



Рунова Р. Ф.



Руденко І. І.



Константиновський О. П.

**Рунова Р. Ф.**, д.т.н., професор,  
професор кафедри технології будівельних конструкцій та виробів  
e-mail: runova@i.ua; тел.: +38 (044) 245 48 43

**Руденко І. І.**, к.т.н., ст. наук. співроб. НДІВМ ім. В.Д. Глуховського  
e-mail: igor.i.rudenko@gmail.com; тел.: +38 (044) 241 54 92

**Константиновський О. П.**, к.т.н., доцент кафедри технології  
будівельних конструкцій та виробів  
e-mail: alexandrkr@gmail.com; тел.: +38 (044) 245 48 43  
Київський національний університет будівництва і архітектури  
03680, м. Київ, Повітрофлотський пр-т, 31

**R. Runova**, DSc, prof. of Technology building constructions  
and products department

e-mail: runova@i.ua; tel.: +38 (044) 245 48 43

**I. Rudenko**, PhD, Senior Scientist of V.D. Glukhovsky Scientific  
Research Institute for Binders and Materials  
e-mail: igor.i.rudenko@gmail.com; tel.: +38 (044) 241 54 92

**O. Konstantynovskiy**, PhD, senior lecturer of Technology  
building constructions and products department  
e-mail: alexandrkr@gmail.com; tel.: +38 (044) 245 48 43  
Kyiv National University of Civil Engineering and Architecture  
03680, Kyiv, Povitroflotsky prospect, 31

## МОДИФІКАЦІЯ ЛУЖНОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ

### МОДИФИКАЦИЯ ЩЕЛОЧНОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

#### MODIFICATION OF ALKALINE PORTLAND CEMENT BY SURFACE-ACTIVE ADDITIVES

**Анотація.** В роботі досліджено вплив хімічних комплексів, що містять водоредуруючі добавки (поверхнево-активні речовини з полярними групами різного заряду) та редисперговані полімерні порошки різних типів, на властивості лужного портландцементу системи «портландцементний клінкер-силікат натрію-напівводний гіпс». Визначено найбільш ефективні для модифікації цементу добавки в залежності від стійкості їх молекулярної структури та заряду полярних груп.

**Ключові слова:** лужний портландцемент, напівводний гіпс, портландцементний клінкер, метасилікат натрію, поверхнево-активна речовина, водоредуюча добавка, редиспергований полімерний порошок, адсорбція.

**Анотация.** В работе исследовано влияние химических комплексов, содержащих водоредуцирующие добавки (поверхностно-активные вещества с полярными группами разного заряда) и редиспергируемые порошки разных типов, на свойства щелочного портландцемента системы «портландцементный клинкер-силикат натрия-полуводный гипс». Определены наиболее эффективные для модификации цемента добавки в зависимости от устойчивости их молекулярной структуры и заряда полярных групп.

**Ключевые слова:** щелочной портландцемент, полуводный гипс, портландцементный клинкер, метасиликат натрия, поверхностно-активное вещество, водоредуцирующая добавка, редиспергируемый порошок, адсорбция.

**Annotation.** The influence of chemical complexes consist of water-reducing admixtures (surface-active additives with polar group of different charge) and different type of redispersible powders on properties of alkaline Portland cement in system «portland cement clinker – sodium silicate – calcium sulfate hemihydrate». The most effective modifiers depending on stability of their molecular structure and charge of polar group were determined.

**Keywords:** alkaline Portland cement, hemihydrate gypsum, portland cement clinker, dehydrate gypsum, sodium silicate, water-reducing admixture, redispersible powder, adsorption.

#### Передмова

Застосування лужних цементів (ЛЦ), пріоритет в розробці яких належить проф. В.Д. Глуховському [1, 2, 3], найбільш повно відповідає сучасним світовим тенденціям в будівельному матеріалознавстві: особливості мікроструктури визначають їх більш високу ефективність в порівнянні з портландцементом за такими критеріями, як довговічність, вміст клінкеру, витрати енергетичних і матеріальних ресурсів тощо [4, 5]. Досить цікавою є перспектива використання ЛЦ в сухих будівельних сумішах (СБС), що обумовлена, в першу чергу, їх спеціальними властивостями. Так лужний портландцемент (ЛПЦ) системи «портландцементний клінкер – силікат натрію (СН)» характеризується інтенсивним набором міцності, що обумовлено ефектом значного підвищення ступеня гідратації портландцементного клінкеру при зниженні основності гідросилікатів кальцію з одночасним позитивним впливом кремнегелю. СН виконує функцію структуроутворюючого компонента з формуванням гідратних новоутворень гібридної системи  $[\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}] - [\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}]$ , що обумовлює ущільнення і зміцнення структури цементного каменю [6, 7, 8].

