

УДК 691.3

*Руденко І.І., канд.техн.наук, ст.наук.спіроб.,  
Гергало А.О., Скорик В.В., студенти  
Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і  
матеріалів ім. В.Д.Глуховського  
Київського національного університету будівництва і  
архітектури, Україна, Київ*

## КОМПЛЕКСНА ДОБАВКА НА ОСНОВІ ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ДЛЯ ПЛАСТИФІКАЦІЇ ШЛАКОЛУЖНИХ БЕТОНІВ

Відомо, що обґрунтованим напрямком модифікації лужних бетонів з метою розширення сфери застосування є їх пластифікація, що у випадку використання шлаколуужних цементів є можливим при використанні комплексних добавок (КД) на основі багатоатомних спиртів і ґрунтується на процесі формування поверхнево-активних речовин (ПАР) у вигляді алкоґолятів лужних та лужноземельних металів при гідратації цементу [1, 2]. Проблема пластифікації бетонних сумішей на основі шлаколуужних цементів пояснюється необхідністю забезпечення високого вмісту лужного компонента – до 8% в перерахунку R<sub>2</sub>O [3, 4] і шлаковим типом гідратації цементу [5].

За результатами досліджень [6] розподіл пластифікаторів за ефективністю дії по відношенню до шлаколуужних цементів (виду ЛЦЕМ І за вимогами ДСТУ Б В.2.7-181:2009) не відповідає відомим уявленням, що характерні для клінкерних цементних систем, гідратованих водою. Зроблено припущення, що в присутності висококонцентрованих розчинів електролітів, які можуть змінювати направленість сорбційних і хемосорбційних процесів, механізм дії ПАР може змінювати свій характер. Вибір ПАР для забезпечення ефективної пластифікуючої дії по відношенню до шлаколуужного цементу має бути обумовлений, перш за все, спорідненістю катіонної складової полярних груп суперпластифікаторів і наявністю ПАР середньоластифікуючої дії з тим самим катіоном, що й у лужного компонента цементу.

Вплив багатоатомних спиртів на рухомість лужної бетонної суміші, її збереження в часі, міцність лужних бетонів залежить від кількості груп ОН<sup>-</sup> в молекулах і молекулярної маси спирту. Найвищим пластифікуючим і сповільнюючим ефектом дії характеризується етиленґліколь - спирт з мінімальною молекулярною масою і кількістю гідроксильних груп (двохатомний), найбільшою серед багатоатомних спиртів кількістю молекул в розрахунку на одиницю маси лужного компонента і, відповідно, найвищою активністю по відношенню до катіонів лужного компонента цементу [7].

При цьому, добавка цього спирту не дозволяє досягнути необхідного рівня міцності шлаколуужного бетону і, зважаючи на високий пластифікуючий ефект дії, потребує подальшої розробки на своїй основі КД, що не буде характеризуватися негативним впливом на міцність бетону в контрольні строки.

На прикладі трьохатомного спирту (ґліцерину) показано, що підвищення ефективності дії багатоатомного спирту, як модифікатора властивостей бетонних сумішах на основі шлаколуужного цементу, посилюється в присутності лігносульфонату (ЛСТ) при зміні катіону цього інґредієнту КД в ряду: Mg<sup>2+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Na<sup>+</sup> [2].

Звідси, логічним розвитком робіт в напрямку пошуку ефективних пластифікуючих добавок для шлаколуужних бетонів є дослідження КД в системі „етиленґліколь – лігносульфонат натрію”.

**Метою роботи** є оптимізація складу цієї системи, а саме визначення мінімальної витрати інґредієнтів КД, при введенні яких до складу досягається максимальний основний ефект дії - пластифікуючий, в т.ч. з урахуванням необхідності забезпечення заданого рівня міцності штучного

каменю. Дослідження орієнтовано на застосування в так званій „цементній” технології виробництва лужних бетонів, якою передбачено використання однокомпонентної в'язучої речовини [8, 9, 10].

Ефективність дії КД оцінено за такими критеріями: рухомість цементно-піщаного розчину (розпливу дрібнозернистої бетонної суміші) на струшуючому столику, збереження рухомості протягом 2 год після замішування, міцність дрібнозернистого бетону в зразках розмірами 4x4x16 см після 7 і 28 діб тверднення в нормальних умовах (температура  $20 \pm 2$  °С, вологість  $95 \pm 5\%$ ). Зазначені критерії ефективності визначено за методикою ДСТУ Б В.2.7-187:2009 при співвідношенні між цементом і піском 1:3. Розплив контрольного складу (без добавок) на струшуючому столику відповідав значенню 112 мм при В/Ц = 0,38.

