

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ ВОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СТРОИТЕЛЬНОЙ ИНДУСТРИИ

val.po@bk.ru

**Шаповалов Н.А., д-р техн. наук, проф.,
Полужктова В.А., канд. техн. наук, доц.**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Аннотация. Получены модификаторы границы раздела фаз на основе оксифенольных олигомеров. Представлены структурные формулы олигомеров, обладающих высокой пластифицирующей способностью. Изучены коллоидно-химические свойства дисперсных систем с синтезированными модификаторами на суспензиях мела, глинозема, кремнезема, цемента. Полученные закономерности применили для получения цементных паст и бетонов. Рассмотрена возможность получения комплексных модификаторов: получена комплексная добавка КД-1, состоящая из СБ-Р с оксильными гидрофильными группами и бензольными гидрофобными группами и С-3 с сульфо-гидрофильными и нафталиновыми гидрофобными группами, и органоминеральная комплексная добавка КД-2 на основе флороглюцинфурфурольных олигомеров, соды и жидкого стекла. Найдены массовые соотношения компонентов комплексных добавок, при которых проявляется эффект синергизма.

Ключевые слова: оксифенольные олигомеры, модификатор, комплексные добавки, минеральные суспензии, пластифицирующая способность.

Одним из важнейших направлений в строительстве является повышение качества бетона. Перспективным и эффективным в этом деле является широкое использование различных органических и неорганических соединений в качестве специальных добавок в бетон. В современной технологии бетона химические добавки являются таким же обязательным компонентом бетонной смеси, как вяжущее, заполнители и вода. Сегодня попросту невозможно представить себе качественное скоростное строительство без использования бетонов с соответствующими добавками. Применение химических и минеральных добавок является одним из наиболее универсальных и доступных способов управления технологией бетона с заранее заданными свойствами. Вводимые в

незначительных количествах – по отношению к массе цемента – они позволяют целенаправленно регулировать процессы структурообразования и создавать высококачественные композиционные материалы различного назначения, обеспечивая повышение технологических свойств бетонных смесей и улучшение строительно-технических свойств готовых изделий и, что очень важно, экономить энергоресурсы.

С учетом реальных задач строительства основной выбор сделан в пользу поверхностно-активных веществ суперпластифицирующего действия, среди отечественных из которых первоначально наиболее перспективными с учетом технологических факторов и эффекта от применения оказался продукт на основе конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида, известный как суперпластификатор С-3 [1]. Однако практическое использование суперпластификатора С-3 выявило и его недостатки, а именно: нестабильность свойств продукта С-3, получаемого на различных предприятиях, причиной которой является образование олигомеров разной молекулярной массы в ходе синтеза добавки, что в бетонах выражается в неадекватных конечных технологических эффектах. В России предпринимались неоднократные попытки создавать на базе пластификатора С-3 добавки для бетонов различного назначения путем введения в пластификатор целевых добавок, таких как, например, щелочной компонент, ускоритель твердения, тонкодисперсный наполнитель и др. Однако новые пластификаторы не получили необходимого распространения, поскольку не полностью отвечали предъявляемым требованиям.

В БГТУ имени В.Г. Шухова продолжена работа по синтезу пластифицирующих добавок и получению комплексных модификаторов на их основе [2,3].

Получены образцы модификаторов границы раздела фаз, которые представляют собой олигомерные электролиты, синтезированные путем конденсации различных оксифенолов с формальдегидом или с фурфуролом. Самые эффективные модификаторы, обладающие высокой пластифицирующей способностью, не уступающие мировым аналогам, представлены в таблице 1.

Модификатор на основе одноатомных фенолов (СБ-Ф) получали по известному поликонденсационному способу: сульфирование (для введения гидрофильных групп), поликонденсация с формальдегидом в кислой среде (для получения олигомерных молекул) и нейтрализация.

