

DOI: 10.12737/23293

Косухин М.М., канд. техн. наук, проф.,
Косухин А.М., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ МОНОЛИТНЫХ БЕТОНОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕКОНСТРУКЦИОННЫХ РАБОТ*

mkosuhin@mail.ru

Обобщены и систематизированы результаты известных разработок в области химического модифицирования бетонных смесей и бетонов, изложены теоретические положения и методологические рекомендации по созданию высокоэффективных полифункциональных модификаторов. Показано, что ведущая роль в химизации бетонов в настоящее время принадлежит добавкам данного класса, так как их применение придает бетонной смеси и бетону комплекс заданных свойств для эксплуатации в различных условиях. Отмечено, что это направление особенно актуально в монолитном бетонировании, как наиболее широко применяемом при проведении ремонтно-строительных работ и выдвигающему более высокие требования к качеству бетонных смесей и бетонов. Дана классификация и изложены требования к модификаторам с учетом технологичности и функционального назначения. Синтезирован высокоэффективный полифункциональный модификатор для монолитных бетонов, содержащий в своем составе пластифицирующий компонент, ускоритель процессов гидратации и твердения бетона и обладающий фунгицидностью. Изучены коллоидно-химические свойства полученного модификатора и свойства бетонных смесей и бетонов с его применением.

Ключевые слова: полифункциональные модификаторы, монолитный бетон, бетонная смесь, коллоидно-химические свойства, эффект синергизма, высокопрочный бетон, долговечность бетона, высокоподвижные и литые бетонные смеси, электролиты, ПАВ, ускорители твердения, пластифицирующая активность, реологические свойства, адсорбция, электрокинетический потенциал, агрегативная устойчивость.

Введение. В настоящее время первостепенная роль в строительном и жилищно-коммунальном комплексах принадлежит применению современных отечественных материалов и технологий. Особенно это актуально в сегодняшние дни, в рамках импортозамещения материалов и технологий. Бетон и железобетон традиционно нашли самое широкое применение как в новом строительстве, так и при проведении реконструкционных работ. Среди большого разнообразия строительных материалов они занимали и продолжают занимать ведущую роль в строительной индустрии. Вместе с тем, бетон самый сложный искусственный композиционный материал, обладающий обширным спектром уникальных эксплуатационно-технических свойств. При этом к современному бетону предъявляется и целый комплекс современных требований.

Специфика сферы жилищно-коммунального и строительного комплексов предусматривает широкое использование различных инженерных сооружений, эксплуатируемых в различных температурно-влажностных условиях и эксплуатационных средах различной агрессивности. В процессе эксплуатации в бетоне под воздействием окружающей среды могут развиваться деструктивные процессы.

Наибольшую опасность среди них, согласно данным технического комитета РИЛЕМ по долговечности бетона и бетонных конструкций, представляют три: коррозия арматуры, химическая и биологическая коррозия бетона и влияние попеременного замораживания и оттаивания увлажненных бетонных и железобетонных конструкций [1]. В этой связи, к современному бетону наряду с прочностными свойствами предъявляется ряд требований, обеспечивающих его долговечность и эксплуатационную надежность. Получение высокопрочных и долговечных бетонов в настоящее время обусловлено и тем, что с развитием в последние годы монолитного бетонирования технология бетона из заводских условий перешла на открытые строительные площадки, где она значительно усложняется из-за отсутствия стационарных условий протекания процессов структурообразования и набора прочности.

Методология. В работе были проведены исследования коллоидно-химических свойств модифицированных минеральных суспензий, наиболее широко применяемых в строительной индустрии.

Исследование подвижности модифицированных цементных суспензий производили с помощью мини-конуса, в соответствии с мето-

дикой НИИЖБ Госстроя [2], заключающейся в определении диаметра расплыва цементной суспензии под действием силы тяжести.

Исследования реологических свойств цементного теста, растворов, а также подбор состава цементобетона производили в соответствии с методологией, разработанной в НИИЖБ, по применению добавок различного типа в технологии сборного и монолитного бетона [3].

Для исключения фактора нестабильности дисперсной фазы и дисперсионной среды при взаимодействии цемента с водой, для изучения влияния ПФМ на коллоидно-химические свойства в качестве модельной использовали меловую суспензию. CaCO_3 обладает низкой растворимостью ($\text{ПР } 1 \cdot 10^{-8}$) и содержит катионы, входящие в состав большинства клинкерных минералов цемента. Изучение механизма действия ПФМ проводили по результатам выполнения стандартных исследований коллоидно-химических свойств и модифицированных минеральных суспензий.

Исследования реологических параметров суспензий проводили с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2». Концентрацию ПФМ (См) рассчитывали в мас. % по сухому веществу от количества дисперсной фазы. В ходе исследований определяли зависимость между значениями сдвигающего напряжения и скоростью сдвига. По полученным результатам строили реологические кривые, по которым определяли предельное напряжение сдвига τ_0 и пластическую вязкость $\eta_{\text{пл}}$.