Проблема, що ускладнює використання ЛПЦ, є занадто швидке тужавлення. Це потребує введення до складу в'язучої системи добавки зі сповільнюючим ефектом дії. Двоводний гіпс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), який використовують як сповільнювач тужавлення в портландцементних загальнобудівельного призначення,

при лужній активізації вилучається з процесу структуроутворення в початковий період гідратації в результаті обмінних реакцій зі сполуками лужних металів з формуванням сульфатвміщуючих фаз – арканіту ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), сингеніту ( $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ ), мірабіліту ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), а також карбонату та гідросилікатів кальцію [9]. За цієї причини в якості альтернативи двоводному гіпсу в якості сповільнювача тужавлення і для підвищення фізико-механічних властивостей ЛПЦ запропоновано добавку напівводного гіпсу ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), ефективність дії якого в складі такого цементу показана в роботах [8, 10, 11, 12].

Функціональність СБС обумовлена і регулюється хімічними добавками-модифікаторами. До них належать пластифікуючі (водоредууючі) добавки та редисперговані полімерні порошки (РПП), які є поверхнево-активними речовинами (ПАР) з різними ефектами дії [13, 14]. В свою чергу, ефективність дії добавок ПАР обумовлена їх поверхневою активністю і залежить від стійкості молекулярної структури добавки, молекулярної маси, ступеня адсорбції на поверхні мінеральних часток цементу [15].

Відомо, що використання ПАР в системах, що вміщують сполуки лужних металів, має певні особливості: існують обмеження вибору хімічних добавок через нестабільність їх молекулярної структури в середовищі лужних цементів [16, 17], що визначається перш за все, композиційним складом останніх, в т.ч. природою (групою) лужного компонента [15].

В попередніх дослідженнях [18, 19] показана сумісність ЛПЦ з кисеньвміщуючими органічними сполуками жирного ряду (поліспирти, поліефіри, оксидетильовані жирні спирти, солі карбонових кислот тощо) в якості водоредуруючих хімічних добавок. Стабільність молекулярної будови таких ПАР в гідратційному середовищі лужних цементів обумовлена відсутністю складноєфірних зв'язків  $R_1-OCO-R_2$ .

Адсорбція ПАР на мінеральних частках, що визначає ефективність добавок, залежить від дзета-потенціалу ( $\zeta$ ), який являє собою різницю потенціалів дисперсійного середовища і його шару на границі розділу фаз [20]. Ефективність аніоноактивних ПАР для традиційних портландцементів обумовлена додатними значеннями результуючого дзета-потенціалу поверхні [21, 22]. Однак відомо, що при зміні рН гідратного середовища виникають відмінності у значеннях як дзета-, так і електроповерхневого потенціалу фаз цементу, які в загальному випадку мають лінійну тенденцію до зниження додатних або збільшення від'ємних значень при підвищенні лужності середовища [23, 24, 25]. Ця теза є важливою при дослідженні поверхневої активності ПАР в середовищі лужних цементів.

Відносно регулювання поверхневої активності шляхом зміни молекулярної маси ПАР роботами [26, 27, 28] показано ефективність використання в якості водоредукуючих комплексних добавок (КД), отриманих суміщенням високомолекулярних та низькомолекулярних ПАР. Високомолекулярні ПАР, в першу чергу, створюють структуровані адсорбційні шари на поверхні розділу фаз і тим самим визначають стабільність дисперсних систем, а низькомолекулярні ПАР – забезпечують зниження поверхневого натягу на границі розділу фаз, що сприяє процесам диспергації, пластифікації (розрідження), емульгування і піноутворення.

Можна припустити, що в складі КД доцільним є використання іоногенних ПАР, які адсорбуються завдяки наявності гідрофільних (полярних) атомних груп на поверхні мінеральних часток цементу, сумісно з неіоногенними ПАР, які підвищують поверхневу активність таких комплексів завдяки ковалентним зв'язкам гідрофобних (ліпофільних) груп.

Відомо, що іоногенні ПАР за зарядом полярної групи (або груп) класифікуються трьома типами – аніонні, катіонні і цвітер-іонні [26, 29]. Окремо треба виділити амфотерні ПАР, які в залежності від показника рН середовища можуть змінювати приналежність до будь-якої з вказаних груп.

Отже, для підвищення ефективності водоредукуючих добавок, що характеризуються стабільністю молекулярної структури в гідратаційному середовищі ЛПЦ, доцільним є визначити ефективність дії КД представленими високомолекулярними та низькомолекулярними ПАР з певним зарядом полярної групи (іоногенні) і без нього (неіоногенні).

Потребують також підтвердження висунуті теоретичні передумови вибору ефективних типів РПП, які характеризуються стабільністю структури в високолужному середовищі внаслідок відсутності в своєму складі складних ефірів та, відповідно, не зазнають лужного гідролізу [30]. До таких РПП відносяться, наприклад, бутадієн-стирольні, позитивний вплив яких раніше в лужних цементних системах показано в роботі [31]. Крім того, в результаті попередніх досліджень виявлено стабільність молекулярної будови РПП на основі сополімеру ефіру верстатикової кислоти (Veova), що захищає від лужного гідролізу інші сополімери за рахунок стеричного ефекту своєї розгалуженої структури.