В дослідженнях було використано такі сировинні матеріали:

- доменний гранульований шлак ОАО «ММК ім. Ілліча» згідно з ГОСТ 3476-74 в якості алюмосилікатного компоненту шлаколужного цементу, модуль основності  $M_o=1,1$ , питома поверхня  $450 \text{ м}^2/\text{кг}$ ;

- сода кальцинована технічна ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) згідно з ГОСТ 5100-85 в якості лужного компоненту шлаколужного цементу. Використано в сухому порошкоподібному стані в кількості 4,5% від маси лужного цементу;

- 100%-ний розчин етиленгліколю ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) в якості основної діючої речовини КД;

- водний розчин лігносульфонату натрію (ЛСТ) виробництва фірми „Stachema” (Чехія) в якості компоненту КД.

Як заповнювач для дрібнозернистих бетонів використовували пісок, що відповідав вимогам ДСТУ Б В.2.7-32-95 і характеризувався модулем крупності  $M_k=1,94$ .

Компоненти КД (етиленгліколь і ЛСТ) було введено до складу дрібнозернистої бетонної суміші з водою замішування в відсотках від маси лужного цементу в розрахунку на суху речовину.

Дослідження проводилися згідно двофакторного плану експерименту. Всі розрахунки здійснювали в програмному середовищі Statistica 7.0.

Нульовий рівень та рівні варіювань змінних факторів наведено в таблиці 1.

**Таблиця 1 - Інтервал зміни факторів**

Фактори, вигляд		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
натуральний	кодований	-1	0	1	
витрата етиленгліколю, % від маси цементу	$X_1$	0,00	1,25	2,50	1,25
витрата ЛСТ, % від маси цементу	$X_2$	0,00	0,25	0,50	0,25

В результаті реалізації плану експерименту по оптимізації складу КД отримано вихідні характеристики бетону, які наведено в табл. 2.

Максимальну межу у витраті етиленгліколю було прийнято з припущення можливості переходу всього натрію кальцинованої соди цементу в 2-х заміщений алкоголят ( $\text{CH}_2\text{ONa}-\text{CH}_2\text{ONa}$ ).

За отриманими результатами було побудовано поверхні відгуку ефектів впливу дії складових КД на вихідні характеристики (критерії).

Аналіз діаграми зміни рухомості бетонної суміші свідчить (рис. 1), що використання КД в системі „етиленгліколь – ЛСТ” дозволяє збільшити рухомість бетонної суміші на 20% - розплив конусу на струшуючому столику збільшується від 149 мм (для контрольного складу) до 180 мм і більше.

Поверхня відгуку на рис. 1 апроксимована рівнянням регресії:

$$R_{\text{відразу}} = 148,4 + 13,13X_1 - 1,3 X_1^2 + 105,7X_2 - 104 X_2^2 - 19,8X_1X_2 \quad (1).$$

Таблиця 2 – Фізико-механічні властивості дрібнозернистого лужного бетону

№ п/п	Витрата компонентів КД, % від маси цементу		Рухомість бетонної суміші (розплив конусу), мм		Міцність бетону на стиск, МПа	
	етиленгліколь	ЛСТ	відразу після замішування	через 2 год після замішування	7 діб	28 діб
1	0,00	0.00	149	-	35	45
2	0,00	0,25	170	130	31	43
3	0,00	0.50	173	143	26	38
4	1,25	0.00	163	135	32	42
5	1,25	0.25	177	140	34	49
6	1,25	0.50	180	130	33	42
7	2,50	0.00	180	142	33	42
8	2,50	0.25	180	140	35	45
9	2,50	0.50	170	146	26	38

Найбільший статистично значимий позитивний вплив на збільшення рухомості бетонної суміші справляє ЛСТ, а логічною межею у витраті етиленгліколю є розрахункове значення – 2,25% від маси цементу, що відповідає переводу катіонів  $\text{Na}^+$  лужного компоненту в гліколят.

Поверхня відгуку, що описує зміну рухомості лужної бетонної суміші в часі наведена на рис. 2.