Агрегативную устойчивость меловых суспензий оценивали по наименьшему радиусу частиц, с помощью седиментационного анализа.

Для нахождения электрокинетических свойств поверхности использовали метод потенциала течения с учетом поверхностной проводимости, позволяющей определять ξ -потенциал в концентрированных суспензиях.

Для установления состава и строения олигомерных молекул применяли газожидкостную и жидкостную хроматографию, ультрафиолетовую и инфракрасную спектроскопию, спектроскопию ядерно-магнитного резонанса, кондукто- и потенциометрию. Молекулярный вес синтезированных олигомеров определяли методом криоскопии.

Для выяснения механизма действия модификаторов были применены физико-химические методы исследования. Изучались водные растворы модификаторов, кинетика твердения цементного теста, изменение фазового состава образцов цементного камня с добавками, разовые превра-

щения в модельных системах и клинкерных минералах при гидратации и твердении.

Основная часть. В настоящее время при строительстве и эксплуатации зданий и сооружений все большее распространение получает монолитный бетон и железобетон. Особенно эти материалы и технологии востребованы при проведении ремонтно-строительных работ существующих объектов ЖКК. К широко распространенной в нашей стране традиционной технологии монолитного бетонирования сегодня предъявляется ряд дополнительных требований к которым относятся: повышение долговечности конструкций из монолитного бетона путем повышения морозо- и коррозионной стойкости; улучшение технологических и реологических свойств бетонных смесей, связанное с применением современных средств механизированной укладки, а также устройством тонкостенных, густоармированных строительных конструкций сложной конфигурации и архитектурной выразительности; повышенные требования эстетичности, комфортности и ряда других строительнотехнологических и эксплуатационнотехнических свойств.

Кроме того, достижение вышеуказанных целей в последнее время усложняется природноклиматическими изменениями в большинстве регионов страны. Участвовавшие колебания отрицательных и положительных температур с переходом через нулевое значение в зимний период и повышенные летние температуры вызывают необходимость проведения дополнительных мероприятий при монолитном бетонировании как на стадии приготовления бетонных смесей и производства работ по их укладке, так и в период эксплуатации бетона. Отсутствие сезонности проведения монолитного бетонирования, также актуализирует эту проблему.

Решить указанные задачи стало возможным с появлением полифункциональных модификаторов (ПФМ) бетонов. Однако, их применение наталкивается на ряд трудностей. С падением темпов роста экономического развития страны снизился и приоритет научных разработок в области химического модифицирования бетонов. С начала 70-х годов XX столетия в нашей стране активно велись работы по синтезу сначала индивидуальных химических добавок различной функциональности, а затем и комплексных. После «экономических преобразований 1990 годов» интерес к их разработке значительной упал. С этого момента российский рынок заполняется импортными химическими добавками и добавками, произведенными по зарубежным технологиям. Эта тенденция наблюдалась вплоть до настоящего времени. И только сего-

дня, в рамках импортозамещения, начинается реанимирование отечественного производства химических добавок в бетоны.

Ведущая роль химизации бетона в настоящее время отводится ПФМ, применение которых одновременно придает как бетонной смеси, так и затвердевшему бетону целый комплекс различных свойств, позволяет регулировать его характеристики в заданных условиях эксплуатации. Применение обычных химических добавок предусматривает регулирование, как правило, одного свойства бетонной смеси или бетона. На смену индивидуальным химическим добавкам приходят ПФМ «смесового» типа, позволяющие одновременно регулировать несколько свойств бетона. Но ошибки и излишний оптимизм в применении этой серии ПФМ привели к ряду негативных последствий.

Создание ПФМ – огромный стимул к приложению технологического мышления, основанного на понимании возникающих эффектов чисто химического или коллоидно-химического происхождения, к которым относятся:

- аддитивный эффект (правило аддитивности), который при образовании смесей не превышает суммарного вклада каждого компонента, взятого в той же концентрации, что и в смеси, однако при этом сохраняется характер влияния каждого компонента;

- синергетический эффект при использовании смесей намного превышает суммарный и аналогичный вклад каждого компонента, взятого в той же концентрации, что и в смеси [4];

- суперпозиционный эффект – один из возможных, при которых происходит наложение влияний смешивания компонентов;

- антагонистический эффект, достигаемый при использовании смесей, намного уменьшает вклад каждого компонента или вызывает негативные явления.

В классической химической технологии определения «модификатор», «модифицирование» или «модификация» относятся к направленному изменению протекания элементарных и технологических процессов, приводящих к формированию заданных свойств.

Одним из главных признаков технологической эффективности добавок в бетон является их функциональность. Это важнейшее понятие еще не получило в бетоноведении однозначного толкования. Обычно понятия «функция» и «функциональность» технологи относят к назначению добавок [5]. Это вполне оправдано для традиционных подходов к применению добавок прямого назначения – пластификаторов, ускорителей, воздухововлекающих и т.п. В ре-

зультате появился термин «полифункциональные модификаторы». Чаще всего при этом подразумеваются комплексные химические добавки. В принципе, «монофункциональных» добавок нет.

