

**УДК 691.3:691.5**

**ПЛАСТИФИКАЦІЯ ЛУЖНИХ ДРІБНОЗЕРНИСТИХ БЕТОНІВ КОМПЛЕКСНИМИ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВІ БАГАТОАТОМНИХ СПИРТІВ**

**ПЛАСТИФИКАЦИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ КОМПЛЕКСНЫМИ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ**

**PLASTICIZIG OF ALKALINE FINE-GRAINED CONCRETES BY COMPLEX ADMIXTURES BASED ON POLYOLS**

**Руденко І.І.** к.т.н., ст. наук. співроб., **Гергало А.О.**, аспірант, **Скорик В.В.**, аспірант (Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д.Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури, м. Київ)

**Руденко И.И.**, к.т.н., ст. научн. сотр., **Гергало А.О.**, аспирант, **Скорик В.В.**, аспирант (Киевский национальный университет строительства и архитектуры Киевского национального университета строительства и архитектуры, г. Киев)

**Rudenko I.I, PhD, senior researcher, Gegalo A.O., postgraduate (student), Skorik V.V., postgraduate (student)**  
(V.D. Glukhovskii Scientific research institute on binders and materials Kiev national university of civil engineering and architecture, Kiev)

**Наведено результати досліджень ефективних для лужних бетонів пластифікаторів на основі багатоатомних спиртів, в т.ч. в складі комплексних добавок.**

**Приведены результаты исследований эффективных для щелочных бетонов пластификаторов на основе многоатомных спиртов, в т.ч. в составе комплексных добавок.**

**It is proposed the investigation results of effective for alkaline concretes plasticizers based polyols, also in complex admixtures.**

**Ключові слова:**

**Лужний цемент, лужний бетон, пластифікація, багатоатомні спирти. Щелочной цемент, щелочной бетон, пластификация, многоатомные спирты.**

## Alkaline cement, alkaline concrete, plasticizing, polyols.

**Стан питання.** Аналіз стану вирішення проблеми модифікації лужних бетонів доцільно провести з урахуванням основних трьох напрямів за Батраковим В.Г. [1]: зниження в'язкості цементно-водних суспензій для поліпшення технологічних властивостей бетонних сумішей; зміни структури цементного каменю і бетону з метою збільшення їх міцності та стійкості до фізичних впливів; регулювання швидкості процесів гідратації цементів і тверднення бетонів. Втім, на сучасному етапі розвитку бетонознавства не відомо жодного типу добавок суперпластифікуючої дії (СП), що задовольняв би одночасно всім вказаним вимогам. Так, M.Collerardi [2], П.В.Кривенко, Р.Ф.Рунова та ін. [3, 4] відмічають, що більш класичні типи (сульфатвміщуючі) СП на основі сульфованих нафталін- або меламінформальдегідних поліконденсатів відповідають одним критеріям ефективності, тоді як новітні типи СП на основі поліакрилатів і полікарбоксилатів – іншим.

Ще більша невизначеність в підходах до забезпечення ефективної пластифікації виникає при застосуванні в бетонах лужних цементів [5]. За результатами досліджень [6] розподіл пластифікаторів за ефективністю дії по відношенню до лужних 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.

На основі досвіду встановлено, що молекули поверхнево-активної речовини (ПАР) повинні бути дифільними, тобто характеризуватися спорідненістю як до полярних, так і до неполярних середовищ за рахунок наявності в їх складі полярних і неполярних фрагментів. В якості останніх часто виступають вуглеводневі групи. Сучасні найбільш ефективні для клінкерних цементів СП (типу поліакрилатів і полікарбоксилатів) синтезуються з мономерів акрилової кислоти та складних акрилових ефірів. Такі типи СП є найбільш ефективними, враховуючі їх низьку залежність від виду, складу цементу і технології введення в бетонну суміш.

