

DOI: 10.12737/article\_59cd0c63a766e2.69621387

Косухин М.М., канд. техн. наук, проф.,  
Косухин А.М., аспирант,  
Богачева М.А., магистрант,  
Шаповалов Н.А., д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПО ПРИРОДЕ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ НА РЕОЛОГИЮ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ КЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛОВ\*

mkosuhin@mail.ru

*Изложены результаты исследований влияния разных по природе суперпластификаторов на реологические свойства водных суспензий клинкерных мономинералов. Показано, что пластифицирующая активность добавок определяется природой мономинерала, его удельной поверхностью, и природой гидрофильных групп добавки, а для комплексных добавок также соотношением индивидуальных компонентов. Оптимальные дозировки добавок для мономинеральных суспензий клинкерных минералов изменяются в ряду  $C_2S$ ,  $C_3S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ , что позволяет прогнозировать влияние добавок на реологические свойства систем с цементом различного минерального состава. Полученные данные согласуются с результатами исследований влияния добавок на цементы разного минерального состава, что позволяет судить о влиянии добавок на системы с другими цементами, экономически и технологически обоснованно производить выбор и расход добавок в зависимости от вида цемента и его минерального состава.*

**Ключевые слова:** суперпластификаторы, комплексные добавки, бетонная смесь, коллоидно-химические свойства, пластифицирующая активность, реологические свойства, клинкерные минералы, мономинеральные суспензии, цементы различного минерального состава, механизм действия.

**Введение.** В настоящее время первостепенная роль в строительстве и жилищно-коммунальном хозяйстве принадлежит применению современных отечественных материалов и технологий. Особенно это актуально на сегодняшний день, 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. Кроме того, 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 [1-2].

Для выполнения вышеизложенных требований в настоящее время в технологии бетона используется широкий спектр различных химиче-

ских добавок, в первую очередь, суперпластификаторов (СП) и комплексных добавок на их основе [3-5].

Механизм действия добавок на свойства бетонных смесей и бетонов зависит от целого ряда факторов. В связи с тем, что добавки работают на уровне системы «цемент-вода», то определяющую роль в эффективности их действия играет минеральный и вещественный состав применяемого цемента. В этой связи, цель данной работы заключалась в определении влияния различных по природе СП на реологические свойства суспензий клинкерных мономинералов. Это позволит для конкретного вида цемента с заданным минеральным и вещественным составом сделать экономически и технологически правильный выбор вида и количества добавки.

**Методология.** В работе были проведены исследования коллоидно-химических свойств модифицированных мономинеральных суспензий клинкерных минералов, содержащихся в разном количестве в различных видах цементов и существенно влияющих на механизм действия химических добавок.

Исследование подвижности модифицированных цементных суспензий производили с помощью мини-конуса, в соответствии с методикой НИИЖБ Госстроя [6], 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 [7].

Изучение механизма действия добавок проводили по результатам выполнения стандартных исследований коллоидно-химических свойств модифицированных минеральных суспензий.

Исследования реологических параметров суспензий проводили с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2». Концентрацию СП<sub>(см)</sub> 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  $\tau_0$  и пластическую вязкость  $\eta_{пл}$ .

Для нахождения электрокинетических свойств поверхности использовали метод потенциала течения с учетом поверхностной проводимости, позволяющей определять  $\xi$ -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 превращения в модельных системах и клинкерных минералах при гидратации и твердении.