Многостадийность процесса синтеза олигомеров требовала больших затрат и влекла за собой повышение себестоимости пластифицирующей добавки. Эта проблема была решена при синтезе пластифика-

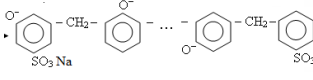
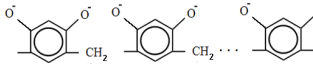
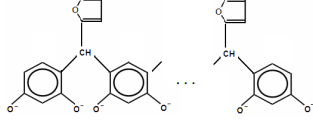
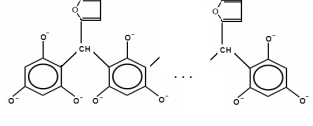
торов на основе двух- и трехатомных фенолов. Были разработаны одностадийные технологии синтеза следующих олигомеров:

1) СБ-Р – продукт поликонденсации резорцина в щелочной среде с формальдегидом;

2) СБ-РФ – продукт поликонденсации резорцина в щелочной среде с фурфуролом;

3) СБ-ФФ – продукт поликонденсации флороглуцина в щелочной среде с фурфуролом.

Таблица 1 – Пластификаторы на основе оксифенольных олигомеров

Обозначение модификатора	Мономер	Технология получения	Структурная формула олигомеров	Молекулярный вес (среднее значение)
СБ-Ф	фенол	1. Сульфирование; 2. Поликонденсация с формальдегидом в кислой среде; 3. Нейтрализация		1000
СБ-Р	резорцин	1. Поликонденсация с формальдегидом в щелочной среде		800
СБ-РФ	резорцин	1. Поликонденсация с фурфуролом в щелочной среде		800
СБ-ФФ	флороглуцин	1. Поликонденсация с фурфуролом		950

В цементных суспензиях дисперсионная среда и дисперсная фаза интенсивно взаимодействуют друг с другом. Это приводит к непрерывному изменению коллоидно-химических свойств системы, что затрудняет изучение механизма пластифицирующего действия разработанных модификаторов. Поэтому в качестве модельных систем были выбраны суспензии мела CaCO_3 , глинозема Al_2O_3 и кремнезема SiO_2 . Выбор данных объектов был обусловлен достаточной однозначностью химическо-

го и дисперсного состава, отсутствием заметных гидратационных процессов, а также тем, что в их состав входят соединения, близкие по составу к составляющим цемента.

Проведенные коллоидно-химические исследования [4-5] показали: молекулы оксифенольных олигомеров адсорбируясь на поверхности дисперсных частиц мела, глинозема и кремнезема, модифицируют границу раздела фаз, в результате уменьшаются молекулярные силы притяжения между частицами, наблюдается пептизации агрегатов до первичных частиц, что приводит к повышению агрегативной устойчивости модельных суспензий и пластификации систем. При увеличении концентрации модификаторов происходит переход модели течения от тиксотропной к ньютоновской. Концентрация олигомеров, при которой наблюдается такой переход модели течения, увеличивается в следующей последовательности дисперсных фаз: мел, глинозем, кремнезем. В этом же ряду уменьшается влияние добавок на пластическую вязкость суспензий.

Полученные данные по реологическим, седиментационным и электрокинетическим свойствам цементных суспензий и сравнительная оценка модификаторов на основе одно-, двух- и трёхатомных фенолов с известным суперпластификатором С-3, показали, что исследуемые добавки являются эффективными с точки зрения пластифицирующей способности. Предельное динамическое напряжение сдвига падает практически до нуля, значительно уменьшается пластическая вязкость. Наблюдается пептизация агрегатов и повышение агрегативной устойчивости суспензий.