С физико-химической точки зрения понятие «функция» относится к помимо «назначения» еще и к свойствам и явлениям, изменяющимся по мере взаимодействия с другими компонентами в ходе реакций и процессов. Функциональность добавок в бетон предопределяется природой, составом и механизмом влияния на гидратацию в целом и отдельные элементарные стадии. Это, как правило, адсорбция, смачивание, растворение, химическая реакция, зародышеобразование, коллоидация, кристаллизация и т.п. Закономерности функциональных взаимозависимостей компонентов цементосодержащей системы, но, в первую очередь, цемента и добавки, проявляющихся при гидратации, носят кинетический характер. Это сложная, практически не решенная задача современного бетоноведения. Функциональность химических добавок обусловлена явлением кинетической селективности их влияния на элементарные акты гидратационного взаимодействия в системах «вяжущее–раствор–добавки».

Исходя из вышеизложенного, возникла необходимость разработки ПФМ нового поколения, химическое строение и состав которых бы обладали полифункциональностью. Говоря о регулировании свойств бетонов ПФМ необходимо отметить, что переход на монолитное бетонирование выдвигает более высокие требования к качеству бетонных смесей и бетонов. Смесей должны иметь большую подвижность, стабильную в течение определенного времени, высокую однородность. Бетоны из таких смесей должны иметь улучшенные прочностные и деформативные характеристики, обеспечивающие его работу в конструкции. Известно также, что литые бетоны характеризуются меньшими величинами модуля упругости, повышенными значениями коэффициента Пуассона и усадочными деформациями по сравнению со среднепластичными даже при одинаковых В/Ц. Выбор компонентов ПФМ основывается на технологическом эффекте действия.

Наиболее распространенным типом комплексных модификаторов являются, как уже отмечалось выше «смесевые» модификаторы, состоящие из двух и более компонентов. При этом вопросы совместимости индивидуальных компонентов играют большую роль, что приводит даже к сдерживанию работ по их разработке. Из-за отсутствия совместимости их приходится вводить в бетонную смесь отдельно. При смешивании

вании различных компонентов может произойти их химическое взаимодействие с образованием нового продукта, который не способен достигнуть желаемого эффекта или наоборот вызывать отрицательное воздействие. Поэтому, важной задачей является поиск новых ПФМ в виде готового продукта, производимого на специализированных предприятиях, удобного для введения в бетонную смесь, который обладал бы и универсальностью в части одновременного улучшения свойств бетонной смеси и бетона.

На важность вопроса совместимости индивидуальных компонентов указывают исследователи [6]. Авторы работы условно разделяют требования при отборе исходных компонентов на две группы: технико-экономические и технологические. К технико-экономическим относятся:

- не дефицитность (доступность для широкого применения);

- основной положительный эффект от введения индивидуального вещества в цементно-водные системы.

Технологические критерии включают оценки:

- побочных положительных эффектов от введения вещества;

- побочных отрицательных эффектов от введения вещества;

- активности вещества, характеризующегося его количеством, по отношению к массе цемента, дающим максимальный экономический эффект;

- технологической чувствительности вещества, характеризующейся изменением его эффективности в зависимости от изменения характеристик материалов для бетона и его состава;

- чувствительности дозировки вещества - допустимых изменений в его дозировке без существенного изменения эффективности;

- не токсичности;

- соответствия санитарно-экологическим требованиям;

- стабильности при хранении;

- совместимости с возможными компонентами комплекса.

Задача получения ПФМ состоит в разработке его состава, учитывающего требования придания бетону комплекса технически важных свойств, а также особенности конкретной технологии производства работ.

Все ПФМ условно можно разделить на три большие группы: смеси электролитов; смеси поверхностно активных веществ; смеси электролитов и ПАВ.

Основное назначение ПФМ первой группы направлено на регулирование сроков схватывания и скорости твердения бетона и обеспечение защитных свойств бетона по отношению к стальной арматуре.

Отличительной особенностью механизма действия ПФМ первой группы является их способность к конкурентным реакциям с минералами цементного клинкера и продуктами их гидратации. В результате появляется возможность направленного регулирования скорости кристаллизации новообразований и их состава, а также состава жидкой фазы, что, в конечном счете, предопределяет физико-механические свойства твердеющего бетона, его структуру и защитные свойства по отношению к стальной арматуре.

ПФМ второй группы применяются в основном для повышения морозостойкости бетона, приготовляемого из подвижных и высокоподвижных бетонных смесей, и регулирования сроков схватывания бетонных смесей.

ПФМ третьей группы являются наиболее эффективными. Введение в их состав электролитов улучшает структурно-механические свойства бетонов и регулирует скорость их твердения, ПАВ позволяют в широких пределах регулировать подвижность бетонной смеси, ее воздухо-содержание, придают бетонам некоторые специальные свойства (бактерицидность, гидрофобность).