**Основная часть.** Для прогнозирования влияния добавок на реологические свойства цементов различного минералогического состава было

исследовано влияние добавок на реологию водных суспензий клинкерных минералов. Результаты исследований, представленные на рис. 1-4, позволяют внести вклад в изучение механизма действия СП. Как видно из рисунков, характер влияния добавок на реологию суспензий  $C_3S$  и  $C_2S$  аналогичен влиянию добавок на цементное тесто. Предельное напряжение сдвига при увеличении дозировки добавок резко уменьшается и при оптимальных дозировках становится практически равным нулю. Для суспензии  $C_3S$  пластифицирующая активность суперпластификаторов увеличивается в ряду С-3, комплексная добавка, СБ-3; для суспензии  $C_2S$  в ряду С-3, СБ-3, комплексная добавка. Следует отметить, что оптимальные дозировки для  $C_3S$  близки к таковым для цементного теста, в то время как для  $C_2S$  оптимальные дозировки в 5-6 раз меньше. Это связано, как отмечалось разными авторами [8], с меньшей адсорбционной способностью  $C_2S$ , а также, с более низкой, удельной поверхностью  $C_2S$ . Пластическая вязкость суспензий  $C_3S$  и  $C_2S$  уменьшается незначительно и мало зависит от вида добавки.

В связи с быстрым схватыванием суспензий из  $C_4AF$  и  $C_3A$  влияние дозировки добавок на их подвижность изучали на микроконусе. Ранее на примере цементных суспензий было показано, что дозировка, при которой предельное напряжение сдвига становится равным, нулю, соответствует дозировке, при которой расплыв конуса достигает максимального значения. Как видно из табл. 1, для алюминатных фаз оптимальные дозировки добавок значительно выше, чем для силикатных фаз  $C_3S$  и  $C_2S$ . Это связывается рядом авторов [9] со значительным увеличением удельной поверхности за счет пептизации и образования высокодисперсных гидроалюминатов. Следует отметить, что для С-3 наблюдается более значительное увеличение оптимальной дозировки для алюминатных фаз по сравнению с суспензиями  $C_3S$  и  $C_2S$ , чем для СБ-3 и комплексной добавки (табл. 1).

Таблица 1

### Оптимальные дозировки добавок для суспензий на клинкерных минералах

Вид добавок	Оптимальные дозировки добавок, % от массы минерала			
	$C_3S$	$C_2S$	$C_4AF$	$C_3A$
СБ-3	0,18	0,03	0,6	0,8
С-3	0,2	0,05	1,0	1,0
СБ-3+С-3	0,15	0,025	0,6	0,8

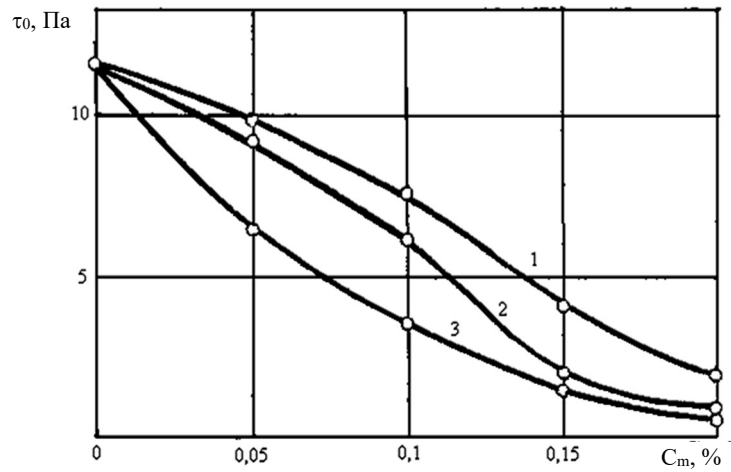


Рис. 1. Зависимость предельного напряжения сдвига суспензий  $C_3S$  при  $VT=0,48$  от дозировки добавок:  
 1 – C-3; 2 – CB-3; 3 – C-3+CB-3

