

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ПРОДУКТАМИ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ И БЕТОНОВ**

Ионов Д.С.

ГП «Научно-исследовательский институт строительных конструкций»  
г. Киев, Украина

**АННОТАЦИЯ:** Для встановлення взаємодії поліетиленгліколю з мінеральними в'язучими речовинами були використані модельні системи з використанням гашеного вапна і золи-виношення. Дослідження проводили з використанням рентгенофазового і диференційно-термічного методів. Експериментально було встановлено, що при введенні ПЕГ до складу бетонної суміші на ранній стадії тверднення спостерігається уповільнення процесу гідратації, а на пізніх стадіях твердіння відбувається зв'язування портландиту в органомінеральні комплекси.

**АННОТАЦИЯ:** Для установления взаимодействия полиэтиленгликоля с минеральными вяжущими веществами были использованы модельные системы на основе гашеной извести и золы-уноса. Исследования проводили с использованием рентгенофазового и дифференциально-термического методов. Экспериментально было установлено, что при введении ПЭГ в состав бетонной смеси на ранней стадии твердения наблюдается замедление процесса гидратации, а на поздних стадиях твердения – отмечается связывание портландита в органоминеральные комплексы.

**ABSTRACT:** To determine the interactions of polyethylen glycol with mineral binders model systems prepared using slaked lime and fly ash was used. Studies were performed using X-ray diffraction and differential thermal methods. During the experiment, it was found that the introduction of PEG to the concrete mix in the early stages of the hardening process are slow hydration as in the later stages of solidification - binding observed in portlandite organo-mineral complexes.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** Портландцемент, бетон, полиэтиленгликоль, зола-унос, известь, рентгенофазовый анализ.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Нельзя представить современные бетоны без использования новейших разработок в отрасли химических добавок. Достаточно эффективными являются добавки пластифицирующего действия на основе эфиров поликарбоксилатов. По своим технологическим характеристикам они превосходят существующие виды пластификаторов. Но кроме позитивных факторов присутствуют и негативные, например, высокая стоимость. Известно, что множество современных добавок, которые изготавливаются для бетонных смесей и бетонов, содержат полиэтиленгликоль (ПЭГ) [9].

## АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ

Исследованиям влияния химических добавок на свойства цементного камня и бетона посвящено большое количество работ, но несмотря на это, целый ряд вопросов по использованию все новых видов химических добавок остается открытым. Это связано с тем, что химическая промышленность и наука не стоят на месте, постоянно изобретая более современные химические модификаторы для бетонов, например поликарбоксилатные суперпластификаторы.

Создание химических добавок поликарбоксилатной природы позволило ГП НИИСК [4, 5, 11], КНУСА [6, 9] разработать современные методы бетонирования массивных конструкций. Основой этих методов является применение нового поколения пластифицирующих добавок - суперпластификаторов.

Введение суперпластификаторов является обязательным условием производства высококачественных, высокотехнологичных бетонов (High Performance Concrete, НРС), которые широко описаны в научно-технической литературе [8, 12, 13, 14].

Как показано В.Г. Батраковым [1], известные пластификаторы бетонных смесей типа ЛСТ, НФ и МФ по своему технологическому эффекту уступают новому виду суперпластификаторов – поликарбоксилатам.

Рунова Р.Ф., Троян В.В., Прянишников А.В. и др. [6, 7, 9] исследовали сложные полимеры, имеющие определенные преимущества по сравнению с линейными полимерами, поскольку полимеры типа «гребенки» обеспечивают стабильность суспензии в течение значительно более длительного времени, чем линейные полимеры. Поликарбоксилаты характеризуются наличием полимерной цепи линейной формы, к которой привиты ненасыщенные карбоновые кислоты. Поэтому линейные полимеры, являющиеся аналогами линейной цепи поликарбоксилатов, могут быть совместимыми с поликарбоксилатами. К таким линейным полимерам, которые могут быть совместимы с поликарбоксилатами, относят полиэтиленгликоль.