## Мета роботи

Розвиток висунутих теоретичних передумов шляхом експериментального визначення ефективних для модифікації ЛПЦ системи «портландцементний клінкер – СН – напівводний гіпс» хімічних комплексів, що складаються із водоредукуючих добавок, які містять ПАР з полярними групами різного заряду, і різних типів РПП для подальшої розробки рецептури сухих будівельних сумішей.

## Матеріали та методи досліджень

У відповідності з ДСТУ Б В.2.7 – 181 обрані складові лужного цементу:

- клінкер портландцементний (товарний) виробництва ВАР «Балцем», питома поверхня  $S_{\text{пит}} = 4500 \text{ см}^2/\text{г}$  (по Блейну) (хімічний склад, %:  $\text{CaO} - 66,15$ ;  $\text{SiO}_2 - 22,61$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5,29$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 3,93$ ;  $\text{MgO} - 0,84$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - 0,15$ ;  $\text{K}_2\text{O} - 0,98$ ;  $\text{SO}_3 - 0,50$ );
- метасилікат натрію п'ятиводний  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  згідно з ТУ 2145-5225, ТУ 7004-01-2002 в якості лужного компоненту;
- напівводний гіпс  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  згідно з ДСТУ Б В.2.7-104:2000, густина  $2,7 \text{ г/см}^3$ ;

Лужні цементи готували шляхом сухого змішування мелених клінкеру і гіпсу з лужними компонентами у лабораторному лопатному змішувачі НОBBORT. Дозування гіпсу і сполук лужних металів прийнято у відсотках від маси клінкеру.

При помелі клінкеру використано гідрофобізуючу рідину «136-41» на основі етилгідросилоксанового полімеру (аналог ГКЖ-94), що сприяє інтенсифікації помелу, запобігає сорбції вологи з повітря і обумовлює збереження властивостей цементу. Вміст добавки складає 0,6 мл на 1 кг клінкеру. Така добавка за хімічною природою належить до поліорганогідрисилоксанів (ГС) – кремнійорганічних полімерів, що не мають подібних серед органічних сполук і характеризуються як силіоксановими зв'язками  $\text{Si-O-Si}$  основного ланцюга, так і активними зв'язками  $\text{Si-H}$ . Ці зв'язки є сумісними до зв'язків типу  $R_1-O-R_2$ , характерних для простих ефірів на відміну від зв'язку  $R_1-COO-R_2$ , характерного складним ефірам. Молекулярна будова гідрофобізуючої рідини 136-41 характеризується формулою  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHO}]_n$  (де  $n = 10-15$ ), де гідроксильні групи знаходяться біля атомів кремнію при вмісті активного водню 1,30 – 1,45 %. Активізація поверхні мінеральних часток цементу по відношенню до добавки такого типу полягає у поверхневій гідратації і його взаємодії з кремнійорганічною рідиною з заміною водню кальцієм, тобто вона працює за механізмом аніоноактивної ПАР, що частково блокує додатньо-заряджені центри на поверхні часток цементу і проявляє слабкий пластифікуючий ефект дії.

Для управління робочими властивостями розчинних сумішей використовували наступні **аніоноактивні** добавки:

- лігносульфонат натрію (тип «ЛСТ») виробництва «Vorrepsers» (Норвегія);
- «Melflux PP100F» на основі поліетиленгліколю (тип «ПЕГ-М») виробництва «BASF Construction Polymers» (Німеччина).

Крім того використовували ПАР з різним зарядом полярної групи виробництва ТОВ «Колор Хім-К» (Україна):

### аніоноактивні

- «SLES-70» (лауретсульфат натрію 70 %, натрієва соль ефіру жирного спирту C12-C14 та сірчаної кислоти,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3\text{Na}$ );
- «АБСК» (алкілбензолсульфофосфат  $R-C_6H_4SO_3H$ , де  $R$  – алкіл C12-C14);

### амфотерні

- «Бетаїн 35» (кокоамідопропилбетаїн  $C_{19}H_{38}N_2O_3$ , суміш кокамід-аміду жирних кислот кокосової олії  $CH_3(CH_2)_{10}CONH_2$  і бетаїну-триметиламінооцтової кислоти  $(CH_3)_3NCH_2COO$ );
- «Lakeland AMA» (алкіламінодіпропіонат натрію – натрієва соль алкіламіні полікарбоксилату  $RNCH_2CH_2CH_2COONa$ , де R – алкіл C8-C18, амфотерна ПАР);

### катионоактивна

- «ДДА» (діалкілдиметиламоній хлорид  $C_{16}-C_{18}$ ,  $R_2N(CH_3)_2Cl$ , низькомолекулярний спирт);

### неіоногенні

- «APG 0810» (алкілполіглікозид  $C_6H_{11}O_5O(CH_2)_{7-9}CH_3$ , де R – алкіл C8-C10, глікозид жирних спиртів C8-C10);
- «ДЕА» (кокамід-діетаноламід жирних кислот кокосової олії  $C_{11}H_{23}CON(CH_2CH_2OH)_2$ );
- «Неонол АФ-9-10» (оксиетильований жирний спирт,  $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$ );
- «РВТС» (ФБТК, 2-фосфобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота  $P(OH)_2OC_4H_6(COOH)_3$ ).

