

В современном строительстве реализация сложных проектов требует разработки эффективных и качественных бетонов, которые не могут быть решены без применения в технологии бетона пластифицирующих добавок. Пластифицирующие добавки отличаются высокой эффективностью и отсутствием отрицательного действия на бетон и арматуру. Наибольший интерес представляют пластифицирующие добавки из семейства супер- и гиперпластификаторов [1]. По способу получения суперпластификаторы бывают: искусственно синтезированные и получаемые переработкой сырья животного происхождения или различных отходов промышленности. В таблице приводится классификация в зависимости от химической основы [2]. Первые три группы известны достаточно давно, поэтому они называются традиционными. Таблица 1 - Классификация суперпластификаторов в зависимости от химической основы

Год открытия	Группа	Тип	Снижение водосодержания, %	Название пластификаторов
1960	1	Сульфомеламин-формальдегид	MSF 15-30	НИЛ-10, 10-03, Мелмент, Конпласт, Зикамент-ФФ
1932	2	Сульфонафталин-Формальдегид	NSF 5-15	ЛСТМ, ХДСК-1, Plastiment BV 40
1939	3	Модифицированные лигносульфонаты	LS 15-25	С-3, 40-03, Дофен, Майти, Кормикс, Кризо
1993	4	Поликарбоксилат	РА 20-30	Мелфлюкс 1641 F, Woerment FM 787
1997	-	Эфир поликарбоксилановый	РЕ или РСЕ 25-40	Sika ViskoCrete-20HE, 20 GOLD
1997	-	Сополимер акриловый	САЕ 25-40	Флюкс 1

Достоинствами применение суперпластификатора является: - увеличение подвижности бетонной смеси от П1 до П5; - снижение водопотребности при затворении вяжущего вещества на 20-25 %; - увеличение итоговых прочностных характеристик на 25 % и более; - увеличение в 1,5-1,6 раза сцепления бетона с арматурой; - получение бетонов с повышенной влагонепроницаемостью, трещиностойкостью, морозостойкостью (350 циклов); - снижение расхода цемента до 25 % [2-3]. Суперпластификаторы относятся к ПАВ, поэтому их основным свойством является способность их молекул адсорбироваться на поверхности цементных частиц, с образованием при этом очень тонкого моно- или бимолекулярный слой, повышающего дзета-потенциал на поверхности частиц цемента. В результате, межфазовая энергия сцепления частиц уменьшается и увеличивается степень дезагрегация частиц [3-8]. Освобождающаяся иммобилизованная вода выступает в качестве пластифицирующего вещества. Адсорбированный слой уменьшает микрошероховатость частиц, тем самым между ними снижается коэффициент трения. И, наконец, возникновение одноименного электрического заряда при адсорбции молекул суперпластификатора на поверхности цементных частиц исключает возможность их сцепления при действии электростатических сил, снижая, тем самым, вязкость суспензии. Вместе с ростом кристаллов новообразований в процессе гидратации отталкивающее действие молекул с одноименным электрическим зарядом прекращается, и подвижность бетонного раствора уменьшается [2, 6]. В результате с добавлением суперпластификатора