**Цель статьи** - изучение взаимодействия полиэтиленгликоля с продуктами гидратации портландцемента (например, с портландитом) и установление его влияния, как на свойства бетонной смеси, так и затвердевшего бетона.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для установления особенностей взаимодействия полиэтиленгликоля с минеральными вяжущими веществами были использованы модельные системы, полученные с использованием гашеной извести и золы-уноса. Исследования проводили с использованием комплекса физико-химических методов, в том числе рентгенофазового и дифференциально-термического. Составы исследованных смесей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы исследуемых смесей

№ состава	Состав смеси, г			
	Известь	Зола	ПЭГ	Вода
1	-	100	-	29
2	-	67	33	29
3	67	-	33	29
4	34	33	33	29

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1), зола-унос представлена рентгенаморфной фазой, которая содержит включения  $\beta$ -кварца ( $d = 0,424; 0,334; 0,228; 0,181$  нм) [3], и гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ): ( $d = 0,269; 0,251; 0,220; 0,184$  нм) [2, 3].

После добавления к смеси золы с водой кристаллического полиэтиленгликоля, характер рентгенограмм частично изменился (рис. 2). Кроме дифракционных отражений, характерных для включений золы, появляются новые пики ( $d = 0,564; 0,443; 0,411; 0,325$  нм), которые согласно [2, 3] можно отнести к полиэтиленгликолю.

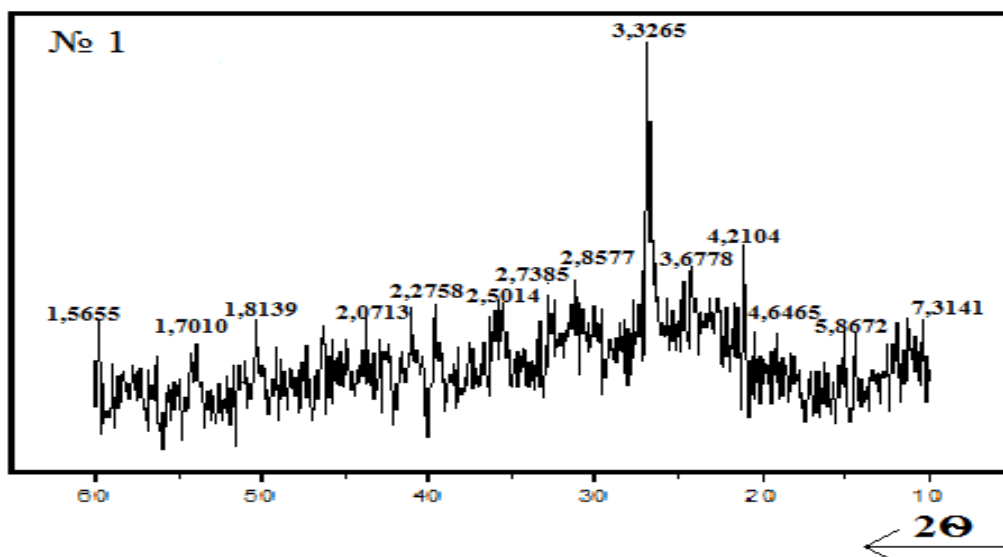


Рис. 1. Рентгенограмма образцов, полученных после твердения смеси состава № 1 (зола + вода)

Согласно [9], полиэтиленгликоль почти не способен взаимодействовать с кислыми оксидами, а Ладыжинская зола ГРЭС относится к кислым и представлена преимущественно аморфной (стекловидной) фазой и поэтому является почти индифферентной. Наличие  $\beta$ -кварца в смеси (рис. 2) подтверждается и дифференциально-термическим анализом (рис. 3).