В некоторых случаях электролиты изменяют физико-химические свойства ПАВ в ту или иную сторону и тем самым изменяют их эффективность, что приводит к эффекту синергизма или антагонизма. Это влияние связывается с изменением агрегативной устойчивости ПАВ и изменением формы макромолекул. Оно в свою очередь влияет на характер их адсорбции. Для улучшения важнейшей характеристики бетонной смеси – ее сохраняемости, известен эффективный модификатор, включающий суперпластификатор (СП) и замедлитель схватывания. Большое распространение получили комплексы СП с противоморозными добавками и ускорителем твердения.

Многие исследователи [7], уделяют большое внимание созданию ПФМ на базе высокоэффективных СП. Это можно объяснить тем, что СП сами по себе способны регулировать свойства бетонных смесей и бетонов в очень широких пределах. Использование их в комплексе с другими компонентами еще более расширяет их возможности.

Использование ПФМ способствует также экономии индивидуальных компонентов. Так, например, введение ЛСТ в состав ПФМ позво-

ляет существенно снизить расход СП при сохранении требуемой подвижности бетонной смеси.

Проводя исследования по изучению механизма действия ПФМ, многие авторы [8, 9] приходят к выводу, что совместимость их компонентов сильно зависит от типа и количества ПАВ. Так, например, при изучении реологических свойств цементного теста [9] с добавками СП, введенных совместно с различными ПАВ, установлено, что изменение вязкости и предельного напряжения сдвига цементного теста зависит от типа ПАВ.

Введение в цементное тесто некоторых добавок ПАВ и электролитов в сочетании с СП приводит к резкому уменьшению структурной вязкости за счет специфической адсорбции молекул на поверхности частиц твердой фазы, понижая поверхностное натяжение жидкости на границе раздела фаз, улучшения смачиваемости поверхности, нейтрализации на поверхности разноименных зарядов и пептизации флоккул цемента. С точки зрения реологии введение в цементное тесто добавок с различным механизмом адсорбции резко уменьшает силы межчастичного взаимодействия, в результате наблюдается существенное уменьшение вязкости и предельного напряжения сдвига цементного теста, что позволяет снизить концентрацию СП.

Раскрывая природу механизма действия и совместимость компонентов ПФМ авторами [10] на 7-ом Международном конгрессе по химии цемента показано, что при совместном введении двух или более одностипных добавок с одинаковым механизмом их действия эффект ниже аддитивного.

При введении ПФМ, содержащих компоненты разной природы, с различным механизмом действия, реализуется синергетический эффект, эффект взаимного усиления пластифицирующего действия каждой добавки.

Авторы работы [11] при исследовании пластифицирующего эффекта комплексных добавок, состоящих из ПАВ разной природы пришли к выводу, что для достижения максимальной растекаемости растворной смеси, необходимо ввести в нее комплексную добавку, состоящую из двух ПАВ разной поверхностной активности.

Авторы [12] на основании многочисленных экспериментальных данных заключают, что механизм действия сочетаний ПАВ связан с независимой, либо конкурентной адсорбцией добавок на границе раздела фаз.

Отличительной особенностью действия ПФМ в бетонных смесях от эффекта действия индивидуальных добавок, вводимых в их состав заключается в том, что имеется возможность су-

щественного улучшения комплекса свойств бетонной смеси: подвижности, сохраняемости, снижения водоотделения и расслаиваемости, повышения степени ее однородности. Эти параметры являются во многом определяющими при формировании структуры и свойств затвердевшего бетона.

Как уже отмечалось выше, многие пластифицирующие добавки не обеспечивают более длительного сохранения высокой подвижности бетонных смесей при их индивидуальном использовании. Продолжительность сохранения высокой подвижности смесей с использованием ПФМ выше, чем у высокоэффективных пластифицирующих добавок. Это играет важную положительную роль при применении бетонов в производственных условиях. Применение ПФМ при производстве густоармированных, тонкостенных и переменного сечения конструкций позволяет получать высокоподвижные и литые бетонные смеси с пониженным водосодержанием, что приводит к повышению прочности, морозостойкости и долговечности бетона.

Автор [6] объясняет более длительное сохранение подвижности смесей с ПФМ наличием в их составе сочетания пластифицирующего и микропенообразующих компонентов, действие которого способствует замедлению структурообразования на ранней стадии, нейтрализуя ускоряющее действие электролитов, которое проявляется на ряде цементов.

При использовании высокоподвижных и литых бетонных смесей важное место занимает их водоотделение и расслаиваемость. Многочисленные исследования ряда авторов дают ряд оценок влияния ПФМ на эти важные технологические свойства бетонной смеси. Компоненты модификаторов, замедляющие схватывание, препятствуют более сильному снижению предельного напряжения сдвига, что приводит к большей седиментационной устойчивости и связности [7]. Наличие в составе ПФМ структурообразующих компонентов наряду с СП, способствуют сохранению необходимого воздухоудержания литых бетонных смесей, создаваемого и разрушаемого наличием пластифицирующего компонента.