доля мелких фракций цементных частиц увеличивается почти в 2 раза [3]. Механизм действия пластификаторов нового поколения (гиперпластификаторов) основан на взаимосвязи электростатического и пространственного эффекта, достигаемого за счет боковых гидрофобных полиэфирных цепей молекулы поликарбоксилатного эфира. Батраков В.Г. [2] отмечает, что сферическое отталкивание сильнее, чем электростатическое. По его мнению, это можно объяснить, приняв во внимание ионную силу водной фазы цементирующей смеси. Из-за высокой концентрации ионов электростатический эффект будет экранирован, и поэтому - не таким сильным. На стерический эффект также будет влиять ионная сила, но он может "потянуться" и преодолеть это за более длительное время в отличие от электростатического эффекта. В отличие от традиционных суперпластификаторов роль дзета-потенциала при действии поликарбоксилатов намного меньше, что, по мнению ученых, связано с характерными поперечными связями, а также двух- или трехмерной формой молекул, что создает объемную адсорбционную оболочку вокруг частиц цемента [9-12]. В результате время пластифицирующего действия поликарбоксилатов увеличивается в 3-4 раза по сравнению с сульфомеланиновыми, сульфонафталиновыми формальдегидами или лигносульфонатами [3]. Это позволяет не только повысить подвижность бетонной смеси в ранние сроки, но и сохранять ее в течение большего периода времени, что положительно сказывается на увеличении времени перевозки бетонных смесей с заводов к местам строительства. Действие поликарбоксилатного суперпластификатора заключается в том, что его частицы адсорбируются на поверхности цементных зерен и сообщают им отрицательный заряд. Только небольшая часть цементного зерна покрыта полимером, и свободной поверхности флокулы цемента достаточно для доступа воды и протекания реакции гидратации. Стоит отметить, что структуры полимеров различаются по длине основной цепи, длине боковых цепей, количеству боковых цепей и ионному заряду. Поэтому свойствами данных полимеров можно управлять, изменяя молекулярную структуру и направленно воздействуя на свойства бетона [3]. К примеру, в [13,14] отмечается необходимость создания на стадии синтеза полимера с более жесткой структурой в целях исключения возможности сворачивания традиционных поликарбоксилатов в клубки в соледержащих средах, т.е. жидком состоянии бетонной смеси. С развитием применения пластификаторов становится возможным получение композиционных бетонов с более высокими прочностными и технологическими характеристиками [15]. К примеру, с помощью пластификаторов можно получить самоуплотняющийся бетон, имеющий высокие прочностные свойства. Причем, он не нуждается в применении уплотнителей, тем самым повышается его удобоукладываемость. Именно правильное сочетание микронаполнителей и суперпластификаторов дает возможность получать самоуплотняющийся бетон высокого качества [16].

Суперпластификаторы добавляют в бетонные смеси после воды затворения, так как именно в этом случае, улучшается их эффективность [3], в количестве 0,7-1,5 % от массы цемента в перерасчете на сухое вещество. Причем, для высокоалюминатных цементов эта доза должна быть выше [4].

Суперпластификаторы с эффектом замедления схватывания используются при приготовлении торкрет-бетона для обеспечения, прежде всего, сохранности бетонной смеси, а также уменьшения водоцементного соотношения и низкой водопроницаемости [19]. Гиперпластификаторы активно применяются при устройстве полов, как компоненты клеевых, ремонтных и огнеупорных составов, а также шпатлевках. К примеру, их добавление при устройстве полов в количестве всего 0,008-0,03% полностью решает проблему увеличения времени подвижности смеси и агломерации частиц [17,18]. Согласно исследованиям [20] установлено, что большое влияние на реологию цементных систем оказывает не только образование этtringита, но и сингенита $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$. При введении K_2SO_4 наблюдается повышение вязкости в случае поликарбоксилатов в два и более раза выше, по сравнению с нафталинформальдегидным суперпластификатором [20]. Отмечается, что пластифицирующее действие поликарбоксилатов зависит не только от количества СЗА (с увеличением содержания СЗА эффективность суперпластификаторов снижается, причем при высоких концентрациях суперпластификатора трехкальциевый алюминат влияет на свойства цементного теста незначительно [2]), но и от природы сульфата кальция: чем выше алюминатность цемента, тем сильнее выражена зависимость начальной подвижности от скорости растворения сульфата кальция [21]. Вместе с тем, распространенное представление о техническом преимуществе поликарбоксилатов перед полиметиленафталинсульфонатами аргументировано опровергнуто в работах [21] для самоуплотняющихся бетонов. При сопоставительном анализе промышленного нафталинформальдегидного суперпластификатора и двух промышленных поликарбоксилатов на двух видах портландцемента, показатели, отображающие интегральные потребительские свойства бетона, оказались выше для добавки полинафталинсульфонатного типа. Однако, установлено также, что для сульфонафталинформальдегидных и сульфомеломинформальдегидных добавок (С-3, Peramin SMF 30, Melment 10) свойственна быстрая потеря удобоукладываемости смеси, в то время как суперпластификатор на поликарбоксилатной основе (Мельфлюкс F 1641 и Woerment FM 787) обладает длительным действием [22]. Вовк А.И. в своей статье [23] пишет о проблемах, возникающих при применении поликарбоксилата в бетонах, а также объясняет механизм их возникновения. По его мнению, главным недостатком использования суперпластификаторов явилось воздухововлечение, которое составляет 5 % и более, причем, эта проблема решалась добавлением пеногасителей или воздуходуляющих добавок, однако он подчеркивает, что решенной до конца ее считать нельзя [24]. Так, введением