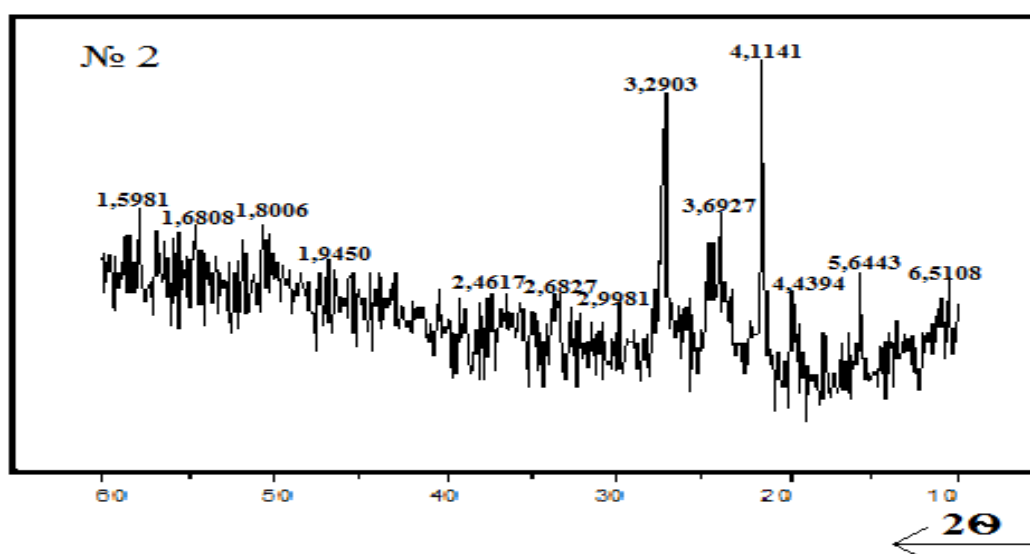


Рис. 2. Рентгенограмма образцов, полученных после твердения смеси состава № 2 (зола + вода + ПЭГ)

На дериватограмме наблюдается эндоэффект с максимумом при температуре 573 °С, что указывает на прохождение обратного полиморфного превращения β-кварца в α-кварц с теплотой инверсии 18,84 кДж/кг согласно [2, 3]. На дериватограмме (рис.3) фиксируется экзоэффект при 310°С, который согласно [2], обусловлен окислением полиэтиленгликоля и эндоэффект в интервале температур 350...380 °С, который по данным [2, 3] связан с термической деструкцией полиэтиленгликоля.

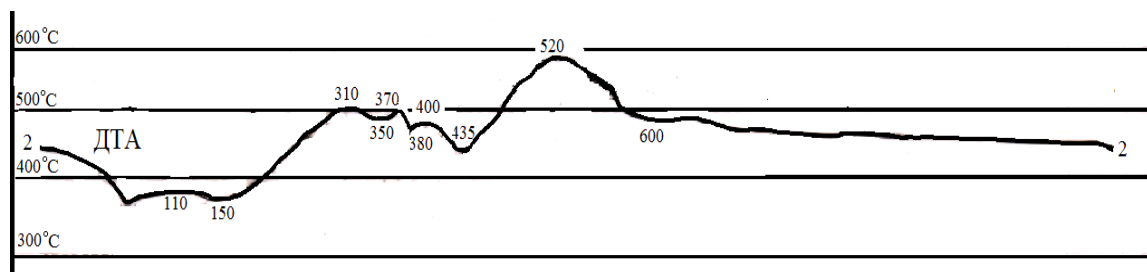


Рис. 3. Дериватограмма продуктов твердения смеси состава № 2

Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллический полиэтиленгликоль слабо взаимодействует со стекловидной золой-унос и они почти не образуют новых химических соединений. Поэтому было проведено дальнейшее исследование по установлению возможности взаимодействия полиэтиленгликоля с гидроксидом кальция, являющимся одним из продуктов гидратации портландцемента.

Согласно результатам анализа продуктов твердения смеси, состоящей из гашеной извести, воды и полиэтиленгликоля, можно отметить наличие на рентгенограмме (рис. 4) рефлексов ( $d = 0,385; 0,293; 0,169; 0,160$  нм), которые не характерны для исходных сырьевых материалов. Вероятно, эти рефлексы обусловлены появлением продуктов взаимодействия полиэтиленгликоля с гидроксидом кальция.