Таким образом, использование ПФМ позволяют регулировать такие важные технологические свойства бетонной смеси как сохраняемость, водоотделение и расслаиваемость что позволяет получать бетоны с заданными свойствами прочности, морозостойкости и т.д. Но при приготовлении бетонных смесей с использованием ПФМ необходимо обращать внимание на ряд технологических факторов, которые могут существенно изменять свойства бетонных смесей. К ним относятся время перемешивания, наличие возду-

хововлекающих, пластифицирующих и других компонентов, тип бетоносмесителей и т.д. Наличие в составе ПФМ различных компонентов требует определения оптимального времени перемешивания для достижения требуемого эффекта.

Приготовление бетонных смесей с использованием ПФМ позволяет улучшать важнейшие физико-механические характеристики и свойства бетона. Применение ПФМ, содержащих в своем составе пластифицирующий компонент, позволяет получать бетоны из литых и высокоподвижных бетонных смесей по прочности выше, чем у бетонов без добавок и малоподвижных бетонных смесей. Влияние ПФМ на прирост прочности бетона многие авторы объясняют комбинированным действием эффекта частичного снижения водоцементного отношения за счет пластификации и эффекта ускорения твердения, обусловленного влиянием ускорителей твердения в составе ПФМ.

Применение ПФМ создает дополнительное воздухововлечение без снижения прочности бетона, тогда как в бетонах без добавок дополнительное воздухововлечение на 1 % снижает прочность бетона на 4–5 %.

ПФМ, имеющие в своем составе замедлители схватывания, эффективно регулируют температурный режим твердеющего бетона [13], замедляют скорость его тепловыделения. Это позволяет исключить деструктивные процессы при твердении массивного бетона и в значительной степени повышать его трещиностойкость.

Улучшение структуры твердеющего бетона, его прочностных и деформативных характеристик введением ПФМ, существенно влияет на долговечность бетона. ПФМ, содержащие в своем составе структурирующие компоненты и высокоэффективные пластификаторы, позволяют получать бетоны высокой морозостойкости. Повышение морозостойкости бетонов с ПФМ многие авторы связывают с дополнительным воздухововлечением и степенью смачиваемости внутренней поверхности пор и капилляров цементного камня в бетоне. Наличие в составе ПФМ гидрофобизирующих компонентов соответствует гидрофобизации внутренней поверхности пор, что приводит к уменьшению смачиваемости цементного камня. Это, в свою очередь, существенно повышает морозостойкость бетона. По данным [6], наличие в составе ПФМ гидрофобизирующих кремнийорганических соединений газообразующего действия позволяет получать бетоны, морозостойкость которых в 2–2,5 раза превышает морозостойкость бетонов с индивидуальными воздухововлекающими компо-

нентами (СНВ) при том же объеме условно-замкнутых пор.

Комбинированный эффект от снижения водоцементного отношения и модификации поровой структуры ПФМ приводит к повышению водонепроницаемости бетона.

Применение ПФМ улучшает защитные свойства бетонов за счет уплотнения бетона и модифицирования его поровой структуры. Анализ результатов комплексных испытаний по определению защитных свойств бетонов с ПФМ показывает, что при равных значениях водоцементных отношений введение модификаторов не ухудшает защитных свойств по отношению к стальной арматуре.

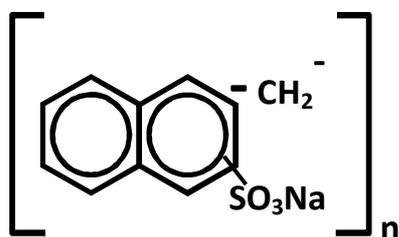
Таким образом, можно отметить, что исследовательские работы и практика применения в строительстве ПФМ позволяет считать это направление в технологии бетона весьма перспективным и многообразным. С применением разработанных модификаторов оказалось возможным решать ряд задач, по созданию заданных свойств бетонной смеси и бетона, в том числе, получение бетонов с пределом прочности при сжатии 400...500 МПа, маркой по морозостойкости F600 и выше из смесей литой консистенции.

Число ПФМ, содержащих различное количество индивидуальных компонентов, растет. Намечившаяся и закрепившаяся тенденция научного подхода при выборе сочетающихся ингредиентов ПФМ хорошо зарекомендовала себя в условиях производства. Объемы применения ПФМ, несмотря на значительные технологические трудности (хранение, транспортировка, дозирование и т.д.) возрастают с каждым годом. Поэтому дальнейшая систематизация экспериментальных данных, поиск научных решений в повышении эффективности, многофункциональности действия добавок определенного класса, в частности СП, составление композиций на их основе являются весьма перспективными.

