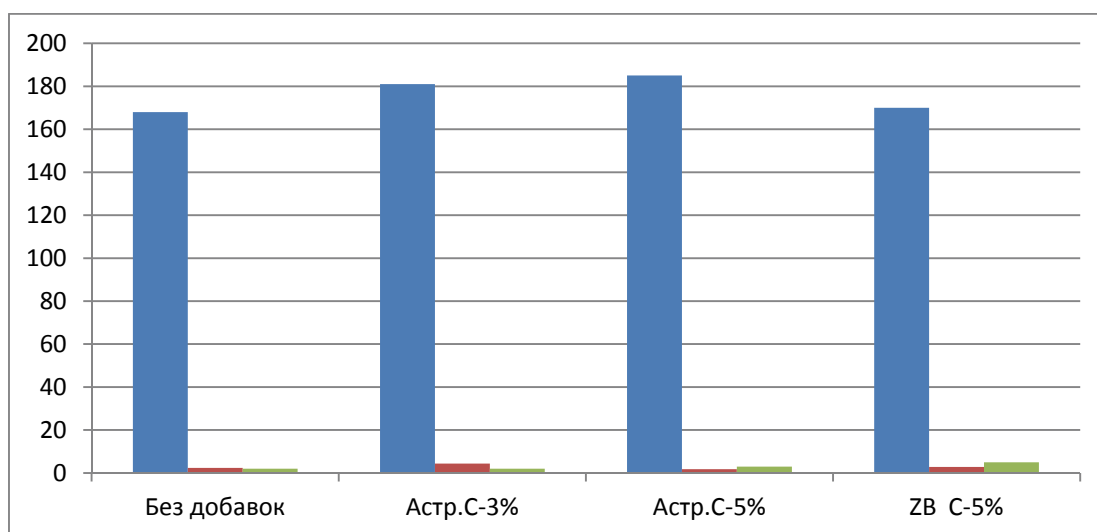
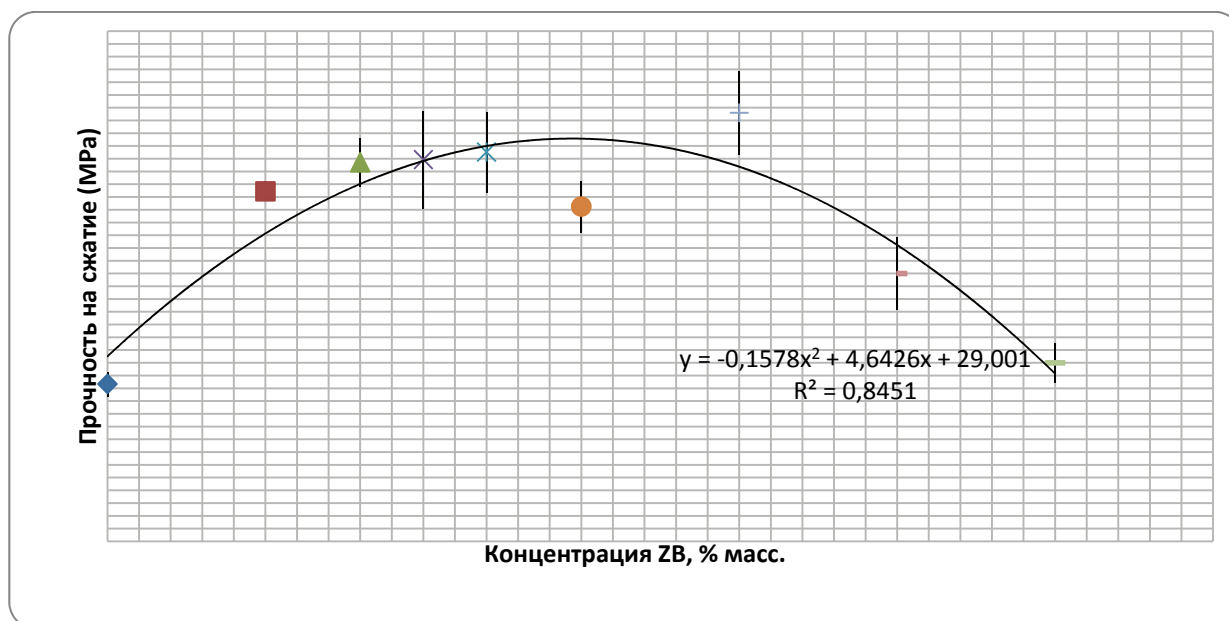