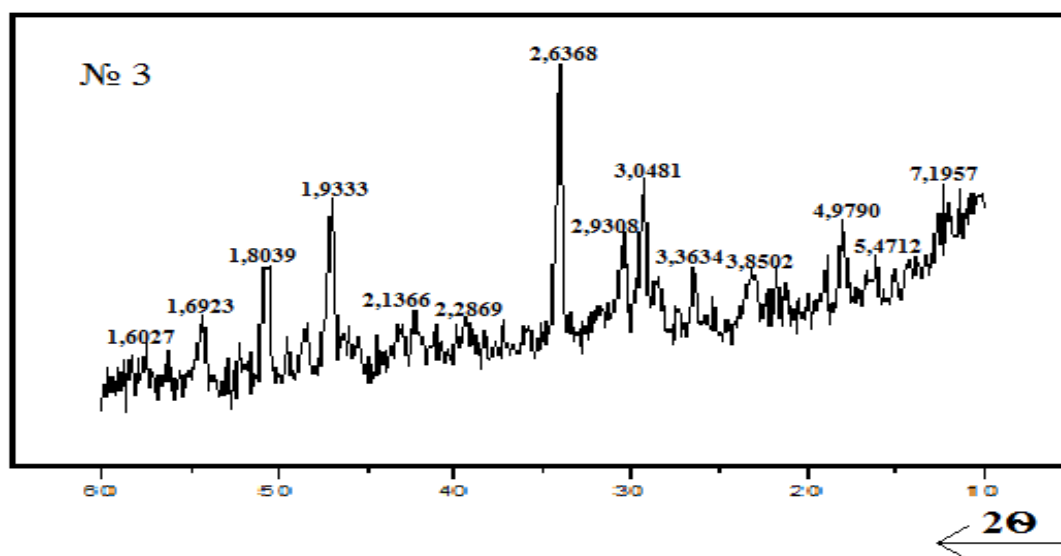


Рис. 4. Рентгенограмма образцов, полученных после твердения смеси состава № 3 (известь гашеная + вода + ПЭГ)

Кроме того, на рентгенограмме присутствуют дифракционные отражения ( $d = 0,493; 0,263; 0,193; 0,179$  нм), которые согласно [2, 3] можно отнести к

кристаллическим включениям портландита  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а также отмечены рефлекссы ( $d = 0,547; 0,407; 0,336; 0,213$  нм), которые по данным [3] можно отнести к остаткам полиэтиленгликоля, который не прореагировал с известью.

Данные рентгенофазового анализа подтверждаются данными ДТА. Так, на дериватограмме (рис. 5) можно отметить появление пиков с экзоэффектом при  $490...540^\circ\text{C}$ , которые не связаны с наличием исходных материалов. Можно предположить, что вышеприведенные пики характеризуют термические превращения синтезированных «кальций-полимерных соединений».

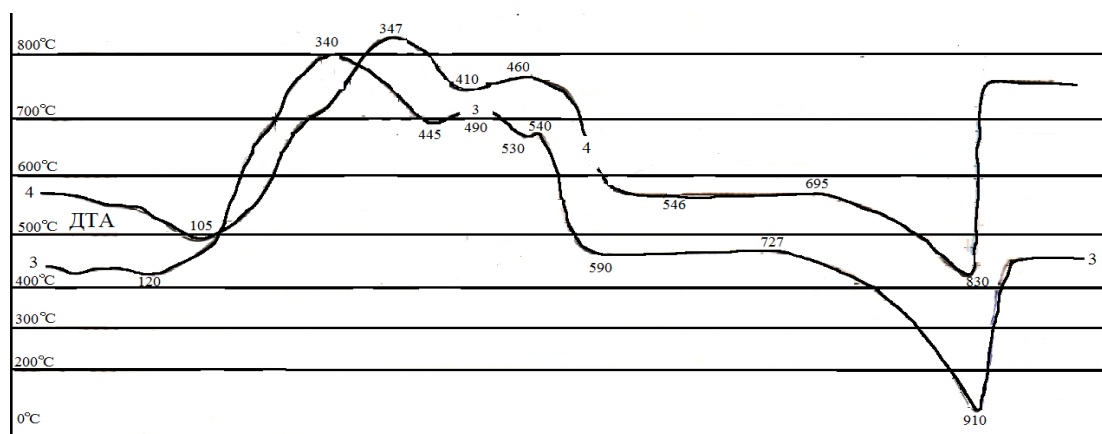


Рис. 5. Дериватограммы продуктов твердения смесей составов № 3 и № 4

Наличие остатков портландита на дериватограмме (рис. 5), подтверждается присутствием эндоэффекта при  $585^\circ\text{C}$ , обусловленного дегидратацией и переходом  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в  $\text{CaO}$ . Кривая изобарной термогравиметрии показывает двухстадийные потери массы, где на первом этапе удаляется вода из структуры портландита, а на втором –  $\text{CO}_2$  из примесей карбоната кальция согласно [2, 3]. Итак, вышеприведенные данные подтверждают выдвинутую гипотезу о том, что добавление полиэтиленгликоля к гашеной извести (а значит и к портландиту, как продукту гидратации цемента) сопровождается протеканием реакций между ними и образованием в результате взаимодействия новых веществ - «кальций-полимерных соединений». Полученные результаты отвечают данным [2, 9] о возможности образования новых веществ при взаимодействии полиэтиленгликоля с щелочными и щелочноземельными металлами или их соединениями. При твердении смеси № 4, которая состоит из гашеной извести, золы, воды и ПЭГ в составе новообразований по данным рентгенофазового анализа (рис. 6), можно отметить наличие «кальций-полимерных соединений», которым соответствуют рентгеновские рефлекссы ( $d = 0,385; 0,293; 0,169; 0,160$  нм).