При цьому, емпіричне правило Траубе свідчить, що зменшення довжини вуглеводневої групи на один метиленовий фрагмент (органічний двовалентний радикал  $\text{CH}_2$ ) веде до зниження поверхневої активності речовини даного гомологічного ряду приблизно в 3,2 рази [7]. Так в високолужному середовищі відбувається процес гідролізу ефірів (омилення), що веде до формування спиртів в складі продуктів реакції. При гідратації лужних цементів швидкість цього процесу буде залежати від виду та технології введення лужного компонента і, відповідно, визначати ефективність використання вказаних типів СП. Наприклад, за даними роботи [8], пластифікуюча дія добавок по відношенню до шлаколужного цементу в статичному стані змінюється в ряду: лігносульфонати > глюконат натрію > етілполігідросилоксани > нафталін- і меламінформальдегіди > поліакрилати.

Однак, за характеристикою впливу на тиксотропні властивості під дією зовнішніх сил порядок розглянутих добавок в ряду зовсім інший: мелаїнформальдегіди > поліакрилати > нафталін формальдегіди > етілполігідросилоксани > глюконат натрію > лігносульфонати. При цьому показано, що всі зазначені добавки характеризуються пластифікуючою дією по відношенню до лужного цементу як в статичному стані, так і під дією зовнішніх сил.

В свою чергу, виходячи з механізму дії на процеси гідратаційного тверднення в'язучих речовин у бетонах, спирти є добавками, що реагують із в'язучими речовинами з утворенням важкорозчинних або малодисоційованих сполук і таким чином суттєво впливають на терміни тужавіння та гідратаційне тверднення в'язучих речовин [9]. Тому одноатомні спирти звичайно можуть розглядатися як найпростіші ПАР, але їх ефективність буде далека від синтезованих технічних пластифікуючих добавок.

Однак, речовини з класу ациклічних поліолів (органічні речовини, що декілька гідроксильних функціональних груп) є найбільш ефективними для підвищення легкоуладалності і її збереження в часі луговміщуючих цементних систем з показником  $pH > 13$  [10]. Результати цієї роботи підтверджують, що багатоатомні спирти з групами  $OH^-$  у сусідніх атомів вуглецю є сильнішими кислотами, ніж одноатомні спирти і утворюють солі не тільки в реакціях з активними металами, але і під дією їх гідроксидів.

Вплив багатоатомних спиртів на рухомість лужної бетонної суміші, її збереження в часі, міцність лужних бетонів залежить від кількості груп  $OH^-$  в молекулі, що позначається на кислотній функції, і молекулярної маси спирту [11]. Близько розташовані групи  $OH^-$  в таких спиртах створюють можливість для утворення хелатних комплексів з іонами металів. Крім того, відомо, що в присутності іонів лужних металів взаємодія багатоатомних спиртів з лужноземельними металами прискорюється. Так, наприклад, в роботі [12] показано, що гліцерин (триатомний спирт) в лужній цементній матриці повністю втрачає групи  $OH^-$  з утворенням гліцератів кальцію.

Зазначений процес значно прискорюється в присутності відповідної ПАР [13]. Щодо вибору такої ПАР відмічено, що ефективна дія лігносульфонату натрію (ЛСТ) як пластифікатора шлаколужного цементу обумовлено спорідненістю катіонної складової полярних груп цієї добавки з катіоном лужного компонента цементу [6].

**Мета і задачі досліджень.** Зважаючи на вказані передумови, метою досліджень було отримання ефективних для лужних бетонів (на прикладі шлаколужних) пластифікуючих добавок на основі речовин гомологічного ряду багатоатомних спиртів, в т.ч. в складі комплексних добавок (КД).

Дослідження орієнтовано на застосування в так званій „цементній” технології виробництва лужних бетонів, якою передбачено використання однокомпонентної в'язучої речовини [5, 14, 15].

Ефективність дії КД в системі «багатоатомний спирт - ЛСТ» оцінено за такими критеріями: рухомість цементно-піщаного розчину (розплив 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  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ , 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.

**Матеріали і методи досліджень.** В дослідженнях було використано такі сировинні матеріали:

- доменний гранульований шлак ВАТ «ММК ім. Ілліча» згідно з ГОСТ 3476-74 в якості алюмосилікатного компоненту шлаколужного цементу, модуль основності  $M_0=1,1$ , 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 (2-атомний спирт);
- 100%-ний розчин гліцерину ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) в якості основної діючої речовини КД (3-атомний спирт);
- 74%-ний розчин сорбітолу ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ ) в якості основної діючої речовини КД (6-атомний спирт);
- водний розчин лігносульфонату натрію виробництва фірми „Stachema” (Чехія) в якості додаткового 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 (спирт і ЛСТ) було введено до складу дрібнозернистої бетонної суміші з водою замішування в відсотках від маси лужного цементу в розрахунку на суху речовину. Максимальну межу у витраті спиртів було прийнято з припущення можливості початкового переходу всього натрію кальцинованої соди цементу у відповідний алкоголь.