Рисунок 2. Диаграмма значений расплыва конуса для бетонной смеси с гиперпластификатором PREMIA 360, в количестве 0,3 % масс. относительно количества цемента. PREMIA 360 модифицировался АСТРАЛЕНАМИ® С и совместно АСТРАЛЕНАМИ® С и Zolest Bet

Киски С.С., Агеев И.В., Пономарев А.Н., Козеев А.А., Юдович М.Е. Исследование возможности модификации карбоксилатных пластификаторов в составе модифицированных мелкозернистых бетонных смесей

Поскольку сланцевая зола Zolest Bet кроме пластифицирующего эффекта обладает определенными пуццолановыми свойствами [15], была исследована также концентрационная зависимость предела прочности на сжатие кубов из той же затвердевшей бетонной смеси в более широком диапазоне концентраций Zolest Bet. Эта зависимость, представляющая интерес для решения задачи пластификации и водоредуцирования, приведена на графике рис. 3.



**Рисунок 3. График зависимости предела прочности образцов кубов из мелкозернистого бетона от концентрации Zolest Bet в бетонной смеси, % масс. от полной массы смеси, при фиксированных в/ц (0,33) и количестве модифицированной АСТРАЛЕНАМИ® С (4% масс) пластифицирующей добавки (0,4%)**

Из приведенного графика видно, что, казалось бы, максимальной прочности можно достичь, вводя 12-15% масс. **Zolest Bet** в состав мелкозернистого бетона. Однако при этом наблюдается определенная потеря подвижности, и тот факт, что при концентрации в 15% масс. на приведенной кривой наблюдается точка перегиба, говорит о начале образования комплексных соединений гидратированного оксида кальция. Эти соединения имеют отличные от основной массы цементного камня коэффициенты термического расширения и приводят к последующей (во времени) потере прочности бетона (растрескиванию). Во избежание этого следует находить компенсирующие решения, которые связываются с введением следующей группы специальных добавок, делающих такой состав слишком сложным.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод об оптимальности использования небольших количеств Zolest Bet (2-4% масс. относительно массы смеси) как максимально эффективной пуццолановой добавки, позволяющей наилучшим образом модифицировать карбоксилатный пластификатор PREMIA 360 с наиболее эффективной концентрацией АСТРАЛЕНОВ® С (3-5% масс. относительно количества пластификатора).

### Выводы

Получены новые данные для оптимальных составов комплексных добавок к составам мелкозернистых бетонных смесей, рассмотренным в работе. Получена концентрационная зависимость подвижности и предела прочности модифицируемых АСТРАЛЕНАМИ® С композиционных мелкозернистых бетонов. Также предложено использовать компенсирующие решения в целях снижения отрицательного влияния сланцевой золы Zolest Bet на подвижность таких бетонных смесей при высоких концентрациях этой добавки.