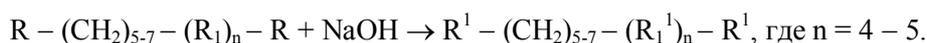
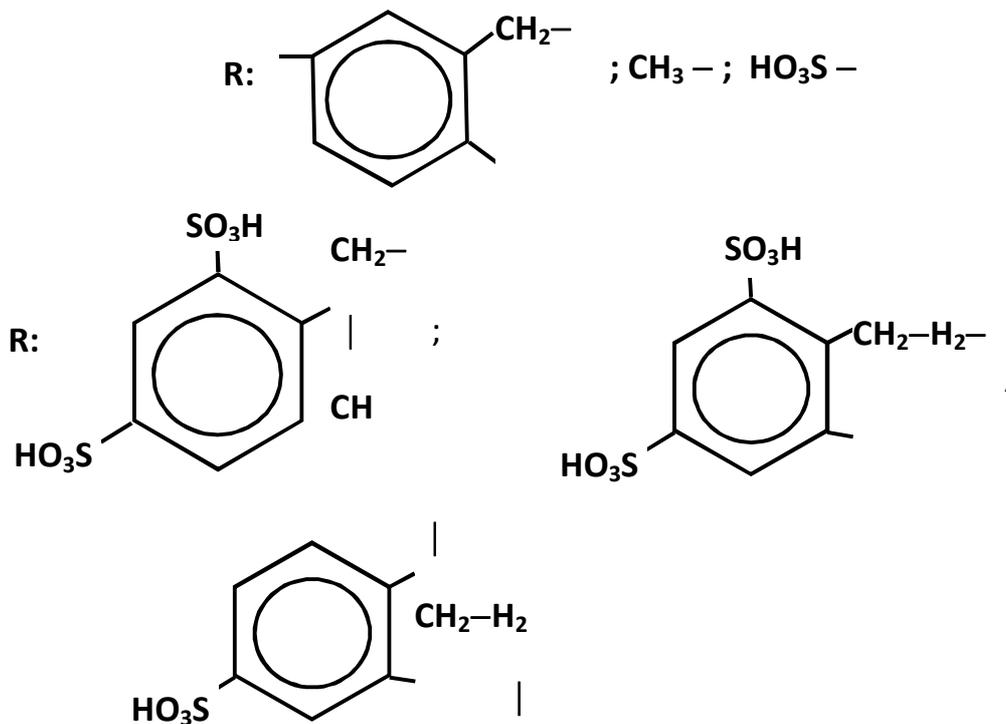
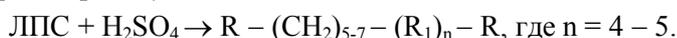
Исходя из поставленных задач была выдвинута рабочая гипотеза синтеза отечественных высокоэффективных и дешевых ПФМ для бетонов, содержащих в своем составе химические вещества и соединения олигомерного ряда, которые могут являться в качестве активных компонентов ПФМ. В БГТУ им. В.Г. Шухова, начиная с 80-х годов прошлого века авторским коллективом ведутся работы по синтезу химических добавок в бетоны. Запатентован ряд химических добавок серии СБ на основе отходов химических производств: резорцина, пирокатехина, производства углеводородов пиролизным способом и других [14,15,16,17].

Так как бетоны, эксплуатируемые в жилищно-коммунальной структуре в большей степени подвергаются действию биологически-агрессивных сред, то предпосылкой выбора исходного сырья для синтеза ПФМ явилось то, чтобы оно обладало фунгицидностью. Резорцин и пирокатехин по химической природе являются типичными фунгицидами.

В ходе проведения испытаний был синтезирован ПФМ СБ-7 на основе отходов химического производства – легкой пиролизной смолы. Так как в нашей стране наиболее широко применяется СП С-3, то все испытания проводили в сравнении с ним. СП С-3 представляет собой продукт конденсации β-нафталинсульфокислоты с формальдегидом. Его строение можно описать следующей формулой:



Для его получения сульфатируют нафталин концентрированной серной кислотой при температуре 120–130 °С и пониженном давлении, затем проводят поликонденсацию с формальдегидом и полученный раствор нейтрализуют щело-



чью. Такой процесс достаточно сложен и его можно проводить только в условиях химического производства. В то же время к недостаткам С-3 можно отнести его относительно высокую стоимость и большой расход, что снижает эффективность его применения.

При пиролизе углеводородов образуется отход производства – легкая пиролизная смола. Она имеет сложный состав и содержит следующие органические соединения:

- непредельные соединения – 20–25 %;
- алкилбензолы – 45–75 %;
- α-метил-стирол – 2–4 %;
- индены – 1–3 %;
- нафталин – 3–6 %;
- тяжелые смолы – 3–5 %.

В связи с этим была поставлена задача – разработать способ получения эффективного ПФМ для бетона на основе легкой пиролизной смолы. Анализ литературы показал, что в данной смеси возможно образование олигомерных соединений за счет полимеризационных процессов с кислотным катализатором. В связи с этим ПФМ СБ-7 получали при сульфировании легкой пиролизной смолы, что обеспечило введение гидрофильных групп и образование олигомерных соединений. В качестве сульфатирующего агента использовали концентрированную серную кислоту.