ПАР використовували у вигляді рідин і паст, які вводили разом з водою замішування. ЛСТ використано у вигляді порошку. Вміст ЛСТ у складі КД – 0,7 % від маси ЛПЦ, інших ПАР – 1,0 % від маси ЛПЦ. Для порівняння в якості модифікатора використали добавку «Melflux PP100F» на основі модифікованого простого полієфіру – поліетиленгліколю (тип «ПЕГ-М»). Вміст добавки – 0,5 % від маси ЛПЦ.

В дослідженнях використано РПП трьох принципово різних типів за молекулярною будовою (EVA, VeoVa, B/St) щодо стійкості в високолужному середовищі. Представники РПП:

- «Vinavil E 06 PA» – сополімер етилену та вінілацетату (складний ефір  $CH_3COOCH=CH_2$ ) – тип «EVA», виробництво Vinavil S.p.A групи Mapei (Італія);
- «Vinavil 5515 P» – терполімер на основі VeoVa ((складний ефір  $CH_3COOCR_1R_2$ , де  $R_1, R_2 = CH_3, C_2H_5$  тощо) – тип «VeoVa», виробництво Vinavil S.p.A групи Mapei (Італія);
- «Vinavil 5526» – сополімер вінілацетату і вінілового ефіру верстатикової кислоти – тип «VeoVa», виробництво Vinavil S.p.A групи Mapei (Італія);
- «Vinavil SL11P» – сополімер вінілацетату і вінілового ефіру верстатикової кислоти – тип «VeoVa», виробництво Vinavil S.p.A групи Mapei (Італія);
- «Axilat PSB 150» – сополімер бутадієну (ненасичений вуглеводень класу дієнів,  $CH_2=CH-CH=CH_2$ ) та стиролу (ароматична сполука,  $C_8H_8$ ) – тип «B/St», виробництво Hexion Specialty Chemicals BV (Нідерланди).

РПП вводили до складу розчину у кількості 2 % від маси сухої суміші. В якості заповнювача розчину використано пісок кварцовий Гусарівського родовища (Україна) згідно з ДСТУ Б В.2.7-189:2009.

Консистенцію розчинових сумішей оцінювали за значеннями розтічності згідно ДСТУ Б В.126:2011.

Показники міцності розчинів визначали на зразках розміром 40x40x40 мм згідно ДСТУ Б В.2.7-239:2010. Міцність зчеплення з основою розчинів визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-126:2011.

### Експериментальні результати та їх аналіз

При проведенні досліджень використано ЛПЦ, склад якого визначено попередніми дослідженнями [8]: портландцементний клінкер – 100 %, метасилікат натрію  $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$  – 2,5 % від маси клінкера, напівводний гіпс ( $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ ) – 9 % від маси клінкера. Характеристики ЛПЦ наведеного складу: істо нормальної густоти (ТНГ) – 26 %, початок тужавлення – 30 хв, міцність на стиск – 32 МПа (на 2 добу), 39 МПа (на 7 добу) та 50 МПа (на 28 добу).

Досліджено ефективність КД, що містять високомолекулярні аніоноактивні ПАР типів ЛСТ і ГС в комплексі з ПАР з різ-

ним зарядом полярної групи (аніоноактивні, катионоактивні, неіоногенні та амфотерні) за зміною значень В/Ц та показників міцності модельної композиції – розчину на основі лужного портландцементу (співвідношення Ц:П = 1:3).

Використання добавки ЛСТ в якості обов'язкового компоненту КД обумовлено декількома факторами. По-перше, ЛСТ є сіллю, що отримана при взаємодії лігносульфофонових кислот і лугу, як наслідок, хімічна природа добавки цього типу характеризується підвищеною стійкістю в високолужному середовищі. По-друге, ЛСТ є представником високомолекулярних аніоноактивних ПАР з відповідно високою поверхневою активністю по відношенню до мінеральних частинок цементу з додатнім зарядом поверхні. Ці ознаки молекулярної будови добавки створюють передумови для її використання і як самостійної ПАР, і в якості основи для комплексних добавок, в т.ч. разом з гідрофобізуючою ПАР на основі поліетилглідрисилоксанів.

З метою порівняння водоредуруючого ефекту дії КД системи «ЛСТ – ГС» (склад 1) з іншими комплексами (склади 2-10) консистенцію всіх розчинових сумішей забезпечували постійною і забезпечували розтічність на рівні  $160 \pm 5$  мм шляхом зміни значень В/Ц. Результати досліджень ефективності дії КД наведено на рис. 1, 2.

Згідно з отриманими результатами використання більшості розглянутих КД дозволяє забезпечити задану консистенцію при менших значеннях В/Ц у порівнянні з КД системи «ЛСТ – ГС» (рис. 1). Найбільший водоредуючий ефект забезпечується при доповненні цієї системи добавкою «SLES-70» – зменшення значень В/Ц з 0,65 до 0,57. Виключенням є КД, отримані додаванням таких ПАР як «АБСК», що не дозволяють додатково зменшити вміст води, а також «РВТС» та «Lakeland AMA», які загущують розчинову суміш.