## Литература

1. Баженов Ю. М. Технология бетона. М.: ГИК, 1987. 145 с.
2. Bensted J., Varma S.P. Some applications of infrared and Raman spectroscopy in cement chemistry // Cement Technology. 1974. №5. Pp. 440.
3. Grammond N. J. Thaumasite in Failed Cement Mortars and Renders from Exposed Brickwork // Cement Concrete Research. 1985. Vol. 15. Pp. 1039.
4. Кривцов Е. Е., Никулин Н. М., Ясинская Е. В. Исследование характеристик наномодифицированных сухих строительных смесей // Инженерно-строительный журнал. 2011. №2(20). С. 29-32.
5. Brown P. W., Franz E., Frohpsdorft G., Taylor H. F. W. Analyses of the aqueous phase during early C3S hydration // Cement Concrete Research. 1984. Vol. 14. Pp. 257.
6. Kurdovski W. and Nocun-Wozelik. The Tricalcium Silicate Hydration in the Presence of Active Silica // Cement and Concrete Research. 1983. Vol. 13. Pp. 341-348.
7. Berenfeld V. A. The structural implications of the thaumasite from of sulfate attack // Structural Engineering. 1999. Vol. 77. №4. Pp. 10–11.
8. Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 2. М.: Наука, 1982. 480 с.
9. Holland T. C. Working with Silica Fume in Ready-Mixed Concrete // Proceedings of The USA Experience. CANMET/ACI. Third International Conference. Trondheim, Norway. 1989. Vol. 2. Pp. 763-781.
10. Method of Producing Stabilized aqueous dispersions of Silica Fume / US Patent 4321243. C04B. 33/141.
11. Каприелов С. С. [и др.] Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона // Бетон и железобетон. 1992. №7. С. 4-7.
12. Ponomarev A. N., Aladjishkin A. N., Katselainen I. V., Panov S. A. Influence of hypercarbon fillers on epoxy amine polymer properties // CAIISP of Carbon Nanotubes Washington DC. USA, 1999. Pp. 9.
13. Пономарев А. Н. Синергизм наноструктурирования цементных вяжущих и анизотропных полимерных добавок в технологии композиционных бетонов с повышенными эксплуатационными свойствами // Вестник гражданских инженеров. 2005. №2(3). С. 47-53.
14. Пономарев А. Н. Проблемы синергизма в наноструктурировании цементных вяжущих и анизотропных полимерных добавок для композиционных бетонов // Современное состояние и перспективы развития строительного материаловедения. Восьмые академические чтения РААСН. Самара, 2004. С. 419-423.
15. Пономарев А. Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологий // Инженерно-строительный журнал. 2009. №6. С. 25-33.
16. Юдович М. Ю., Пономарев А. Н., Гареев С. И. Поверхностно-активные свойства наномодифицированных пластификаторов // Строительные материалы. 2008. №3. С. 2-3.
17. Низина Т. А., Пономарев А. Н., Кочетков С. Н., Козеев А. А. Результаты экспериментальных исследований цементных композитов, модифицированных водорастворимыми аддуктами нанокластеров углерода // Вестник Волжского регионального отделения РААСН. 2011. Вып. 14. С. 117-120.
18. Ватин Н. И., Петросов Д. В., Калачев А. И., Лахтинен П. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве // Инженерно-строительный журнал. 2011. №4(22). С. 16-21.

*\*Светлана Сергеевна Киски, Санкт-Петербург, Россия*

*Тел. моб.: +7(921)782-4277; эл. почта: svkiski@yandex.ru*

© Киски С.С., Агеев И.В., Пономарев А.Н., Козеев А.А., Юдович М.Е., 2012

doi: 10.5862/MCE.34.6

## Investigation of carboxylate plasticizer modification potential in modified fine-grained concrete mixes

**S. S. Kiski;****A.N. Ponomarev,***Saint-Petersburg State Polytechnical University, Saint-Petersburg, Russia;***I. V. Ageyev,***Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia;***A. A. Kozeyev;****M. Ye. Yudovich,***Scientific Technical Center of Applied Nanotechnology, Saint-Petersburg, Russia**+7(921)782-4277; e-mail: svkiski@yandex.ru*

### Key words

building materials; nanotechnology; nanoadditives

### Abstract

The widespread practice of using the modern oligocarboxylated giperplasticizers of the latest generation is caused by a number of objective reasons: the necessity of the improving the technology of concrete mix placement with gradual transition to the self-compacting concretes, a serious increase in the ecological and sanitary requirements to the modern building materials. For example: sulfonaphtalene plasticizers series C-3, SP-1 and SP-3 were restricted to use in the EU-countries in 2011.

However the cost of carboxylate additives is very expensive and it is much higher, than the cost of sulfonaphtalene plasticizers, that is why the ways of increasing their efficiency with the following reduction of dosage are economically profitable. The article contains experimental data on new French giperplasticizer PREMIA 360 and the findings of how to increase its effectiveness.