Сульфирование представляет собой обратимый процесс. Кроме того, скорость сульфирования уменьшается в результате разбавления серной кислоты водой, образующейся в ходе реакции. Чтобы сместить равновесие реакции путем удаления воды из зоны реакции, а также для удаления непрореагировавших исходных ароматических соединений, использовали вакуумирование реакционной массы. Остаточное давление поддерживали в пределах 0,3–0,4 атм. Увеличение остаточного давления не позволяет достаточно полно удалить из реакционной массы непрореагировавшие ароматические соединения. Это не влияет на функциональные свойства, но ухудшает потребительские качества ПФМ вследствие появления резкого запаха в готовом продукте.

Сульфирование и полимеризацию проводили при температуре 120–130 °С в течение одного часа. Окончание процесса сульфирования

контролировалось по растворимости пробы сульфомассы в воде, взятой не менее, чем через пол часа после начала сульфирования и далее через каждые 15 мин.

В ходе эксперимента минимальное количество серной кислоты, используемой на стадии сульфирования, определялось полнотой сульфирования и отсутствием водонерастворимых включений, максимальное – началом уменьшения активности ПФМ.

Пластифицирующую активность ПФМ СБ-7 определяли с помощью мини-конуса по стандартной методике НИИЖБ Госстроя [1], заключающийся в определении диаметра расплыва цементной суспензии под действием силы тяжести.

Влияние массового соотношения H_2SO_4 : смола на пластифицирующую способность СБ-7 показано на рис. 1.

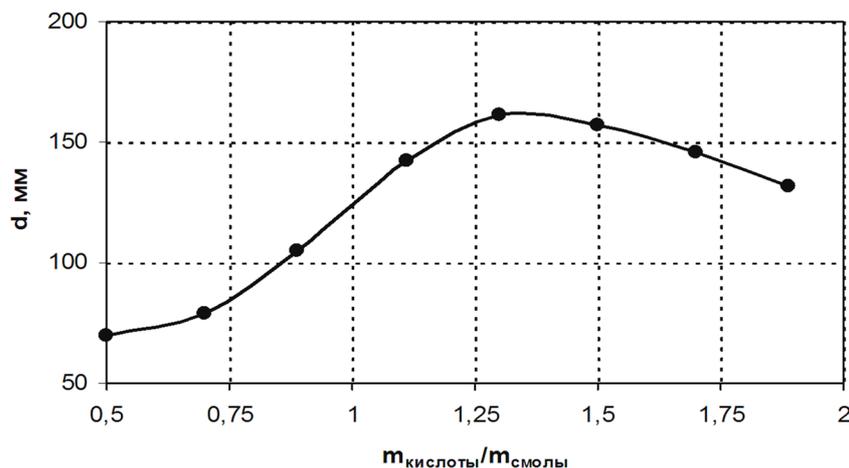


Рис. 1. Влияние массового соотношения H_2SO_4 : смола на пластифицирующую способность ПФМ ($C=0,6$ %)

Максимальная пластифицирующая способность наблюдается при массовом соотношении H_2SO_4 : смола около 1,3. При дальнейшем увеличении соотношения исходных реагентов пластифицирующая способность уменьшается, что связано с возрастанием доли свободной серной кислоты.

Полученную на стадии сульфирования сульфомассу растворяли водой и нейтрализовали раствором гидроксида натрия до pH 8,5–9. На основании исследования состава и строения ПФМ СБ-7 было показано, что он состоит из активной части (60–70 %) и сульфата натрия (30–40 %). При этом активная часть СБ-7 представляет собой сульфированные соединения олигомерного типа со средней молекулярной массой 1900. Олигомерные сульфированные соединения должны обеспечивать пластифициру-

ющее действие СБ-7, а сульфат натрия – ускорять процессы твердения цемента в бетонах.

Выводы. Таким образом, в ходе проведенных исследований был получен высокоэффективный ПФМ бетонных смесей и бетонов, удовлетворяющий вышеизложенным требованиям. Наличие в его составе пластифицирующего компонента и ускорителя твердения позволяет широко использовать его в монолитном бетонировании при производстве строительных и реконструкционных работ. Полученный модификатор обладает тем оптимумом свойств, который как раз необходим для таких бетонов.

Изучение коллоидно-химических свойств СБ-7 показало, что по своей эффективности и функциональному назначению он не уступает передовым зарубежным аналогам, прост в производстве и имеет низкую стоимость. Изучены физико-механические и эксплуатационно-

технологические свойства бетонных смесей и бетонов, модифицированных СБ-7, показано, что его применение позволяет получать литые бетонные смеси без снижения прочности бетона и сохраняющие длительное время высокую подвижность. Бетоны, модифицированные СБ-7 обладают повышенной прочностью, высокой морозостойкостью и фунгицидностью. Все это позволяет широко и успешно применять его в ремонтно-строительных монолитных бетонах при реконструкции объектов ЖКК.