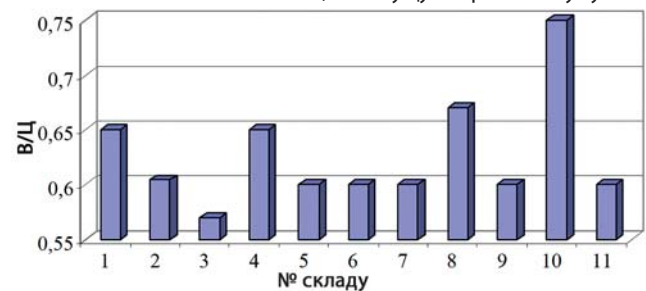


Рис. 1. Вплив складів комплексних добавок на В/Ц розчинової суміші:

- 1 – ЛСТ – ГС; 2 – ЛСТ – ГС – APG 0810; 3 – ЛСТ – ГС – SLES-70;
- 4 – ЛСТ – ГС – АБСК; 5 – ЛСТ – ГС – ДЕА; 6 – ЛСТ – ГС – Бетаїн 35;
- 7 – ЛСТ – ГС – Неонол; 8 – ЛСТ – ГС – РВТС; 9 – ЛСТ – ГС – ДДА;
- 10 – ЛСТ – ГС – Lakeland AMA; 11 – ГС – Melflux PP100F

Однак, незважаючи на зменшення В/Ц, показники міцності розчинів погіршуються. Так, на 2 добу тверднення (рис. 2) міцність на стиск розчинів, модифікованих комплексами систем «ЛСТ – ГС – APG 0810», «ЛСТ – ГС – SLES-70», «ЛСТ – ГС – Неонол» і «ЛСТ – ГС – ДДА» зменшується відповідно на 81, 51, 38 і 39 % у порівнянні з міцністю розчину, модифікованого КД системи «ЛСТ – ГС». Найменше зменшення міцності на стиск спостерігається при використанні в складі комплексів добавок «ДЕА» і «Бетаїн 35» – на 17 і 20 % відповідно.

На 28 добу тверднення (рис. 2) спостерігається та сама закономірність: міцність на стиск розчинів, модифікованих зазначеними КД значно менша у порівнянні з міцністю аналога модифікованого системою добавок «ЛСТ – ГС». Так додавання до системи добавок «APG 0810», «SLES-70», «Неонол» і «ДДА» погіршує міцність на 27, 47, 40 і 35 % відповідно. Різниця між показниками міцності розчинів, модифікованих комплексами «ЛСТ – ГС – ДЕА» і «ЛСТ – ГС – Бетаїн 35», що забезпечують найкращі показники міцності з усіх комплексів на 2 добу, і розчину, модифікованого ЛСТ, складає відповідно 16 і 17 %.

Однак, при використанні добавки «Melflux PP100F» у комплексі з добавкою типу ГС («136-41») забезпечується збільшення міцності на стиск розчину на 2 і 28 добу, відповідно на 63 і 9 % у порівнянні з аналогом модифікованим комплексом «ЛСТ – ГС».

Таким чином, комплексною добавкою, що характеризується найбільшими ефектами дії за обраними критеріями є комплекс аніоноактивних ПАР – кремнійорганічних полімерів і органічної добавки на основі простого поліефіру, яка, в свою чергу, є комплексом аніоноактивної і неіоногенної ПАР.

Це свідчить про те, що з точки зору можливості прояву функціональних властивостей водоредуруючих добавок в суспензіях лужного портландцементу найбільш ефективними є комплекси добавок, що містять від'ємно заряджені полярні групи або аніоноактивні ПАР (для регулювання адсорбції) і неполярну вуглеводневу частину регульованої молекулярної маси або неіоногенні ПАР (для регулювання поверхневої активності), які характеризуються стійкістю молекулярної структури в гідратаційному середовищі лужних цементів за рахунок відповідності їх молекулярної структури простим ефірам.

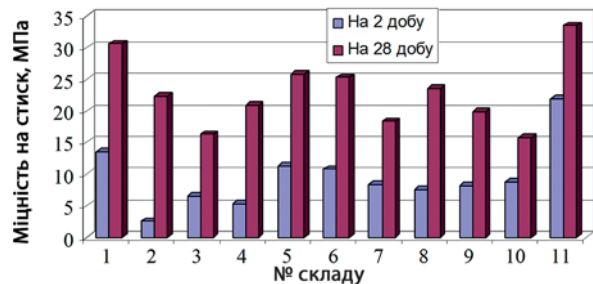


Рис. 2. Вплив складів комплексних добавок на показники міцності розчину:  
1 – ЛСТ – ГС; 2 – ЛСТ – ГС – АРГ 0810; 3 – ЛСТ – ГС – SLES-70;  
4 – ЛСТ – ГС – АБСК; 5 – ЛСТ – ГС – ДЕА;  
6 – ЛСТ – ГС – Бетаїн 35; 7 – ЛСТ – ГС – Неонол;  
8 – ЛСТ – ГС – РВТС; 9 – ЛСТ – ГС – ДДА;  
10 – ЛСТ – ГС – Lakeland AMA; 11 – ГС – Melflux PP100F