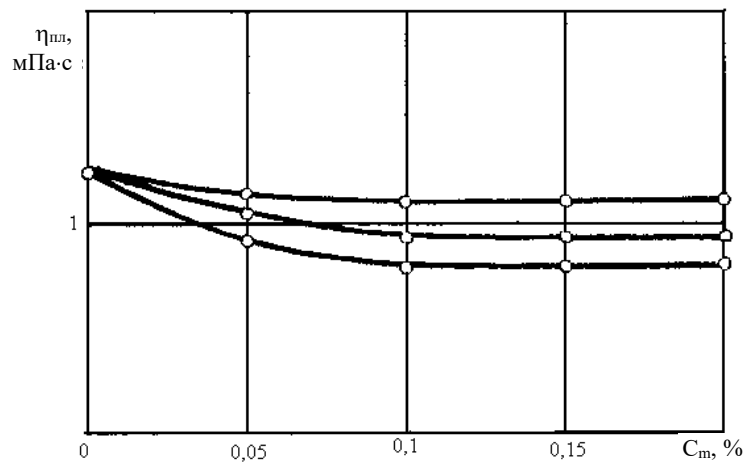


Рис. 2. Зависимость пластической вязкости суспензии  $C_3S$  при  $VT=0,48$  от дозировки добавок:  
 1 – C-3; 2 – CB-3; 3 – C-3+CB-3

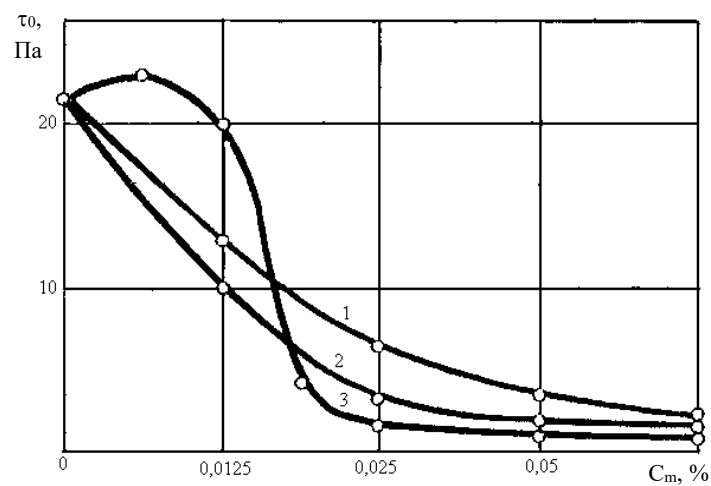


Рис. 3. Зависимость предельного напряжения сдвига суспензий  $C_3S$  при  $VT=0,25$  от дозировки добавок:  
 1 – C-3; 2 – CB-3; 3 – C-3+CB-3

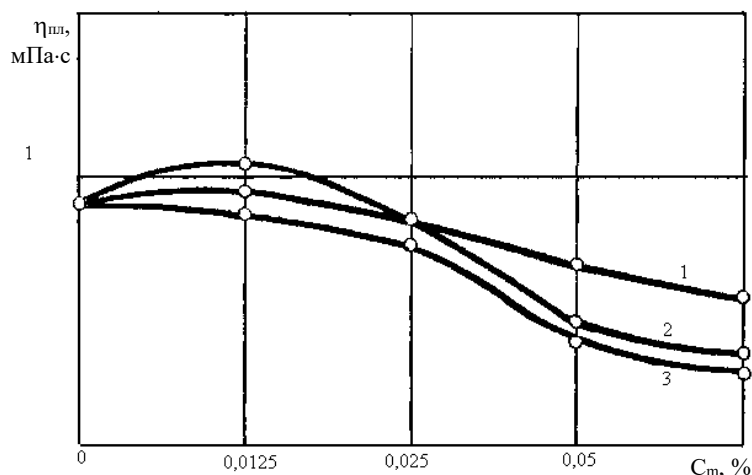


Рис. 4. Зависимость пластической вязкости суспензии  $C_3S$  при  $ВТ=0,25$  от дозировки добавок: 1 – С-3; 2 – СБ-3; 3 – С-3+СБ-3

Это связано, возможно, не только с адсорбцией С-3 на поверхности гидроалюминатов, но и с взаимодействием С-3 с ионами, находящимися в растворе с образованием малорастворимых соединений. Сведения о таких взаимодействиях имеются в работе [9].