Дослідження проводилися згідно двофакторного плану експерименту.

**Результати досліджень.** В результаті реалізації плану експерименту отримано вихідні характеристики бетону, які наведено в табл. 1. За отриманими результатами було побудовано поверхні відгуку ефектів залежності вихідних характеристик (критеріїв) лужного дрібнозернистого бетону від складу КД на основі 2-атомного (рис. 1), 3-атомного (рис. 2) і 6-атомного спирту (рис. 3), відповідно. Поверхні відгуку на рис. 1, 2 і 3 апроксимовано відповідними рівняннями регресії (табл. 2).

Таблиця 1

## Фізико-механічні властивості дрібнозернистого лужного бетону

№ п/п	Тип спирту	Витрата компонентів КД, %*		Рухомість бетонної суміші (розплив конусу), мм, після замішування		Міцність бетону на стиск, МПа	
		спирт	ЛСТ	відразу	через 2 год	7 діб	28 діб
1	Контр. склад	0,00	0,00	155	-	24	45,3
2	Етиленгліколь	0,00	0,25	170	130	31	43
	Гліцерин	0,00	0,25	181	155	26	44,2
	Сорбітол	0,00	0,25	135	131	31	37
3	Етиленгліколь	0,00	0,50	173	143	26	38
	Гліцерин	0,00	0,50	155	165	23	39,7
	Сорбітол	0,00	0,50	158	131	29	35
4	Етиленгліколь	1,25	0,00	163	135	32	42
	Гліцерин	1,25	0,00	175	160	20,6	35
	Сорбітол	1,25	0,00	177	160	33	40
5	Етиленгліколь	1,25	0,25	177	140	34	49
	Гліцерин	1,25	0,25	205	169	24	34,2
	Сорбітол	1,25	0,25	139	131	30	37
6	Етиленгліколь	1,25	0,50	180	130	33	42
	Гліцерин	1,25	0,50	181	160	25,8	38,7
	Сорбітол	1,25	0,50	143	131	30	37
7	Етиленгліколь	2,50	0,00	180	142	33	42
	Гліцерин	2,50	0,00	195	161	22,2	42,2
	Сорбітол	2,50	0,00	184	161	27	38
8	Етиленгліколь	2,50	0,25	180	140	35	45
	Гліцерин	2,50	0,25	211	166	21,3	43,7
	Сорбітол	2,50	0,25	153	133	30	38
9	Етиленгліколь	2,50	0,50	170	146	26	38
	Гліцерин	2,50	0,50	175	168	22	35
	Сорбітол	2,50	0,50	170	151	26	36

Примітка: \* - від маси цементу.