Пластифицирующая активность модификаторов как на модельных системах, так и на цементных суспензиях, уменьшается в ряду СБ-ФФ, СБ-РФ, СБ-Р, СБ-Ф. Исследования показали, что наиболее эффективными по пластифицирующей активности являются добавки на основе оксифенолфурфурольных олигомеров (СБ-РФ и СБ-ФФ) по сравнению с пластифицирующими добавками на основе оксифенолформальдегидных олигомерных электролитов (СБ-Ф, СБ-Р). Сравнительный анализ оксифенолфурфурольных олигомеров СБ-РФ и СБ-ФФ показал, что модификатор СБ-ФФ в большей степени по сравнению с СБ-РФ снижает предельно динамическое напряжение сдвига, в большей степени снижает поверхностное натяжение на границе раствор-твёрдое тело, значительно увеличивает абсолютное значение электрокинетического потенциала, повышает агрегативную устойчивость водных минеральных суспензий. Таким образом, можно предположить, что увеличение гидрофильных оксигрупп в молекулах модификаторов способствует

лучшей стабилизации минеральные дисперсии и повышению пластифицирующей активности добавки.

Пептизирующее действие исследуемых модификаторов приводит к образованию более мелкокристаллической структуры [6], способствующей уплотнению цементного камня и уменьшению микротрещин внутри тела бетона и на его поверхности.

Одной из современных задач в технологии бетона является получение литых самоуплотняющихся, практически не требующих вибрации бетонных смесей, другой задачей – получение бетонов повышенной прочности при неизменной подвижности смеси, что достигается снижением расхода воды затворения. Практика показала, что можно использовать оба эти эффекта частично, т.е. получать смеси повышенной подвижности по сравнению с исходной и одновременно несколько увеличивать прочность бетона за счет сокращения расхода воды.

Проведенные исследования показали, что синтезированные нами модификаторы на основе оксифенолов способны решать поставленные задачи. Добавки на основе оксифенольных олигомеров обеспечивают увеличение подвижности бетонной смеси с 2-4 см до 20 см и более без снижения прочности бетонов при постоянном водоцементном отношении, либо позволяют снижать водопотребность бетонной смеси до 25% или сокращать расход цемент до 20% для равноподвижных смесей.

Наибольший прирост прочности бетона наблюдался при использовании добавки СБ-ФФ по сравнению с СБ-РФ и С-3. Так введение СБ-ФФ в бетонную смесь позволяет сокращать расход воды затворения на 20-25% в зависимости от состава цемента по сравнению с контрольной бетонной смесью равной подвижности. Прочность бетонов, полученных из таких равноподвижных смесей при оптимальной дозировке СБ-ФФ, возрастает на 17-20 МПа.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке и изучению влияния на свойства строительных дисперсий комплексных добавок, содержащих несколько компонентов. С одной стороны каждый из компонентов таких добавок предназначен для определенной цели, с другой – в таких добавках из-за их различной совместимости компонентов может проявляться как эффект синергизма, так и эффект антагонизма, то есть увеличение или ослабление основного эффекта. Это объясняется разной природой индивидуальных компонентов, различным характером адсорбции, различной степенью влияния на электрокинетический потенциал.

Была получена комплексная добавка КД-1, состоящая из СБ-Р с оксильными гидрофильными группами и бензолными гидрофобными

группами и С-3 с сульфо-гидрофильными и нафталиновыми гидрофобными группами. Реологические свойства цементных паст оценивали по расплыву миниконуса и изменению реологических параметров системы. Первый способ позволяет наглядно представить влияние добавок на подвижность смеси, а второй способ необходим при рассмотрении механизма пластифицирующего действия добавок. Эффект синергизма при адсорбции молекул с различными по природе гидрофильными группами, по нашему мнению, связан с взаимодействием «адсорбат-адсорбат» при так называемом аттракционном взаимодействии. При адсорбции комплексной добавки аттракционная константа A смещается в отрицательную область, что свидетельствует об увеличении взаимодействия «адсорбат-адсорбат» и приводит к уменьшению величины адсорбции Γ_{\max} . Для индивидуальных добавок значение A в пределах ошибки опыта незначительно отличаются от нуля, в то время как для комплексной добавки КД-1 величина A уменьшается до -50 . Возрастание аттракционного взаимодействия в этом случае может быть связано как с усилением электростатического взаимодействия, так и с пространственными затруднениями при совместной адсорбции СБ-Р и С-3. Как следует из экспериментальных данных, эффект синергизма проявляется при массовых соотношениях СБ-Р и С-3, равных 3:7 и 7:3. С учетом средних молекулярных масс СБ-Р и С-3 (800 и 2000 соответственно) мольные соотношения добавок равны 1,017:1 и 5,8:1. Первый случай отвечает эквимолярному соотношению добавок, что объясняет наличие максимума при данном отношении. Во втором случае максимум проявляется, когда одна молекула С-3 окружена шестью молекулами СБ-Р.