Кроме того, на рентгенограмме (рис. 6) присутствуют пики остатков сырьевых материалов с рефлекссами:  $d = 0,493; 0,263; 0,193; 0,179$  (нм), которые согласно [3] можно отнести к кристаллическим включениям  $\beta$ -кварца, портландита  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $d = 0,424; 0,334; 0,228; 0,1813$  нм), а также фиксируются новообразования в виде тоберморита  $1,13$  нм ( $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ): ( $d = 0,307; 0,297; 0,280; 0,207$  нм) [2, 3].

Итак, исследовав физико-химические процессы структурообразования в модельных системах, можно сделать вывод, что кристаллический полиэтиленгликоль почти не взаимодействует с золой-унос. Поскольку ее пики на рентгенограмме достаточно интенсивны и со временем не изменяются (рис. 2), но достаточно активно вступает в реакцию с гашеной известью с образованием «кальций-полимерных соединений», которые можно идентифицировать по определенным дифракционным отражениям.

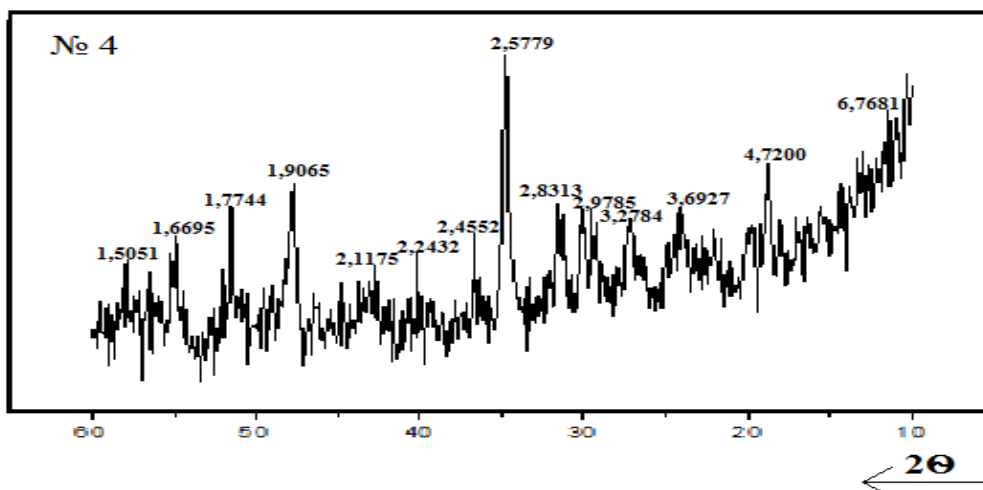


Рис. 6. Рентгенограмма образцов, полученных при твердении смеси состава № 4 (гашеная известь + зола + вода + ПЭГ)

Таким образом, можно утверждать, что введение оптимального количества полиэтиленгликоля (со средней молекулярной массой 1500) в бетонную смесь, полученную на основе портландцемента, одним из продуктов гидратации которого является портландит, будет способствовать протеканию реакций между данными компонентами и процессам синтеза «кальций-полимерных соединений», которые будут изменять пространственную структуру камня на микроуровне.

Согласно данным, приведенным на рис. 3 и рис. 5, можно отметить, что удаление адсорбционной связанной воды в смесях составов № 2 - № 4 проходит при различных температурах. Так, состав № 2 теряет адсорбционную связанную воду при 150 °С, что подтверждается соответствующим эндозффектом на дериватограмме. Состав № 3 теряет адсорбционную связанную воду при 120 °С, а состав № 4 при 105 °С, с соответствующими подтверждениями на дериватограммах.

