

ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПОЛИКАРБОКСИЛАТОВ

А.И. ВОВК, доктор техн. наук, директор научно-технического центра (НТЦ) ОАО «Полипласт»



В статье отмечается, что в течение нескольких последних лет суперпластификаторы на основе поликарбоксилатов стали привычным атрибутом рынка химических добавок в нашей стране. Появление поликарбоксилатов отнюдь не привело к прекращению использования традиционных суперпластификаторов (о чем и говорили серьезные эксперты и что подтверждают товарные линейки крупнейших международных компаний), но разнообразило возможности при решении насущных проблем технологии бетона.

При всех безусловных достоинствах поликарбоксилатов для них, как и для любых химических добавок, также характерно наличие ряда проблем, из которых наиболее известной является т.н. «несовместимость». Этот термин первоначально использовали для обозначения зависимости эффективности поликарбоксилатов от химико-минералогического состава портландцемента, в первую очередь от содержания свободных щелочей (данную проблему уже выделяют в отдельный раздел в монографиях по суперпластификаторам [1]). Но с расширением сферы применения и опыта использования поликарбоксилатов выяснилось, что несовместимость наблюдается и с некоторыми химическими добавками (стоит отметить, что самым первым примером несовместимости поликарбоксилатов явилась невозможность их совмещения с полинафталинсульфонатами).

Проблема несовместимости поликарбоксилатов с портландцементом и ныне считается одной из ключевых в технологии бетона. Предложено немало технических решений (см., например, обзоры [2-3]), в том числе весьма оригинальных (например, [4]), но однозначного решения проблема до сих пор не имеет. Для российских заводов, на которых постоянная смена портландцемента – не просто возможное явление, а практически неизменное правило, такая нестабильность представляет потенциальную опасность для срывов в поставке бетона надлежащего качества. С учетом российского климата существенным фактором риска является также чувствительность поликарбоксилатов к низким температурам.

В товарной линейке компании «Полипласт» уже несколько лет присутствуют поликарбоксилатные добавки, однако, и это не являлось секретом, они производились с использованием импортруемых полимерных основ. Для крупнейшей российской компании, всегда ставившей целью развитие отечественного производства на мировом уровне, было небезынтересно разработать собственные технологии и для данного сегмента добавок.

При разработке технологии собственного производства перед нами был выбор: идти традиционным путем или создавать инновационный продукт. В лаборатории НТЦ были отработаны технологии синтеза традиционных поликарбоксилатов как на основе эфиров метакриловой кислоты и ПЭГ, так и на основе оксиэтилированного аллилового спирта. Полученные сополимеры проявляли весьма высокую эффективность в бетонах, но и обладали всеми недостатками «традиционных» поликарбоксилатов. Смушала также и сырьевая зависимость: отсутствие надежных источников недорогих монозамещенных ПЭГ различной молекулярной массы или аллиловых макромономеров.

Параллельно разрабатывались и другие подходы к синтезу поликарбоксилатов. Один из них основывался на концепции создания полимера с жесткой конфигурацией основной цепи. Дело в том, что последние исследования показали, что традиционные поликарбоксилаты в соле-содержащих средах (т.е. и в жидкой фазе бетонной смеси) начинают сворачиваться, принимая различные конфигурации вплоть до клубка размером 4-5 нм [5-6]. Создание на стадии синтеза полимера с более жесткой основой может позволить стабилизировать технический эффект добавки в приемлемом диапазоне.

И еще один нюанс. Не секрет, что при введении в бетонную смесь многих поликарбоксилатов появляется

запах аммиака. Запах не столь сильный, не сопоставимый с добавками на основе нитрата кальция, но он есть. Его появление обусловлено использованием на стадии синтеза поликарбоксилатов в качестве инициатора персульфата аммония: в щелочной среде, характерной для бетона, соли аммония разлагаются с выделением аммиака. В разработанной компанией «Полипласт» технологии используется не содержащий соединений аммония инициатор.

Полученная по разработанной технологии поликарбоксилатная основа представляет собой низковязкую жидкость светло-коричневого цвета, которая не только «не боится»

Таблица 1. Некоторые характеристики Криопласт ПК

Характеристика	Показатель
внешний вид	жидкость желтого цвета
плотность	не менее 1,16 г/см ³
pH	не менее 4,5
температура замерзания раствора	ниже -20°C
рекомендуемый диапазон дозировок:	
от 0°C до -15°C	2,0% по товарному продукту
от -20°C до -25°C	до 3,0% по товарному продукту

Таблица 2. Влияние Криопласт ПК на набор прочности бетоном

№	Криопласт ПК, % по товарному продукту	В/Ц	ОК, см	Плотность, кг/м ³	Температура в морозильной камере, °C	Прочностные показатели в 28 сут.				
						н.х.		Т.б.		Х.б.
						МПа	МПа	%	МПа	%
1	2,0	0,48	12	2420	-10	45,8	-		9,8	31
2	2,5	0,46	10	2420	-15	46,3	-		10,5	34
3					-25	45,8	39,9	127	9,6	30
4	3,0	0,45	12	2420	-25	45,4	37,6	119	10,9	35

отрицательных температур, но и не замерзает вплоть до -25°C. При таких характеристиках вполне логичным казалось использовать данный полимер в комплексной противоморозной добавке.

Некоторые характеристики новой добавки, получившей название Криопласт ПК, приведены в табл. 1. В настоящее время полностью завершён этап расширенных испытаний новой добавки в лаборатории НТЦ и подразделениях технической поддержки «Полипласт Новомосковск», на нее получен пакет необходимой технической документации.