Также была получена органоминеральная комплексная добавка КД-2 на основе органической составляющей (флороглюцинфурфурольные олигомеры) и минеральной составляющей (сода+жидкое стекло). Исследования показали, что на цементных суспензиях она не эффективна, а вот модифицирование глин с помощью данного комплекса дало положительные результаты. Так, найдено оптимальное соотношение компонентов комплексной добавки, обеспечивающее максимальный эффект синергизма. Доказано, что содержание неорганических компонентов определяется суммарным содержанием полуторных оксидов (Al_2O_3 и Fe_2O_3) в составе изученных глин, это связано с уменьшением катионоактивных центров адсорбции и содержания катионов в дисперсионной среде. Содержание органической части определяется в основном удельной поверхностью дисперсного материала и мало зависит от химико-минералогического состава глин. Так, для глин каолинит-гидрослюдистой группы более эффективны комплексы, у которых пре-

обладают неорганические части добавки (сода и жидкое стекло) над органической частью (СБ-ФФ) (4,5-5 : 1); для гидрослюдистой группы это соотношение составляет 4:1, а для каолининовой и каолинит-монтмориллонитовой 2,5:1.

В заключение отметим, что нами было исследовано влияние эффективных оксифенольных модификаторов на реологические свойства и агрегативную устойчивость различных дисперсий, применяемых в строительстве (цементные, керамические, меловые и др. суспензии) и доказано, что данная линейка модификаторов имеет хорошую совместимость с различными минеральными системами, а пластифицирующая активность и реотехнологические свойства готовых изделий определяются в основном удельной поверхностью дисперсного материала и мало зависят от химико-минералогического состава цементов или глин.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-41-08015 «р_офи_м» и Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова, с использованием оборудования ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова.

Список литературы:

1. Влияние качества суперпластификатора С-3 на его эффективность в бетонах и растворах / Силина Э.С. и др. // М.: НИИЖБ Госстроя СССР. 1985. С. 84-92.
2. Plasticizing Additives For Water Mineral Dispersions On The Basis Of Oxuphenol Oligomers / V.A. Poluektova, N.A. Shapovalov, M.M. Kosukhin, A.A. Slusar // Advances in Natural and Applied Sciences. № 8(5) May 2014. P. 373-379.
3. Проблемы синтеза флороглоцинфурфурольных олигомеров и их анализ по инфракрасным спектрам / В.А. Полуэктова, Н.А. Шаповалов, В.Д. Мухачева, И.С. Макущенко // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1. URL: <http://www.science-education.ru/121-17999>.
4. Коллоидно-химические свойства водных дисперсий мела и мрамора / В.А. Полуэктова, В.А. Ломаченко, З.В. Столярова, С.М. Ломаченко, В.М. Малиновкер // Фундаментальные исследования. 2014. № 9 (часть 6). С. 1205-1209.
5. Слюсарь А.А., Полуэктова В.А., Мухачева В.Д. Коллоидно-химические аспекты пластификации минеральных суспензий оксифенолфурфурольными олигомерами // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2008. № 2. С. 66-69.

6. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Малиновкер В.М. Влияние суперпластификатора СБ-ФФ на фазовый состав цементного камня // Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте 2014: сб. науч. тр. SWorld. Вып. 4(37). Т. 1. Одесса: КУПРИЕНКО СВ. 2014. С. 14-19.