Таблиця 2

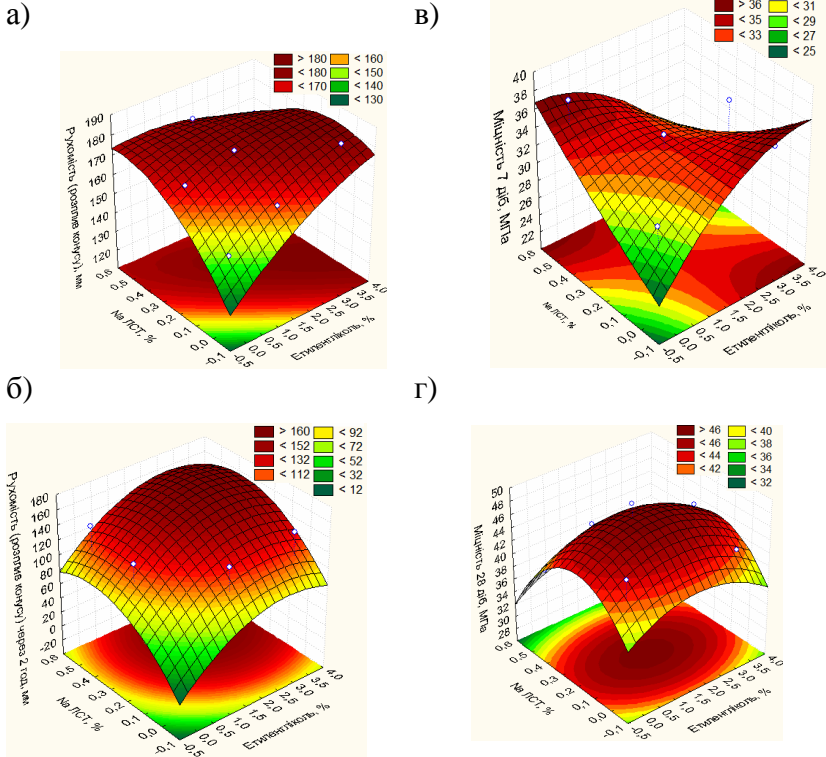
## Рівняння регресії у відповідності до типу спирту і властивості

Критерій оцінки	Рисунок	Тип спирту	Рівняння регресії
Розплив	1а	Етиленгліколь	$P_{\text{відр.}}=148,4+13,13X_1-1,3 X_1^2+105,7X_2-104 X_2^2-19,8X_1X_2$
	1б		$P_{2 \text{ год}}=60,4+40,2X_1-7,3 X_1^2+260X_2-330,6 X_2^2$
Міцність	1в	Етиленгліколь	$R_{7 \text{ діб}}=28,1+3,9X_1-0,6 X_1^2+12,1X_2+3,2 X_2^2-7,7X_1X_2$
	1г		$R_{28 \text{ діб}}=42,3+2,79 X_1-0,82 X_1^2+28,66 X_2-72,0 X_2^2$
Розплив	2а	Гліцерин	$P_{\text{відр.}}=24,56+15X_1-8,33 X_1^2-2,33X_2-26,33 X_2^2$
	2б		$P_{2 \text{ год}}=181,44+29,17X_1- 27,17 X_1^2+28,67X_2-27,67 X_2^2$
Міцність	2в	Гліцерин	$R_{7 \text{ діб}}=24,02 - 1,25X_1 - 0,38 X_1^2 + X_2 - 0,38 X_2^2$
	2г		$R_{28 \text{ діб}}=42,3-10,3X_1 + 3,67 X_1^2+12,49 X_2- 22,27 X_2^2$
Розплив	3а	Сорбітол	$P_{\text{відр.}}=150,8+7,6X_1+0,06 X_1^2-159,3X_2+290,6 X_2^2$
	3б		$P_{2 \text{ год}}=68,8+49,1X_1- 9,0 X_1^2+136X_2-149,3 X_2^2$
Міцність	3в	Сорбітол	$R_{7 \text{ діб}}=33,3 - 0,3 X_1 - 0,2 X_1^2 - 6,67 X_2 - 0,13 X_2^2$
	3г		$R_{28 \text{ діб}}=38,78+1,9 X_1 - 0,5 X_1^2 - 1,3 X_2- 10,6 X_2^2$

Аналіз наведених закономірностей впливу багатоатомних спиртів в складі КД на властивості шлаколужного бетону дозволяє констатувати наступне.

При використанні етиленгліколю (рис. 1). Добавка спирту з мінімальною серед багатоатомних кількістю груп ОН<sup>-</sup> в молекулі не дозволяє досягнути необхідного рівня міцності шлаколужного бетону і, зважаючи на високий пластифікуючий ефект дії, потребує використання в складі КД разом з ЛСТ. В такій системі 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 Na<sup>+</sup> лужного компоненту в гліколят. 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 днів тверднення, відповідно.