**Статья подготовлена в рамках базовой части государственного задания №1478 Минобрнауки России в сфере научной деятельности «Пептизация и регулирование реологических свойств концентрированных минеральных суспензий с модификаторами дисперсных частиц».*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Валента О. Долговечность бетона // Первый международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1973. С. 288–296.
2. Рекомендации по физико-химическому контролю состава и качества суперпластификатора С-3. М.: НИИЖБ. 1984.
3. Методические рекомендации по оценке эффективности добавок. М.: НИИЖБ, 1979. 24 с.
4. Косухин М.М. Регулирование свойств бетонных смесей и бетонов комплексными добавками с разными гидрофильными группами: дисс... канд. техн. наук. Воронеж. 1995. 173 с.
5. Ушеров-Маршак А.В. Химические и минеральные добавки в бетон. Харьков, Колорит. 2005. 280 с.
6. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. М.: Стройиздат, 1990. 400 с.
7. Рамачандран В.С., Фельдман Р.Ф., Коллепарди М. и др. Добавки в бетон: справоч. пособие / Под. ред. В.С. Рамачандрана: Пер. с англ. Г.И. Розенберг, С.А. Болдырева: Под. ред. С.А.Болдырева, В.Б. Ратинова. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.
8. Довнар Н.И., Колесников Н.А. Оптимизация реологических свойств литых бетонных смесей с добавками суперпластификаторов / Реология бетонных смесей и ее технологические задачи: тез. докл. VI –Всесоюз.симпоз. // Рига, 1989. С. 124–125.
9. Изотов В.С. Реология цементного теста с комплексными добавками / Реология бетонных смесей и ее технологические задачи: тез. докл. VI Всесоюзн. симпоз. // Рига, 1989. С. 122–123.
10. Исследование механизма действия комплексных добавок / Ю.М. Баженов, В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг и др. // VII Междунар. конгр. по химии цемента. М.: Стройиздат, 1986.
11. Зависимость консистенции растворных смесей от добавок ПАВ / Н.Н. Круглицкий, В.Н. Бойко, А. С. Загайчук и др. // Строительные материалы и конструкции. Киев. 1981. №3. С. 34–35.
12. Добролюбов Г., Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Прогнозирование долговечности бетона с добавками. М.: «Стройиздат», 1983. 213 с.
13. Дворкин Л.И., Кизима В.П. Эффективные литые бетоны. Львов: Высшая школа, 1986. 144 с.
14. Полуэктова В.А., Косухин М.М., Малиновкер В.М., Шаповалов Н.А. Полифункциональный суперпластификатор для бетонов на основе отходов производства пирокатехина // Фундаментальные исследования. 2013. № 1. Ч. 3. С. 718–722.
15. Косухин М.М., Шаповалов Н.А., Косухин А.М., Бабин А.А. Суперпластификатор для бетонов на основе легкой пиролизной смолы // Строительные материалы. 2008. № 7. С. 44.
16. Косухин, М.М., Косухин А.М., Шаповалов Н.А. Композиционное вяжущее для высокоморозостойких дорожных бетонов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2010. №1. С. 51–53.
17. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Kosukhin M.M., Slusar A.A. Plasticizing Additives For Water Mineral Dispersions On The Basis Of Oxyphenol Oligomers // Advances in Natural and Applied Sciences, 8(5) May 2014, Pages: 373–379.

Kosukhin M.M., Kosukhin A.M.

THEORETICAL AND METHODOLOGICAL BASIS OF CREATING POLYFUNCTIONAL MODIFIERS OF MASS CONCRETES FOR RECONSTRUCTION WORKS

The findings of the known research in the sphere of concretes and concrete mixes chemical modification have been generalized and systematized; the theoretical statements and methodological recommendations in creating high-performance polyfunctional modifiers have been presented. It was demonstrated that the leading role in concrete modification is played nowadays by this class of additives, as their application provides concretes and concrete mixes with a set of prescribed properties for their operation in various conditions. It was pointed out that this sector is especially relevant in mass concreting, as the most widely used in conducting building and repair works and more demanding to the quality of concretes and concrete mixes. The modifiers were classified and the requirements to modifiers with account of their workability and functional use were listed. A

high-performance fungicidal polyfunctional modifier for mass concretes, containing a plasticizing agent and hydration and hardening accelerator has been synthesized. The colloid-chemical properties of the obtained modifier and the properties of concretes and concrete mixes with this modifier have been researched.

Key words: *polyfunctional modifiers, mass concrete, concrete mix, colloid-chemical properties, synergism effect, high-strength concrete, longevity of concrete, high-slump and flow concrete mixes, electrolytes, surface-active substance, hardening accelerators, plasticizing activity, rheological properties, adsorption, electrokinetic potential, aggregative stability.*

Косухин Михаил Михайлович, кандидат технических наук, профессор кафедры строительства и городского хозяйства.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: mkosuhin@mail.ru

Косухин Андрей Михайлович, аспирант кафедры строительства и городского хозяйства.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: andrey.shik@mail.ru