Изучением влияния добавок СП на цементные суспензии с момента их появления и начала применения в цементных бетонах и растворах в разное время занимались многочисленные исследователи и научные школы. Тем не менее, единой общепринятой теории механизма их действия в настоящее время не существует. Сначала основная роль в механизме пластификации отводилась адсорбционно-сольватному фактору. Затем, по мнению многих исследователей, определяющим стали считать электростатический фактор [10, 11, 12].

Экспериментальные исследования [13] показывают, что механизм пластифицирующего действия добавок обусловлен только совместным действием адсорбционно-сольватного и электростатического факторов. Анализ результатов проведенных исследований показывает, что энергия молекулярного притяжения преодолевается только совместным действием энергии электростатического отталкивания и энергии структурного взаимодействия. Это подтверждается экспериментальными данными [14]. Молекулы добавок адсорбируются на поверхности частиц, образуя мономолекулярный слой. Адсорбция добавок на поверхности частиц обеспечивается дисперсионными силами взаимодействия между системой ароматических колец добавки и поверхностью частиц. При этом, поскольку добавки являются анионоактивными веществами, заряд поверхности частиц становится более отрицательным, что приводит к увеличению сил отталкивания части-

цами. Этому же способствует формирование гидратных слоев вокруг частиц вследствие наличия гидрофильных групп в молекулах добавки. В результате силы отталкивания начинают преобладать над молекулярными силами притяжения, что приводит к снижению энергии коагуляционного контакта до величин, сравнимых с энергией теплового движения. При этом наблюдается переход к полной агрегативной устойчивости системы, пептизации агрегатов до первичных частиц, изменению реологического характера течения суспензии с бингамовского (предел текучести больше нуля) на ньютоновский (предел текучести равен нулю). Эффективность добавок во многом определяется природой гидрофильных групп, при этом наиболее эффективными являются гидроксильные группы. Как показали наши исследования, при адсорбции добавок нельзя пренебрегать взаимодействием «адсорбат-адсорбат» на поверхности дисперсной фазы. Учет этого явления и правильный подбор индивидуальных компонентов позволяет получать комплексные добавки, обладающие ярко выраженным эффектом синергизма.

Таким образом, исследования по влиянию добавок на реологию суспензий клинкерных минералов показали, что пластифицирующая активность добавок определяется природой минерала и его удельной поверхностью, природой гидрофильных групп добавки, а для комплексных добавок также соотношением индивидуальных компонентов. Полученные данные согласуются с результатами влияния добавок на цементы разного минералогического состава, позволяют прогнозировать результаты для других цементов и внести вклад в изучение механизма действия СП.

*\*Статья подготовлена в рамках Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.*