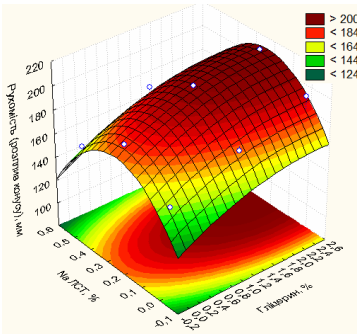


**Рисунок 1. Залежність зміни рухомості (см) лужної бетонної суміші відразу (а), через 2 год (б) після замішування і міцності лужного дрібнозернистого бетону на стиск (МПа) після 7 днів (в), 28 днів (г) тверднення від витрати компонентів КД на основі етиленгліколю.**

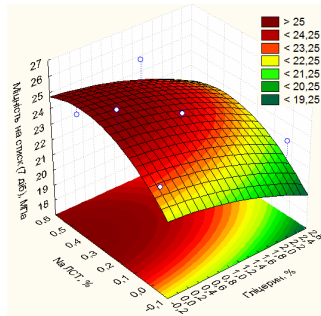
При використанні гліцерину (рис. 2). Спирт зі збільшеною до 3 кількістю груп ОН в шкालужному бетоні характеризується самостійним ефектом дії суперпластифікуючої добавки при забезпеченні достатнього рівня міцності бетону в контрольні строки. При цьому його позитивний вплив на рухомість бетонної суміші підвищується в присутності ЛСТ в складі КД (область

максимальних значень рухомості фіксується при витратах ЛСТ не більше 0,2 – 0,3% від маси цементу). Гліцерин і ЛСТ в складі КД справляють практично однаковий позитивний ефект на збереження рухомості бетонної суміші в часі, а їх вплив на міцність бетону після 7 і 28 діб тверднення є статистично не значимим, тобто негативний вплив компонентів КД на міцність дрібнозернистого бетону в ранньому і марочному віці відсутній.

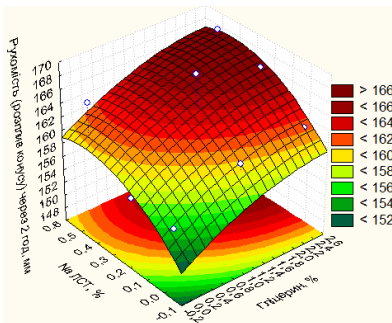
а)



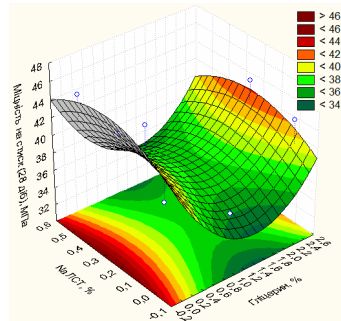
в)



б)



г)



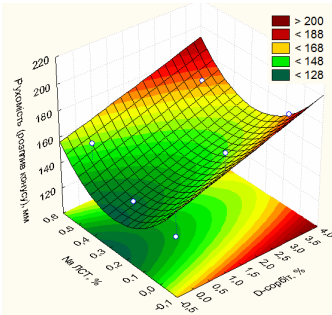
**Рисунок 2.** Залежність зміни рухомості (см) лужної бетонної суміші відразу (а), через 2 год (б) після замішування і міцності лужного дрібнозернистого бетону на стиск (МПа) після 7 діб (в), 28 діб (г) тверднення від витрати компонентів КД на основі гліцерину.

При використанні сорбітолу (рис. 3). Введення до складу КД сумісно 6-атомного спирту і ЛСТ негативно впливає на рухомість бетонної суміші. При цьому спирт має більший позитивний вплив на показник рухомості ніж ЛСТ. Крім того, негативний вплив сорбітолу на міцність бетону після 7 діб тверднення на порядок менший ніж вплив ЛСТ в складі КД. Після 28 діб

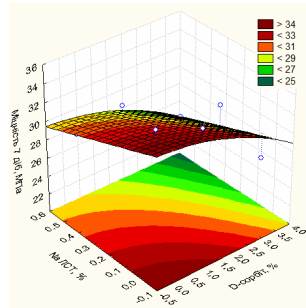


тверднення спостерігається відсутність негативного впливу сорбітолу на міцність бетону. Сорбітол в шлаколужному бетоні проявляє себе як суперпластифікуюча добавка, що забезпечує достатній рівень міцності бетону в контрольні строки і не потребує введення іншої ПАР для посилення основного ефекту дії.