Можно предположить, что состав № 4 содержит наибольшее количество органоминеральных новообразований «кальций-полимерных соединений», которые плохо удерживают воду за счет того, что они имеют коллоидные размеры и их молекулы характеризуются наличием двойного электрического слоя. Известно, что при образовании данного слоя способность молекулами удерживать воду ослабевает [10]. Обязательным условием формирования данного слоя является наличие границы раздела двух фаз - жидкой и твердой. В данном случае это граница между высокодисперсными новообразованиями «кальций-полимерными соединениями» и водой. Эта тенденция сохраняется и для состава № 3, компоненты которого также прореагировали с образованием высокодисперсных новообразований. В отличие от составов № 3 и № 4, состав № 2 имеет самую высокую температуру удаления адсорбционной связанной воды и это объясняется тем, что микрочастицы золы-уноса не способны вступать в реакцию с полиэтиленгликолем и соответственно не образуют вышеприведенных соединений.

При формировании новообразований за счет взаимодействия полиэтиленгликоля и портландита на стадии перехода из золя в гель, имеют место реакции синтеза на наноуровне, что подтверждается данными рентгенофазового анализа составов № 1 - № 5.

Так, пользуясь законом Авогадро и следствиями из этого закона, можно рассчитать массу и размер одной частицы полиэтиленгликоля. По этому закону, 1 моль вещества = 1500 грамм полиэтиленгликоля, при условии использования ПЭГ-1500. В 1 моле вещества содержится  $6,022 \cdot 10^{23}$  атомов. Причем  $\rho_{\text{ПЭГ}} = 1,15 \text{ г/см}^3$ .

Отсюда найдем массу атома:  $m_{\text{ат}} = 249,087 \cdot 10^{-23}$  г. Объем одного атома:  $V_{\text{ат}} = 216,6 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup>. Далее, пользуясь соотношением:  $1 \text{ см}^3 = 1 \text{ нм}^3 \cdot 10^{-21}$ . Имеем:  $V_{\text{ат}} = 2,166 \text{ нм}^3$ . Следовательно, линейный размер одной частицы равен примерно:  $L = \sqrt[3]{V} = 1,29 \text{ нм} = 1,29 \cdot 10^{-9}$  м.

Поэтому, зная размер частицы полиэтиленгликоля и примерно оценивая размер частицы портландита (в пределах  $10^{-10} \dots 10^{-8}$  м), можно утверждать о возможности протекания реакций на наноуровне, приводящей к образованию «кальций-полимерных соединений». Управление структурообразованием на наноуровне дает возможность получения заданной структуры и, как следствие, возможность управления показателями свойств бетонов. Так, наличие разветвленной сети наночастиц в структуре бетона будет менять его пористость, что должно отражаться на таких его свойствах, как трещиностойкость, водонепроницаемость, морозостойкость.

Рассмотренные модельные системы позволяют лучше понять процессы структурообразования при твердении бетонных смесей, в состав которых была введена добавка полиэтиленгликоля. Следовательно, необходимо исследовать влияние полиэтиленгликоля на реологические свойства бетонных смесей и кинетику набора прочности полученных бетонов. Составы бетонных смесей приведены в табл. 2.

Таблица 2

Составы бетонных смесей

№ состав а	Цемент, кг	Песок, кг	Щебень гранитный, кг		Вода, л	ОК, марка	Добавка ПЭГ, % от массы вяжущего
			5-10 мм	10-20 мм			
1	350	727	361	731	190	П1	-
2	350	727	361	731	190	П1	0,7
3	350	727	361	731	190	П2	1,5

На рис. 7 приведены результаты определения подвижности исследуемых составов бетонной смеси.

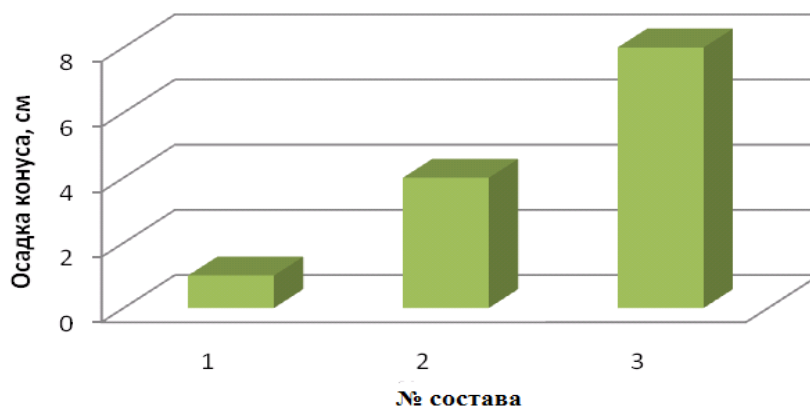


Рис. 7. Оценка пластифицирующего эффекта полиэтиленгликоля, введенного в состав бетонных смесей: 1 - без добавки; 2, 3 - с добавкой 0,7 % и 1,5 % ПЭГ соответственно

Согласно приведенным данным (рис. 7) можно отметить, что составы с добавлением полиэтиленгликоля имели осадку конуса 4...8 см, в то время как контрольный состав имел осадку конуса 1 см. Это позволяет отметить, что добавка полиэтиленгликоля имеет слабый пластифицирующий эффект.