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Косухин М.М., Косухин А.М. Теоретические и методологические основы создания поли-функциональных модификаторов монолитных бетонов для проведения реконструкционных работ // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород, 2017. №1. С. 23–32.
2. Косухин М.М., Комарова Н.Д., Косухин А.М., Комарова К.С. К вопросу о разработке полифункциональных модификаторов монолитных бетонов для проведения реконструкционных работ объектов жилищно-коммунального комплекса // БСТ: Бюллетень строительной техники. Изд-во «БСТ». М: ISSN: 0007-7690, 2017. №5. С. 37–44.
3. Kosukhin M.M., Shapovalov N.A., Kosukhin A.M., Sharapov O.N. The effect of superplasticizer hydrophilic group nature on its plasticizing activity // International Journal of Pharmacy & Technology. Sep. 2016. Volume 8. Issue 3. P. 15271–15286. ISSN: 0975-766X.
4. 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.
5. Kosukhin M.M. Shapovalov N.A. Kosukhin A.M. Colloid-Chemical Bases on Creation of Multifunctional Modifiers of Concrete Mix and Concrete // Solid State Phenomena ISSN: 1662-9779. Vol 265. Pp. 331–336 doi: 10.4028/www.scientific.net/ SSP. 265.331 © 2017 Trans Tech Publications, Switzerland.
6. Рекомендации по физико-химическому контролю состава и качества суперпластификатора С-3. М.: НИИЖБ. 1984.
7. Методические рекомендации по оценке эффективности добавок. М.: НИИЖБ, 1979. 24 с.
8. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. М.: Стройиздат, 1990. 400 с.
9. 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.
10. Рой Д., Даймон М., Асага К. Влияние добавок на электрокинетические явления при гидратации  $C_3S$ ,  $C_3A$  и цемента // Матер. VII Международ. конгресс по химии цемента. Париж. 1980. М.: ВНИИЭСМ. № 790. 1980. С.15.
11. Costa U., Bassila A. Interaction between superplasticizers and calcium albuminate hydrates // I. of the Amer. Cer. Soc. 1982. №62. P. 203–207.
12. Daimon M., Roi D. Rheological properties cement mixes. II. zeto-potential 'and preliminary viscosity studies // Cement and Conerete Res. 1979. №1. P. 103–109.
13. Косухин М.М. Регулирование свойств бетонных смесей и бетонов комплексными добавками с разными гидрофильными группами: дисс.... канд. техн. наук. Воронеж. 1995. 173 с.
14. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: «Химия», 1971. 192 с.

*Информация об авторах*

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

E-mail: mkosuhin@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.  
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Косухин Андрей Михайлович**, аспирант кафедры строительства и городского хозяйства.

E-mail: andrey.shik@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.  
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Богачева Марина Александровна**, магистрант кафедры строительства и городского хозяйства.

E-mail: ermolau@yandex.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.  
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Шаповалов Николай Афанасьевич**, доктор технических наук, профессор

E-mail: mkosuhin@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.  
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

---

*Поступила в июне 2017 г.*

© Косухин М.М., Косухин А.М., Богачева М.А., Шаповалов Н.А., 2017

---

**Kosukhin M.M., Kosukhin A.M., Bogacheva M.A., Shapovalov N.A.**  
**THE STUDY OF VARIOUS SUPERPLASTICIZERS' INFLUENCE ON THE RHEOLOGY  
OF CLINKER MINERALS WATER SUSPENSIONS**

*The findings of the research of various superplasticizers' influence on rheological properties of clinker monominerals water suspensions are presented. It has been demonstrated that the admixtures' plasticizing activity is determined by the nature of the monomineral, its specific surface and the nature of the admixture's hydrophilic groups, as well as by the components ratio for complex admixtures. The optimal dosages of admixtures for monomineral suspensions of clinker minerals change in the row C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF, which allows predicting the influence of admixtures on rheological properties of systems containing cements of various mineral compositions. The received data correlate with the research findings of admixtures' influence on cements of various mineral compositions, which allows evaluating the influence of the admixtures on the systems with different cements, and economically and technologically substantiate the selection and consumption of admixtures depending on the type of cement and its mineral composition.*

**Keywords.** *superplasticizers, complex admixtures, concrete mixes, colloid-chemical properties, plasticizing activity, rheological properties, clinker minerals, monomineral suspensions, cements of various mineral composition.*

---

Information about the authors

**Kosukhin Mihail Mihailovich**, Ph.D., Professor.

E-mail: mkosuhin@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Kosukhin Andrey Mihailovich**, postgraduate.

E-mail: andrey.shik@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Bogacheva Marina Alexandrovna**, student.

E-mail: ermolau@yandex.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

**Shapovalov Nikolai Afanasievich**, DSc., Professor.

E-mail: mkosuhin@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

---

*Received in June 2017*

© Kosukhin M.M., Kosukhin A.M., Bogacheva M.A., Shapovalov N.A., 2017