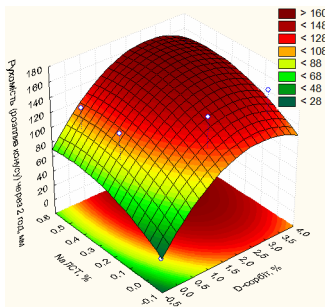
а)



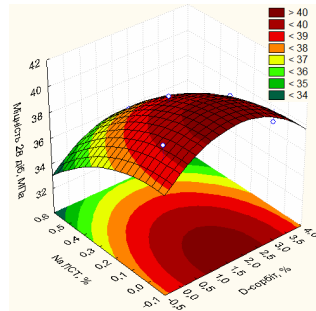
в)



б)



г)



**Рисунок 3. Залежність зміни рухомості (см) лужної бетонної суміші відразу (а), через 2 год (б) після замішування і міцності лужного дрібнозернистого бетону на стиск (МПа) після 7 діб (в), 28 діб (г) тверднення від витрати компонентів КД на основі сорбітолу.**

**Висновок.** Багатоатомні спирти класифікуються як багатофункціональні добавки, в т.ч. в складі комплексних добавок, для лужних бетонів (будівельних розчинів). Такі модифікуючі добавки характеризуються основним (пластифікуючим / водоредукуючим) і додатковим ефектом дії (забезпечують сповільнення тужавлення сумішей і тверднення бетонів і розчинів). Доцільна витрата спирту за ефектами дії в лужному бетоні обмежується розрахунковими значеннями із припущення переходу катіонів лужного компоненту цементу в відповідний алкоголят, що

підтверджує роботу останніх як аніоноактивних ПАР. Ефективність дії багатоатомних спиртів, як пластифікуючих (водоредуруючих) добавок, зростає зі збільшенням кількості груп ОН у молекулі спирту, що супроводжується збільшенням його молекулярної маси і кислотних властивостей. Відповідно, функціональність додаткового виду ПАР (наприклад, ЛСТ) у складі КД зростає при зменшенні кількості груп ОН у молекулі спирту.

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. – 2-е изд. - М.: Технопроект, 1998. – 768 с. 2. Collepardi M. Advances in Superplasticizing Admixtures // Nelu Spiratos Symposium on Superplasticizers, Bucharest, Romania, June 2003, pp. 13-36. 3. Пилипенко О.С., Суруп В.Ю., Пашина Л.Д., Кривенко П.В., Рунова Р.Ф., Руденко І.І. Досвід використання пластифікаторів для зниження витрати цементу в бетонах, які застосовуються у монолітно-каркасному домобудуванні // Будівництво України. - №3, 2003. - с.44-47. 4. Пилипенко О.С., Щербина С.П., Пашина Л.Д., Рунова Р.Ф., Руденко І.І. Особенности применения суперпластификаторов в бетонных смесях для монолитного строительства // Науково-технічні проблеми сучасного залізобетону, Збірник наукових праць, Будівельні конструкції, Випуск 59, Книга 1, Київ, НДІБК, 2003, с. 394-401. 5. ДСТУ Б В.2.7-181 : 2009: Цементи лужні. Технічні умови. 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. Новый справочник химика и технолога. Общие сведения. Строение вещества. Физические свойства важнейших веществ. Ароматические соединения. Химия фотографических процессов. Номенклатура органических соединений. Техника лабораторных работ Основы технологии. Интеллектуальная собственность. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – 1464 с., ил. 8. Пушкар В.І. Пластифіковані шлаколуужні цементи та бетони на їх основі: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. / КНУБА. - Київ, 2010. – 21 с. 9. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Стройиздат, 1989. – 188 с. 10. Collepardi M., Grossi G., Pellizon Birelli M., Ventura G. Influence of D-sorbitol on the properties of binders to immobilize acid nuclear wastes / 8th CANMET/ACI Int. Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Sorrento (Italy), 2006. – P.525-531. 11. 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. 12. Кривенко П.В., Петропавловский О.Н., Гелевера А.Г., Мохорт Н.А. Щелочные цементы, модифицированные органическими соединениями / Цемент и его применение. 2000. - №6.- С.31-36. 13. US Patent #4,267,396 Production of sodium and potassium alkoxides. 14. 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. 15. 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. - pp. 27-56.