Поверхня відгуку, що відображено на рис. 2, апроксимована рівнянням регресії:

$$R_{2\text{ год}} = 60,4 + 40,2X_1 - 7,3 X_1^2 + 260X_2 - 330,6 X_2^2 \quad (2).$$

Аналіз діаграми збереження рухомості бетонної суміші через 2 год свідчить про те, що ЛСТ має значно більший вплив на збереження рухомості, ніж етиленгліколь. Оптимальними витратами складових КД є ЛСТ – 0,2-0,3% від маси цементу, етиленгліколь – 2,25% від маси цементу.

Аналіз рис. 3 свідчить про те, що, в залежності від співвідношення компонентів, КД може як забезпечувати сповільнення тверднення бетону, так і не характеризуватися таким ефектом дії після 7 діб тверднення. При витратах етиленгліколю, що забезпечують максимальний пластифікуючий ефект дії (на рівні 2,25% від маси цементу), відсутність негативного впливу на міцність бетону через 7 діб тверднення забезпечується при витраті ЛСТ в межах 0,25% від маси цементу.

Залежність міцності дрібнозернистого бетону від складу КД наведено на рис. 3.

Поверхня відгуку на рис. 3 апроксимована рівнянням регресії:

$$R_{7\text{ діб}} = 28,1 + 3,9X_1 - 0,6 X_1^2 + 12,1X_2 + 3,2 X_2^2 - 7,7X_1X_2 \quad (3).$$

Поверхня відгуку на рис. 4 апроксимована рівнянням регресії:

$$R_{28\text{ діб}} = 42,3 + 2,79X_1 - 0,82 X_1^2 + 28,67 X_2 - 72,0 X_2^2 \quad (4).$$

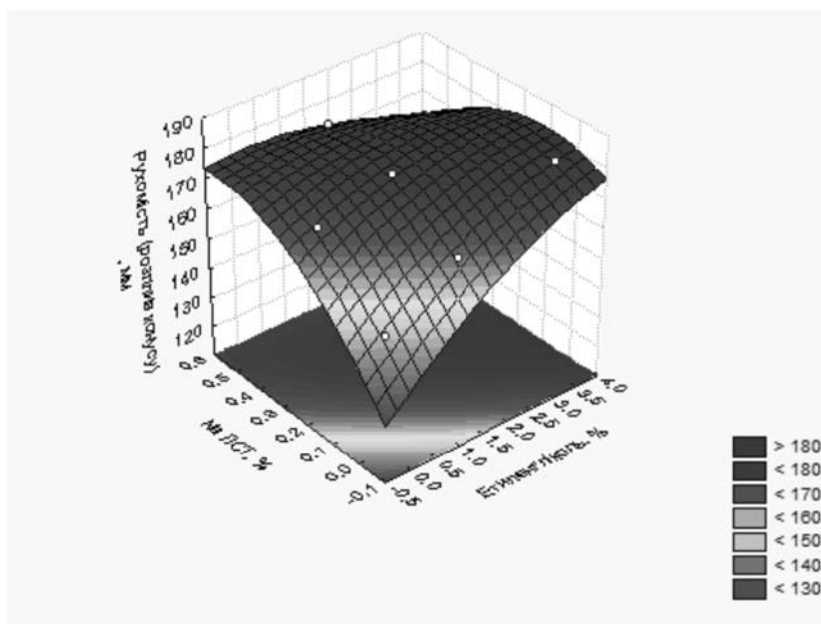


Рисунок 1 – Залежність зміни рухомості лужної бетонної суміші відразу після замішування (см) від витрати компонентів КД