З метою виявлення найбільш ефективного типу РПП за критеріями зміни розтічності, показників міцності та міцності зчеплення з основою в якості об'єкту досліджень прийнято модельну композицію – будівельний розчин на основі лужного портландцементу при співвідношенні Ц : П = 1:3. Для регулювання робочих та експлуатаційних властивостей в складі СБСМ використано комплекс «Melflux PP100F – 136-41». Вплив РПП на властивості розчину наведено на рис. 3 – 5.

Введення до складу розчину РПП типу «EVA» призводить до незначного погіршення консистенції розчинової суміші, зменшуючи розтічність на 17 % (рис. 3). Розтічність розчинової суміші при використанні порошоків типу «Veova» залишається незмінною або знижується в тих самих межах. Використання РПП типу «B/St» призводить до значного загущення розчинової суміші, при якому розтічність розчинової суміші зменшується на 61 %.

Всі типи РПП, згідно з отриманими результатами, негативно впливають на показники міцності розчину як в ранні строки твердіння (на 3 добу), так і у віці 28 днів (рис. 4).

В попередніх дослідженнях [30] було показано, що на 1 добу РПП типу EVA значно погіршує показники міцності розчину через деструкцію молекули внаслідок лужного гідролізу складного ефіру-вінілацетату, який розкладається на вініловий спирт та ацетат натрію. Утворені продукти виконують функцію сповільнювачів гідратації цементу.

При цьому наведені результати досліджень доповнюють попередні і демонструють, що за період твердіння протягом 28 днів різниця між показниками міцності розчину, що не містить РПП (контрольний склад), і розчину, модифікованого РПП типу «EVA», зменшується: міцність на розтяг при вигині / міцність на стиск – 17 / 21 % (3 доба) і 12 / 15 % (28 доба). При цьому показник міцності зчеплення з основою збільшується з 0,65 до 1,00 МПа (на 55 %) (рис. 5). Отримані результати свідчать, що молекула РПП зазнає лише часткової деструкції, що позначається

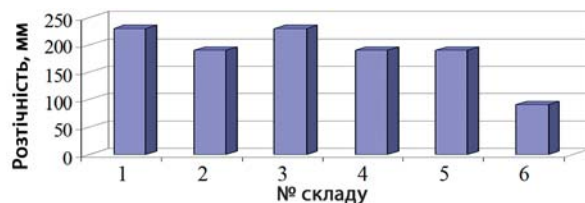


Рис. 3. Вплив добавок РПП на розтічність розчинової суміші:  
1 – без РПП (контрольний); 2 – Vinavil E 06 PA; 3 – Vinavil 5515 P; 4 – Vinavil 5526; 5 – Vinavil SL11P; 6 – Axilat PSB 150

на значному погіршенні показників міцності на початкових етапах твердіння; незруйнована частина приймає участь у формуванні мінерально-полімерної матриці з відповідним підвищенням експлуатаційних властивостей розчину протягом подальшого твердіння.

Введення до складу розчину РПП типу «Veova» також призводить до зменшення міцності розчину як на 3, так і на 28 добу твердіння. Найменше падіння показників міцності у порівнянні з розчином контрольного складу з трьох використаних представників РПП типу «Veova» забезпечує Vinavil 5526: міцність на розтяг при вигині / міцність на стиск – 14 / 14 % (на 3 добу) і 8 / 11 % (на 28 добу). Міцність зчеплення з основою при використанні цього типу РПП збільшується на 70 % і становить 1,10 МПа.

Модифікація розчину добавкою РПП типу «B/St» призводить до найбільшого зменшення міцності: міцність на розтяг при вигині / на стиск – на 42 / 24 % (на 3 добу) і на 34 / 14 %. При цьому міцність зчеплення з основою збільшується на 15 %, що менше, ніж при використанні РПП типів «EVA» і «Veova».

Таким чином, в загальному випадку використання РПП призводить до покращення адгезивних властивостей розчинів на основі ЛПЦ системи «портландцементний клінкер – метасилікат натрію – напівводний гіпс» при погіршенні їх показників міцності як на ранніх етапах твердіння, так і на 28 добу. Найбільш ефективними РПП, що забезпечують високі показники адгезії розчину при найменшому падінні міцнісних властивостей є порошки типу «Veova», які використовуються сумісно з водоредуруючою аніоноактивною КД на основі простого поліефіру. Використання РПП типу «B/St» сумісно з комплексом ПАР є не ефективним через значне погіршення консистенції розчинової суміші та показників міцності розчину.