В чем основное отличие Криопласт ПК от уже существующих и хорошо зарекомендовавших себя комплексных противоморозных добавок на основе полинафталинсульфонатов (ПНС)? Растворы ПНС (как и лигносульфонатов) не обладают низкой криогидратной точкой и обычно замерзают (при стандартных концентрациях) в районе -5°C. Совмещение ПНС с противоморозными солями, конечно, будет приводить к понижению температуры замерзания растворов, но при создании комплексных добавок мы сталкиваемся с 2 антагонистическими требованиями (требование минимизации рекомендуемых дозировок существует всегда!). Если мы хотим, чтобы комплексная противоморозная добавка хранилась при низких температурах, преимущественным компонентом в ее составе должны

быть «антифризы», соответственно, пластифицирующие свойства добавки будут невысокими. Если же мы хотим обеспечить суперпластифицирующий эффект при низких дозировках, комплекс вынужденно будет содержать малые количества «антифризов», следовательно, температура замерзания понизится незначительно.

Таблица 3

Наименование цемента	Поликарбоксилатная основа в Линамикс ПК	Характеристики бетонной смеси						Прочность на сжатие, МПа		
		В/Ц	Расход добавки, %	ОК, см			Плотность бетонной смеси, кг/м ³	1 сут.	7 сут.	28 сут.
				начальная	30 мин.	60 мин.				
Вольский ПЦ 500 ДОН	импортная	0,5	0,3	21	10	6	2430	8,3	32,4	34,6
	собственная	0,5	0,3	21	15	12	2430	7,7	32,6	42,9
Новогуровский ЦЕМ I 42,5Н	импортная	0,54	0,3	21	11	10	2405	3,4	19,5	26,6
	собственная	0,54	0,3	22	13	12	2415	1,1	21,2	27,2
Оскольский ПЦ 500 Д0	импортная	0,52	0,3	21	13	11	2430	0,6	32,8	42,5
	собственная	0,52	0,3	22	15	14	2440	0,4	33,8	42,2
Себряковский ПЦ 500 Д0	импортная	0,52	0,3	21	10	8	2390	4,8	25,5	32,0
	собственная	0,52	0,3	21	11	10	2430	1,9	28,4	32,4



При замене ПНС на поликарбоксилат содержание суперпластификатора в комплексной добавке может быть снижено в разы. А если еще и сама основа характеризуется низкой температурой замерзания, то два эффекта (высокую пластифицирующую способность при малых дозировках и низкую температуру замерзания) удается легко совместить.

Эффективность действия Криопласт ПК как противоморозной добавки характеризовали по ГОСТ 30459-2008 с использованием Вольского ПЦ 500 ДОН. Представленные в табл. 2 данные показывают, что добавка позволяет обеспечить набор регламентируемой прочности как в «теплом», так и в «холодном» бетоне.

Криопласт ПК, безусловно, новое предложение для технологии бетона. Но в товарной линейке компании уже несколько лет присутствуют добавки поликарбоксилатного типа, выпускавшиеся на основе импортных полимеров: Линамикс ПК и Реламикс ПК. Следующим этапом работы явилась адаптация новой поликарбоксилатной основы для технологии товарного бетона.

Если говорить о реалиях российского рынка, то в настоящий момент в товарных бетонах наиболее востребованы не «чистые» поликарбоксилаты, а комплексные добавки, дополнительно содержащие лигносульфонаты и прочие вспомогательные компоненты. Такой состав имеет и Линамикс ПК. Если для противоморозных добавок одним из важнейших факторов является криостойкость поликарбоксилатной основы, то для традиционных технологий, пожалуй, главным является «совместимость» основы, т.е. ее «нечувствительность» к изменению химико-минералогического состава портландцемента.

В табл. 3 приведены результаты сопоставительных испытаний составов Линамикс ПК, приготовленных на импортной и собственной поликарбоксилатной основах. На всех 4 цементах добавка на основе собственных поликарбоксилатов показала несколько лучшую сохраняемость

подвижности и меньшее воздухововлечение. Прочностные характеристики бетонов во все сроки были на сопоставимом уровне.

Выводы:

1. Разработана инновационная технология синтеза поликарбоксилатного полимера, совместимого с высокими концентрациями электролитов и устойчивого к действию отрицательных температур.
2. На основе указанного полимера создана противоморозная добавка Криопласт ПК, эффективная вплоть до -25°C с диапазоном рабочих дозировок 2-3% по товарному веществу.
3. Добавка для товарного бетона Линамикс ПК на основе нового полимера проявила хорошую совместимость и стабильную техническую эффективность со всеми изученными портландцементами.

Библиографический список:

1. Spiratos N., Page M., Mailvaganam N.P. et al. Superplasticizers for Concrete. *Fundamental, Technology and Practice*. Marquis. 2006, 322 p.
2. Bian R.B., Miao C.W., Shen J. Review of chemical structures and synthetic methods for polycarboxylate superplasticizers. *Eighth CANMET/ACI International Conference*. Sorrento, Italy, 2006. *Suppl. Papers*, pp. 133-144.
3. Yamada K. A summary of important characteristics of cement and superplasticizers. *Proc. of Ninth ACI International Conference*. Seville, Spain, 2009.
4. Fan W., Stoffelbach F., Rieger J. et al. A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity. *Cement and Concrete Research*. 2012. V. 42, pp. 166-172.
5. Houst Y.F., Bowen P., Perche F. Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). *Cem. and Concr. Res.* 2008. V. 38, pp. 1197-1209.
6. Giraudeau C., d'Espinose de Lacaillerie J.-B., Souquir Z. et al. Surface and intercalation chemistry of polycarboxylate copolymers in cementitious systems. *J. Am. Cer. Soc.*, 2009. V. 92, №11, pp. 471-2488.