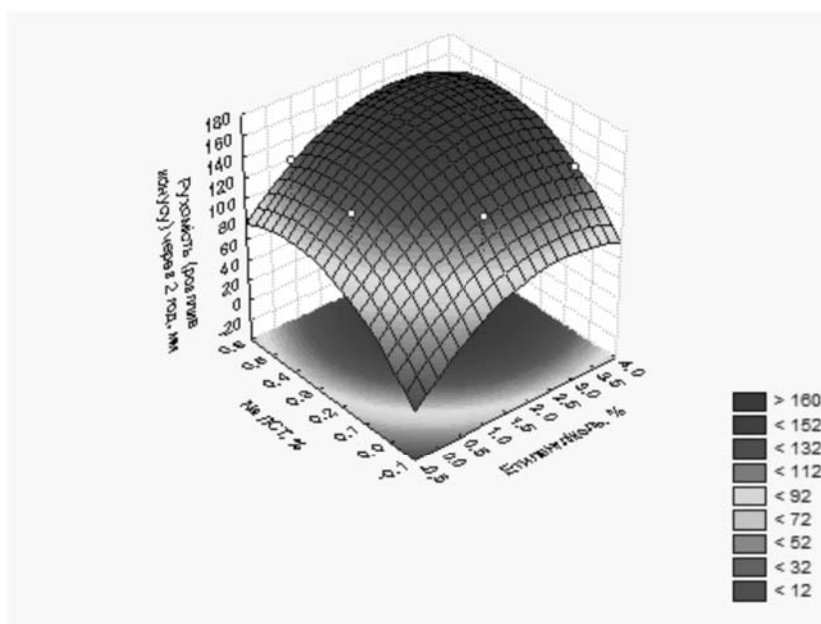


Рисунок 2 – Залежність зміни рухомості лужної бетонної суміші (см) через 2 год після замішування від витрати компонентів КД

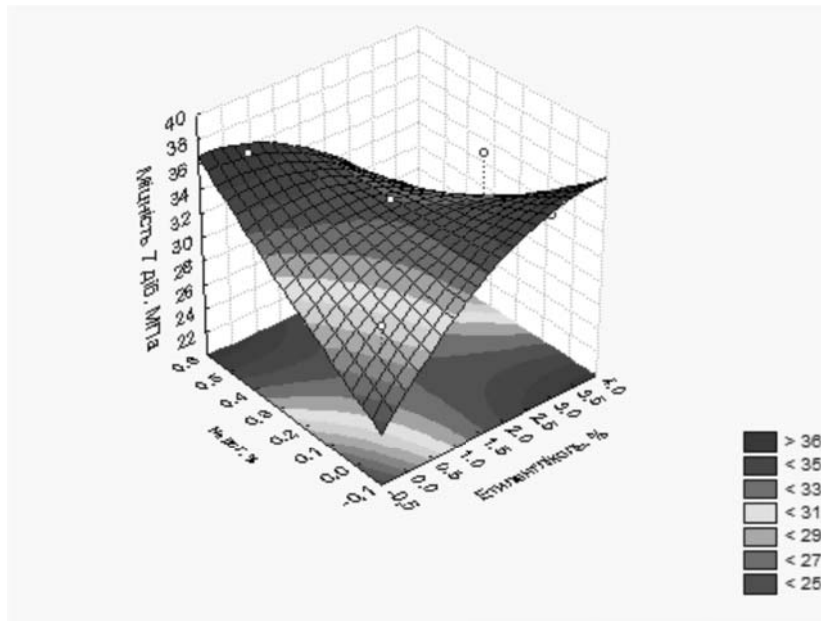


Рисунок 3 – Залежність міцності лужного дрібнозернистого бетону на стиск (МПа) після 7 дів тверднення

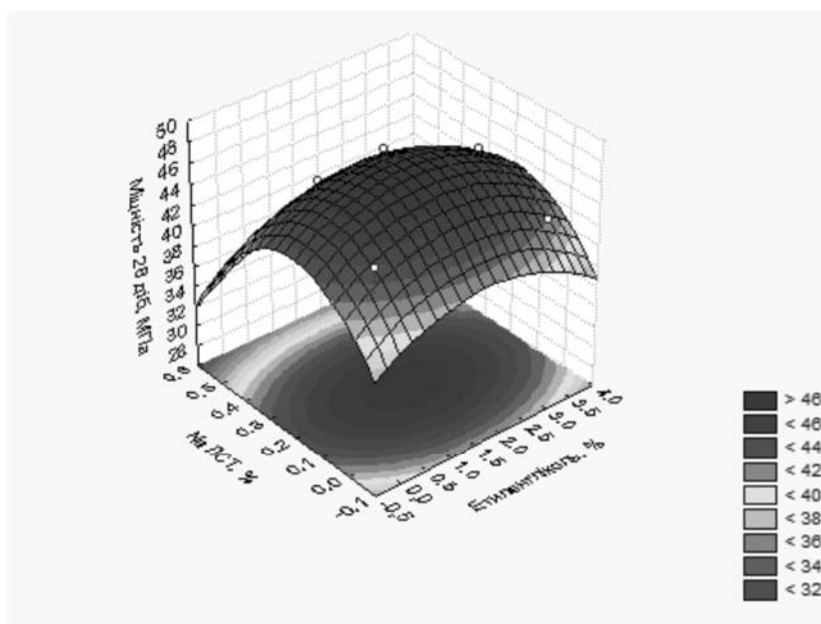


Рисунок 4 - Залежність міцності лужного дрібнозернистого бетону на стиск (МПа) після 28 дів тверднення

Аналіз рис. 4 та рівняння регресії (4) свідчить про те, що при витратах етиленгліколю, що забезпечують максимальний пластифікуючий ефект дії (на рівні за розрахунком 2,25% від маси цементу) і середніх витратах ЛСТ (в межах 0,2...0,3% від маси цементу) КД забезпечує показники міцності модифікованого бетону на 12% вище контрольного складу через 28 дів тверднення.