На рис. 8 приведено изменение прочности исследуемых составов бетонов на 3, 7 и 28 суток.

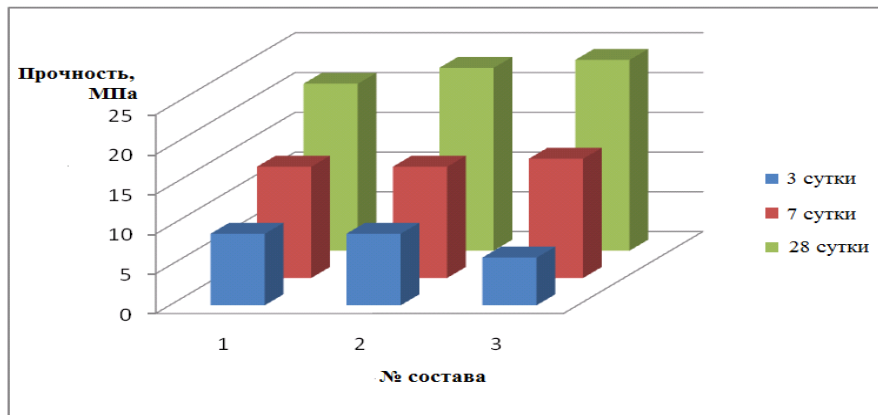


Рис. 8. Кинетика набора прочности бетона: 1 - без добавки полиэтиленгликоля; 2, 3 - с добавкой 0,7 % и 1,5 % ПЭГ соответственно

Согласно полученным данным (рис. 8) можно заметить, что при введении полиэтиленгликоля в состав бетонной смеси набор ранней прочности (3 суток) замедляется на 5 ... 25 %, но в дальнейшем (7, 28 суток) прочность бетона с полиэтиленгликолем (составы № 2 и № 3) растет на 5 ... 15% по сравнению с прочностью контрольного состава.

## ВЫВОД

Таким образом, при введении ПЭГ в состав бетонной смеси на ранней стадии твердения наблюдается замедление процесса гидратации, что приводит к снижению тепловыделения, а на поздних стадиях твердения – отмечается связывание портландита в органоминеральные комплексы, что сопровождается ускорением процесса структурообразования, и как следствие, повышением прочности искусственного камня.

Учитывая установленные особенности взаимодействия ПЭГ с продуктами гидратации портландцемента, разработанные составы бетонной смеси целесообразно использовать для бетонирования массивных конструкций [10].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / Батраков В.Г. - Москва, 1998. – 768 с.
2. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учеб. пособ. / Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.
3. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ: учеб. пособ. / Ковба Л.М., Трунов В.К. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 232 с.
4. Попруга П.В. Підсилення опори №7 залізнично-автомобільного мостового переходу через р. Дніпро в м. Києві / [П.В. Попруга, Л.О. Шейніч, М.Г. Миколаєць та ін.] // Будівельні конструкції: зб. наук. праць. - К.: ДП НДІБК, 2011. - Вип. №74. - кн.2. - С. 391-401.
5. Попруга П.В. Строительство автомобильной эстакады (виадук) терминального комплекса «D» ДМА «Борисполь» г. Киев // П.В. Попруга, Л.А. Шейнич, М.Г. Миколаєць // Дни современного бетона. - Хортица 2012: Сб. докладов. – Запорожье, 2012.
6. Прянішніков О.В. Високофункціональні бетони для зведення масивних конструкцій: автореф. дис. на здобуття наук. ступ. канд. техн. наук. – К.: 2010.- 16 с.
7. Рунова Р.Ф. Щодо питання про довговічність пластифікованих бетонів на основі шлакових цементів / [Р.Ф. Рунова, В.В. Троян, І.І. Руденко та ін.] // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка: зб. наук. праць. – К.: ДП «НДІБМВ». - Вип. 39, 2011.
8. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / Тагер А.А. - М.: Химия, 1968. - 536 с.
9. Троян В.В. Добавки для бетонів і будівельних розчинів: навчальний посібник / Троян В.В. – Ніжин : ТОВ «Видавництво «Аспект - Поліграф», 2010. – 228 с.