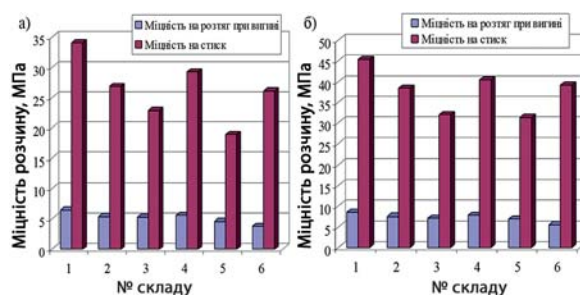


Рис. 4. Вплив добавок РПП на міцність розчину:  
а) на 3 добу; б) на 28 добу  
1 – без РПП (контрольний); 2 – Vinavil E 06 PA; 3 – Vinavil 5515 P; 4 – Vinavil 5526; 5 – Vinavil SL11P; 6 – Axilat PSB 150

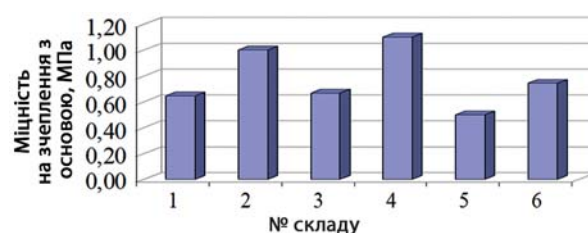


Рис. 5. Вплив добавок РПП на міцність зчеплення з основою  
1 – без РПП (контрольний); 2 – Vinavil E 06 PA; 3 – Vinavil 5515 P; 4 – Vinavil 5526; 5 – Vinavil SL11P; 6 – Axilat PSB 150

## Висновки

1. При модифікації властивостей ЛПЦ системи «портландцементний клінкер – СН – напівводний гіпс» в якості водоредуруючої добавки є ефективним комплекс, що містить аніоноактивні ПАР для регулювання адсорбції і неіоногенні ПАР для регулювання поверхневої активності шляхом зміни молекулярної маси. Адсорбція аніоноактивних ПАР обумовлюється додатним значенням результуючого дзета-потенціалу на поверхні мінеральних часток цементу, а стійкість молекулярної структури комплексу ПАР в гідратаційному середовищі цементу – відсутністю в молекулярній будові складноефірних зв'язків і спорідненістю до зв'язків типу  $R_1-O-R_2$ , характерних простим ефірам.

2. Найбільш ефективними для модифікації ЛПЦ є РПП типу

«VeoVa». Ефективність полімерів на основі ефіру верстатикової кислоти обумовлена стеричним ефектом їх розгалуженої структури, що захищає від лужного гідролізу інші сополімери. Використання найбільш традиційних полімерів типу «EVA» призводить до значного погіршення показників міцності розчинів на початкових етапах твердіння внаслідок їх часткової деструкції; подальше формування міцнісних властивостей розчину забезпечуються незруйнованою частиною полімеру.

3. Використання отриманих закономірностей при виборі складу модифікуючих комплексів «водоредуруюча добавка – РПП» є доцільним при розробці рецептури сухих будівельних сумішей на основі ЛПЦ, що характеризуються високими показниками адгезії, наприклад, анкерних.