Also the results of modification PREMIA 360 by the water-soluble adducts of carbon nanoclusters (Astralenes C) together with a new pozzolanic additive - ash shale Zolest Bet are presented and discussed. It was demonstrated the possibility of reduction of the plasticizer concentration twice with the increasing of the modified fine concrete mobility at the same time and substantial increasing in compositions' strength.

### References

1. Bazhenov Yu. M. *Tekhnologiya betona*. [Concrete technology]. Moscow: GIK, 1987. 145 p. (rus)
2. Bensted J. and Varma S.P. Some applications of infrared and Raman spectroscopy in cement chemistry. *Cement Technology*. 1974. No. 5(4). p. 440.
3. Grammond N. J. Thaumassite in Failed Cement Mortars and Renders from Exposed Brickwork. *Cement Concrete Research*. 1985. Vol.15. 1039 p.
4. Krivtsov E. E., Nikulin N. M., Yasinskaya E. V. *Magazine of Civil Engineering*. 2011. No. 2(20). Pp. 29-32. (rus)
5. Brown P. W., Franz E., Frohpsdorft G., Taylor H. F. W. Analyses of the aqueous phase during early C3S hydration. *Cement Concrete Research*. 1984. Vol.14. 257 p.
6. Kurdovski W., Nocun-Wozelik. The Tricalcium Silicate Hydration in the Presence of Active Silica. *Cement and Concrete Research*. 1983. Vol. 13. Pp. 341-348.
7. Berenfeld V. A. The structural implications of the thaumasite from of sulfate attack. *Structural Engineering*. 1999. Vol. 77. No. 4. Pp. 10 - 11.
8. Ayler R. *Khimiya kremnezema* [Chemistry of silica]. Moscow: Nauka, 1982. Vol.2. 480 p. (rus)
9. Holland T. C. Working with Silica Fume in Ready-Mixed Concrete. *Proceedings of The USA Experience. CANMET/ACI. Third International Conference*. Trondheim, Norway. 1989. Vol.2. Pp. 763-781.
10. *Method of Producing Stabilized aqueous dispersions of Silica Fume. US Patent 4321243. C04B. 33/141.*
11. Kapriylov S. S. *Beton i zhelezobeton*. 1992. No. 7. Pp. 4-7. (rus)

Kiski S.S., Ponomarev A.N., Ageyev I.V., Kozeyev A.A., Yudovich M.Ye. Investigation of carboxylate plasticizer modification potential in modified fine-grained concrete mixes

12. Ponomarev A. N., Aladjishkin A. N., Katselainen I. V., Panov S. A. Influence of hypercarbon fillers on epoxy amine polymer properties. *CAILSP of Carbon Nanotubes*. Washington DC, USA. 1999. Pp. 9.
13. Ponomarev A. N. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov*. 2005. No. 2(3). Pp. 47-53 (rus)
14. Ponomarev A. N. *Sovremennoye sostoyaniye i perspektivy razvitiya stroitel'nogo materialovedeniya. Vosmyye akademicheskiye chteniya RAASN* [Modern state and progress prospects of materials science in construction. 8-th academic readings of Russian academy of architecture and construction science]. Samara, 2004. Pp. 419-423. (rus)
15. Ponomarev A. N. *Magazine of Civil Engineering*. 2009. No. 6. Pp. 25-33. (rus)
16. Yudovich M. Yu., Ponomarev A. N., Gareyev S. I. *Stroitelnyye materialy*. 2008. No. 3. Pp. 2-3. (rus)
17. Nizina T. A., Ponomarev A. N., Kochetkov S. N., Kozeyev A. A. *Vestnik Volzhskogo regional'nogo otdeleniya RAASN*. 2011. Vol. 14. Pp. 117-120. (rus)
18. Vatin N. I., Petrosov D. V., Kalachev A. I., Lakhtinen P. *Magazine of Civil Engineering*. 2011. No. 4(22). Pp. 16-21. (rus)

**Full text of this article in Russian: pp. 42-46**