гидролитически отщепляемых фрагментов, обладающих пеногасящими свойствами, пытаются решить проблему стабильности воздухововлечения в бетонной смеси. Кроме того, наличие пеногасителя в суперпластификаторах делает проблематичным их совместное применение с воздухововлекающими добавками, которые вводятся для достижения высокой степени морозостойкости бетонов [24]. Причем последний аргумент, по его мнению, может стать главным для стран с суровым климатом [22]. В связи с чем, компанией «Полипласт» активно разрабатываются составы противоморозных добавок, к примеру, Криопласт ПК эффективен при температурах вплоть до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ при дозировке 2-3% по товарному веществу [25]. Еще одной проблемой, активно обсуждаемой на заседаниях последних Международных конференций по суперпластификаторам, стала так называемая несовместимость (incompatibility) между добавками на основе поликарбоксилатов и различными видами цементов [26]. В [27] автор отмечает, что сам термин «несовместимость», «не совсем точно передает суть проблемы, поскольку речь идет не о принципиальной несовместимости поликарбоксилатов с цементами, а о чрезвычайно выраженной зависимости эффективности добавок этого типа от химико-минералогического состава цементов» [23]. Также, он подчеркивает, что первоначально выделяли проблему зависимости суперпластификаторов данного типа от содержания свободных щелочей [28]. В [23] показано, что добавки на поликарбоксилатной основе обладают более низкой адсорбционной активностью по отношению к СЗА (трехкальциевый алюминат) по сравнению с добавками нафталинсульфонатного типа, что, по его мнению, обусловлено наличием в их составе большого количества неионизированных групп и различиями в свойствах COONa - и SO_3Na -групп), в связи с чем при высоком содержании свободных щелочей в составе портландцемента поликарбоксилаты не могут адсорбироваться на поверхности гидратированных зерен и обеспечивать эффективный пластифицирующий эффект. Кроме того, в [25,29] отмечается, что в щелочной среде, которая типична для бетона, при добавлении персульфата аммония в качестве инициатора реакции синтеза поликарбоксилатов, соли аммония распадаются с выделением аммиака. В результате, появляется запах аммиака, хотя и не столь сильный, по сравнению с добавками на основе нитрата кальция. Эту проблему решают пропиткой поверхности бетона сплошным полимерным слоем, веществами, способными адсорбировать аммиак или связывать его в стабильные нелетучие соединения, обработкой бетона водными растворами сильных окислителей – KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, смесью $\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4$ и т.п. [29]. Наиболее существенным способом является фотокаталитическое окисление до элементарного азота [29]. Более того, на предприятиях компании «Полипласт» используют инициатор, не содержащий соединений аммония [25]. В докладе К.Ямады [23] на 6-й Международной конференции по суперпластификаторам на примере трех японских и трех европейских цементов было показано, что для