Роль ЛСТ в системі з етиленгліколем полягає у забезпеченні неадитивного ефекту дії: сумісний вплив ЛСТ (в межах середніх витрат) і етиленгліколю на міцність дрібнозернистого бетону, в т.ч. на ранніх строках тверднення, перевищує суму індивідуальних впливів складових КД на ці критерії. Наприклад, модифікування лужного бетону добавкою ЛСТ (0,25%)

забезпечило міцність 31 МПа після 7 діб тверднення і 43 МПа після 28 діб тверднення, модифікування добавкою етиленгліколю (2,5%) – 33 МПа і 42 МПа, відповідно. При цьому використання зазначених витрат добавок в якості компонентів КД забезпечило міцність бетону 35 МПа і 45 МПа після 7 і 28 діб тверднення, відповідно.

Таким чином, КД в системі «етиленгліколь – ЛСТ» згідно вимог ДСТУ Б В 2.7 – 171:2008 можна класифікувати як добавку сильнопластифікуючої дії, виходячи з передумови, що пластифікуючий ефект дії добавок можна оцінити по значенням їх водоредукуючого ефекту дії. При цьому забезпечується необхідний рівень міцності в контрольні строки тверднення основного складу – не менше 95% контрольного після 7 та 28 діб тверднення. КД в цій системі характеризується додатковими ефектами дії: сповільнення тужавлення сумішей і тверднення бетонів і розчинів на ранніх строках тверднення.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Руденко І.І., Гергало А.О., Скорик В.В. Добавка комплексної дії для лужних цементів./ Науково-технічний збірник «Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка», 2010. - Вип.38, с. 37-42.
2. Руденко І.І., Гергало А.О., Скорик В.В. Принципові можливості пластифікації шлаколуужних бетонів добавками на основі багатоатомних спиртів / Вісник ОДАБА. – Одеса “Зовнішрекламсервіс”, 2010. - Вип. 39, частина 2. С. 198-205.
3. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Гоц В.И. Щелочеактивированные цементы и бетоны – будущее строительной индустрии // IX Междунар. науч.-практ. конф. „Дни современного бетона”, Запорожье, 2010. – С. 77-86.
4. Krivenko P. Alkaline cements, concretes and structures: 50 years of theory and practice /Proc. of Int. Conf. Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilization. Āska rozvojova agentur, o.p.s., Praha, 21-22 june 2007. – Praha: Agentura Action M, 2007. – P. 313-331
5. Krivenko P., Petropavlovskii O., Mokhort N., Pushkar V. Influence of alkali activation on the structure formation and properties of blastfurnace cements / Proceed. 3-d Intern. Symposium “Non-traditional cement&concrete”. – Brno, 2008. – pp. 381-388.
6. Пушкар В.І. Ефективність сучасних пластифікаторів в шлаколуужних цементах та бетонах / Збірник „Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка”. – К., 2011. – Вип. 39. С. 69-73.
7. Руденко І.І., Гергало А.О., Скорик В.В. Порівняльна ефективність багатоатомних спиртів як пластифікуючих добавок в шлаколуужних бетонах / Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: Зб. наук. пр. – Рівне, НУВГП, 2011. – Вип. 22. – С. 132-136.
8. Krivenko P.V. Alkali-activated aluminosilicates: past, present and future / Proc. of the 4-th Meeting on Chemistry and Life, Brno University of Technology, Brno, September 9-11, 2008. – P.1-5
9. Krivenko P.V. Alkali-activates cements, concretes and structure: 50 years of theory and practice / Proc. of the Symposium “Breakthrough innovations in non-traditional cements” Eindhoven University of Technology, Eindhoven, November 13, 2008. - P. 27-56.
10. ДСТУ Б В.2.7-181:2009: Цементи лужні. Технічні умови.