## Література:

1. Глуховский В.Д. Вяжущее. Авторское свидетельство № 448894, 1958. Бюллетень № 42 от 15/XI. 1974 г.
2. Глуховский В.Д. Грунтоцементы. Авторское свидетельство № 451659, 1958. Бюллетень № 44 от 30/XI. 1974 г.
3. Глуховский В.Д. Грунтосиликаты. – К.: Госстройиздат, 1959. – 154 с
4. Кривенко П.В. Специальные шлакощелочные цементы.– К.: Будівельник, 1992.–192 с.
5. Кривенко П.В. Щелочеактивированные цементы и бетоны – будущее строительной индустрии / П.В. Кривенко, Е.К. Пушкарева, В.И. Гоц // IX Междунар. науч.-практ. конф. «Дни современного бетона», Запорожье, 2010. – С.77-86.
6. Krivenko P.V. Super quick hardening alkali-actived cements / P.V.Krivenko, O.N. Petropavlovskii, A.R. Blazhis // First Intern. Conf. on Advances of Chemically-activated Materials (CAM' 2010 – China), May 9-12, 2010, Jinan, Shandong, China. – P.79-86.
7. Gelevera A.G. Alkaline portland and slag portland cements / Gelevera A.G., Munzer Kamel // First Int. conf. on alkaline cements and concretes. – Vipol Stock company, Kiev (Ukraine). – 1994. – P.173-180.
8. Рунова Р.Ф. Эффективность использования напівводного гіпсу в лужному портландцементі / Р.Ф. Рунова, О.П. Константиновський, І.І. Руденко // Науково-технічний збірник «Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка». – Київ: НДІБМВ, 2013. – Вип.49 – С.43-47.
9. Эффективные быстротвердеющие безгипсовые портландцементы / [М.А. Саницкий, Х.С. Соболев, Г.Я. Шевчук та ін.] // «Цемент», 1989. – №8. – С.16-17.
10. Роль сульфату кальцію у формуванні властивостей лужного шлакопортландцементу / [В.І. Гоц, Р.Ф. Рунова, О.М. Гавриш, І.І. Руденко, О.В. Ластівка] // Науково-технічний збірник «Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка». – Київ: НДІБМВ, 2013. – Вип. 48. – С.20-25.
11. Щелочной шлакопортландцемент с содержанием гипса разных модификаций / [В.И. Гоц, Р.Ф. Рунова, И.И. Руденко, О.В. Ластивка] // Цемент и его применение. – 2013. – №5. – С.110-113.
12. Effect of calcium sulfate modifications on properties of alkaline cements / Volodimir I. Gots, Rayisa F. Runova, Igor I. Rudenko, Oleksandr P. Konstantynovskiy, Oles' V. Lastivka // 19. Ibausil, Weimar, 16-18.09.2015, P.1-1087-1-1094.
13. Рунова Р.Ф. Технологія модифікованих будівельних розчинів: Підручник / Р.Ф. Рунова, Ю.Л. Носовський – Видавництво КНУБіА, 2007. – 256 с.
14. Захарченко П.В. Сучасні композиційні будівельно-оздоблювальні матеріали: підручник / [П.В. Захарченко, Е.М. Долгий, Ю.О. Галаган та ін.] – К.: КНУБА, 2005. – 512 с.
15. Щелочные цементы: [Монография] / П.В. Кривенко, Р.Ф. Рунова, М.А. Саницкий, И.И. Руденко – Киев: издательство ООО «Основа», 2015. – 448 с.
16. Influence of D-sorbitol on the properties of binders to immobilize acid nuclear wastes / [M. Collepardi, G. Grossi, M. Pellizon Birelli, G. Ventura] // 8th CANMET/ACI Int. Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Sorrento (Italy), 2006. – P.525-531.
17. Palacios M. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars / M. Palacios, F. Puertas // Cement and Concrete Research, 35 (2005). – P.1358 – 1367.
18. Рунова Р.Ф. Перспективы использования щелочного портландцемента в сухих строительных смесях для анкеровки / Р.Ф. Рунова, А.П. Константиновский, И.И. Руденко // Журнал «Цемент и его применение». – Санкт-Петербург, 2014. – №1. – С. 12-15.
19. Potential of alkali activated portland cement-based dry mixes for anchoring application / [P. Krivenko, R. Runova, I. Rudenko, O. Konstantynovskiy] // NTCC2014: International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete. Brno University of Technology, (Brno, June 16-19, 2014). P.123-P.126.
20. Rixom W.R. Chemical Admixtures for concrete / W.R. Rixom, N.P. Mailvaganam. – London: E&F.N. Spon, 3-d edition, 1999. – 438 p.
21. Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component materials / K. Yoshioka, E. Tazawa, K. Kawai, T. Enohata // Cement and concrete research. – 2002. – Vol. 32. – P.1507– 1513.
22. Sakai E. Mechanisms of superplasticification / E. Sakai., M. Daimon // Materials Science of Concrete IV, Skalny J. and Mindess S. Editors, The American Ceramic Society, Westerville, OH, U.S.A. – 1995. – P. 91-113.
23. Плугин А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: дис. докт. хим. наук: 02.00.11. / Плугин А.Н. – Харьков: ХИИТ, 1989. – 282 с.
24. Плугин А.А. Долговечность бетона и железобетона в обводненных сооружениях: коллоидно-химические основы: дис. докт. техн. наук: 05.23.05 / Плугин А.А. – Харьков: ХИИТ, 2005. – 420 с.
25. О механизме возникновения электроповерхностного потенциала разлчных веществ в водных растворах / А.Н. Плугин, Н.В. Вдовченко, А.И. Бирюков, Ф.Д. Овчаренко // Доклады Академии наук СССР. Физическая химия. – 1988. – Т. 298, № 3. – С.656–661.
26. Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena. – / M.J. Rosen. – New York: John Wiley&Sons, 2004. – 444 p.
27. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник / [А.А. Абрамзон, Л.Е. Боброва, Л.П. Зайченко и др.]. – Л.: Химия, 1984. – 394 с.
28. Williams J.M. High internal phase water-in-oil emulsions: influence of surfactants and cosurfactants on emulsion stability and foam quality / J.M. Williams // Langmuir. – 1991. – № 7(7). – P.1370–1377.
29. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Лидман. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2007. – 528 с.
30. Рунова Р.Ф. Функціональність модифікуючих добавок в середовищі лужного портландцементу / Р.Ф. Рунова, І.І. Руденко, О.П. Константиновський // Науково-технічний збірник «Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка». – Київ: НДІБМВ, 2015. – Вип.56 – С.147-158.
31. Krivenko P.V. High-plasticized slag alkaline concretes / P.V. Krivenko, A.P. Semenyuk, T.A. Olbinskaya // Proc. Int. Seminar on Performance Enhancement of Cement and Concretes by Use of Fly ash, Slag, Silica Fume and Chemical Admixtures, New Delhi, India. – 1998.