10. Шейніч Л.О. Вплив добавки поліетиленгліколю на властивості бетону / Шейніч Л. О., Іонов Д.С. // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка: зб. наук. праць. – К.: ДП «НДІБМВ». - Вип. 43, 2012. - С. 150 - 154.
11. Шейніч Л.О. Процессы самоорганизации структуры строительных композитов / Л.А. Шейніч, Е.К. Пушкарєва. – Киев: Гамма-принт. – 2009. - 153 с.
12. Aictin P.C. The art of science of high-performance concrete: materials Nelu Spiratos Symposium ["On Superplasticizers"] / Aictin P.C. - Bucharest, Romania, 2003. – P.69-88.
13. Edward G. Fundaments of high performance concrete / Edward G., Nawy P. – Sec.Ed., Willy, 2001. – 123 p.
14. Henrichen A. Utilizing ready-mixed concrete and mortar / Henrichen A. // Concrete production plants and practice: past, present and future trends Proceeding of the Intern. Conf. ["Creating with concrete"]. - University of Dundee, Scotland, UK, 1999. – P. 145-155.

#### REFERENCES

1. Batrakov V.G. Modified concrete. Theory and practice / Batrakov V.G. - Moscow, 1998. – 768 p.
2. Gorshkov V.S. Methods of physical - chemical analysis of binders / V.S. Gorshkov, V.V. Timashev, V.G. Savelyev // Proc. benefits. - M.: Higher. School, 1981. – 335 p.
3. Cowba L.M. X-ray analysis / L.M. Cowba, V.K. Trunov // Proc. benefits. - Moscow: 1976. – 232 p.
4. Popruga P.V. Gain support number 7 rail - road bridge across the Dnieper in Kiev / [P.V. Popruga, L.A. Sheynich, A.M. M.G. Mykolayets and others] // Interdepartmental Scientific - Technical Collection "Building Structures". - № 74-2, 2011. – P. 391-401.
5. Popruga P.V. Construction automobile overpass (viaduct) terminal complex «D» DMA "Borispol" Kiev // P.V. Popruga, L.A. Sheynich, M.G. Mikolaets // Sat reports "Days of modern concrete - Khortytsya 2012". – Zaporozhye, 2012.
6. Pryanishnikov O.V. Highly functional for the construction of massive concrete structures: dissertation. - K., 2010. – 16 p.
7. Runova R.F. On the question of the durability of plasticized concrete from slag cements / [R.F. Runova, V.V. Troyan, I.I. Rudenko and other] // Scientific - technical Collected "Building materials, sanitary ware and appliances". – K.: NDIBMV. - № 39, 2011.
8. Tager A.A. Physical chemistry of polymers / Tager A.A. - M.: Chemistry, 1968 - 536 p.
9. Troyan V.V. Additives for concrete and mortars: a tutorial / Troyan V.V. - Nizhin, 2010. - 228 p.
10. Sheynich L.A. Effect of polyethyleneglycol additives on the properties of concrete / L.A. Sheynich, D.S. Ionov // Scientific and Technical Collection "Construction materials, sanitary ware and appliances". –K.: NDIBMV. - № 43, 2012. - P. 150 -154.
11. Sheynich L.A. Processes of self - structure construction composites / L.A. Sheynich, E.K. Pushkareva. - Kiev: Gamma print, 2009. - 153 p.
12. Aictin P.C. The art of science of high-performance concrete: materials Nelu Spiratos Symposium ["On Superplasticizers"] / Aictin P.C. - Bucharest, Romania, 2003. – P. 69 - 88.
13. Edward G. Fundaments of high performance concrete / Edward G., Nawy P. – Sec.Ed., Willy, 2001.–123 p.
14. Henrichen A. Utilizing ready-mixed concrete and mortar / Henrichen A. // Concrete production plants and practice: past, present and future trends Proceeding of the Intern. Conf. ["Creating with concrete"]. - University of Dundee, Scotland, UK, 1999. – P. 145-155.

Статья поступила в редакцию 15.02.2014 г.