нафталинформальдегидных суперпластификаторов зависимость расплыва цементных паст от дозировки добавки выражается практически параллельными прямыми, в то время как для поликарбоксилатов прямые могут иметь различный наклон, причем, зависимости сильно отличаются в зависимости от производства. К. Ямада пришел к выводу о том, что поликарбоксилаты, с одинаковым значением молекулярной массы, длиной боковой цепи и незначительном различием в содержании карбоксильных групп, совершенно различно взаимодействуют с цементами, близкими по химико-минералогическому составу [30]. Сильная зависимость пластифицирующей способности поликарбоксилатов от состава цемента отражена в явлении «переразжижения» (over-fluidification [20,31]), когда подвижность цементных систем со временем не снижается, а, наоборот, возрастает. В связи с тем, что величина такого эффекта зависит не только от содержания свободных щелочей и природы сульфата кальция, но и от температуры бетонной смеси, продолжительности и скорости перемешивания и даже от количества заряженных групп в добавке, заранее учесть этот эффект практически нельзя, а его проявление приводит к тому, что при транспортировке смесь расслаивается [10]. В [32] подчеркивается актуальность вопроса влияния составляющих бетонной смеси на тепловыделение в процессе гидратации цемента, так как от этого зависит продолжительность выдерживания монолитных конструкций в опалубке, а также отмечается, что применение такого гиперпластификатора как ViscoCrete 5 Neu в общем не влияет на тепловыделения бетона. В последние годы на российском рынке добавок в бетоны появились новые типы суперпластификаторов, не только зарубежных, но и отечественных фирм [33-38]. Согласно испытаниям [39] особый интерес представляют добавки компании «Полипласт», среди которых наибольший эффект начальной пластификации дают такие добавки, как Полипласт-3 МБ, Полипласт СП СУБ тип 2, Линамикс СП-180 тип 2. В работах [40-41] по исследованию влияния отечественных гиперпластификаторов на поликарбоксилатной основе «Мобет марки 2», «Антигидрон марки 5», «Одолит-К», «Одолит-Т» на нормальную плотность цементного теста и сроки схватывания было установлено, что все изучаемые добавки обладают высокой водоредуцирующей способностью. Добавление таких добавок, как «Мобет-2» и «Одолит-К» позволяют снизить водоцементное отношение в среднем на 27 %, в то время как суперпластификатор С-3 снижает только на 16 %. Высокий водоредуцирующий эффект приводит к повышению плотности, прочности и морозостойкости бетона [40]. Водонепроницаемость бетона возрастает от 3 до 7 ступеней [40]. Применение гиперпластификаторов в республике Татарстан началось относительно недавно, поэтому опыта сочетания модификаций поликарбоксилата с разными видами цемента не так много. Одними из первых начали применяться суперпластификаторы марки «Зика» (Sika). Согласно сравнительным испытаниям [39] пластифицирующих добавок серии Sika

наилучший пластифицирующий эффект (рост расплыва в 2-3 раза), а также его стабильность показала добавка SikaViscoCrete 5-800/5-600. В связи с проблемой особой чувствительности поликарбоксилатов к минералогическому составу клинкера цемента, на кафедре Строительных материалов Казанского государственного архитектурно-строительного университета авторами были проведены исследования [42] добавок серии Вискокрит (ViscoCrete): SikaViscoCrete 20 HE и SikaViscoCrete 20 GOLD для бетонов, подвергающихся тепловлажностной обработке и SikaViscoCrete 5-800 SikaViscoCrete 5-600 для бетонов естественного твердения. Опыты проводились на портландцементях производства ОАО «Мордовцемент» М500 ДО и Ново-Ульяновского цементного завода М400 ДО – наиболее распространенных на заводах ЖБИ РТ. В результате полученных данных была экспериментально показана значимость правильности подбора пары «поликарбоксилат – цемент» и влияние таких пар на технологические и прочностные свойства бетона. Кроме того, были сделаны выводы о том, что при выборе вида добавки нужно учитывать также технологию изготовления изделия (например, время формования смеси) [42]. Результаты сравнительных испытаний образцов на основе поликарбоксилатных суперпластификаторов [42] показали преимущества в свойствах состава бетона по сравнению с составами на основе традиционного суперпластификатора С-3, наиболее часто применяемого в производстве ЖБИ изделий заводов Республики Татарстан. Полученные данные свидетельствуют о том, что при проектировании состава бетонной смеси очень важно правильно подобрать не только пропорции компонентов, но и учесть взаимодействие определенного вида суперпластификатора с данным видом цемента. Именно такой подход позволит достигнуть не только улучшения прочностных и технологических характеристик бетонов, но приведет к повышению уровня надежности и качества получаемых изделий, а также позволит сократить материальные затраты на производство, что также актуально в наше время [42]. Таким образом, все большее распространение получают суперпластификаторы на поликарбоксилатной основе из-за ряда преимуществ перед традиционными суперпластификаторами. Вместе с тем, ввиду ряда таких недостатков, как воздухововлечение и несовместимость между поликарбоксилатами и различными цементами, невозможность в достаточной мере адсорбироваться на поверхности гидратированных зерен и обеспечить достаточный пластифицирующий эффект системы при наличии большого количества свободных щелочей в составе портландцемента, использование гиперпластификаторов требуют дополнительных исследований и решения вышеуказанных проблем.