

Шаповалов Н.А., д-р техн. наук, проф.,  
Полуэктова В.А., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

## НАНОМОДИФИКАТОР ДЛЯ ЦЕМЕНТНЫХ СМЕСЕЙ И БЕТОНА\*

val.po@bk.ru

Оптимизация свойств бетонных композитов решена путем управления процессами их структурообразования на микро- и наноуровнях за счет высокоактивного наномодификатора на основе флороглюцинфурфурильных олигомеров (СБ-ФФ). Его действие рассмотрено как регулирование процесса формирования структуры материала снизу вверх (от наноуровня к макроструктуре бетонной смеси). Наномодифицирование поверхности цементных частиц позволило получить бетонные смеси с высокой удобоукладываемостью и сохраняемостью достигнутого уровня реологических характеристик во времени. Доказано, что СБ-ФФ, адсорбируясь на поверхности микрочастиц минеральных дисперсий, пептизирует дисперсную фазу, при этом увеличивается доля наночастиц, что приводит к повышению прочности цементного камня и бетона.

**Ключевые слова:** наномодификатор, реологические свойства, агрегативная устойчивость, удобоукладываемость, прочность бетона.

В строительной индустрии бетон на ближайшую перспективу остается одним из основных строительных материалов и его годовое мировое производство уже достигло объема в два миллиарда кубометров. От бетонных смесей, используемых в современном строительстве, требуется высокая удобоукладываемость, сохраняемость достигнутого уровня реологических характеристик во времени и возможность повышения прочности бетона. Одним из решений данных задач может быть оптимизация свойств бетонных композитов путем управления процессами их структурообразования на микро- и наноуровнях за счет высокоактивных наномодификаторов.

Рассматривая бетон в качестве композита, сформированного из крупного и мелкого заполнителя, цементного камня, воды и воздушных пор, можно сформулировать основную задачу наномодифицирования как регулирование процесса формирования структуры материала снизу вверх (от наноуровня к макроструктуре бетонной смеси), а также управление кинетикой всего спектра химических реакций, сопровождающих процесс твердения.

В БГТУ им. В.Г. Шухова есть положительный опыт получения наномодификатора на основе флороглюцинфурфурильных олигомеров (СБ-ФФ) [1], применение которого позволяет управлять кинетикой взаимодействия цемента с водой затворения и добиваться максимальных положительных эффектов на стадиях:

- регулирования реологических свойств и агрегативной устойчивости суспензий;
- коллоидации, обеспечивая требуемую сохраняемость подвижности во времени;
- кристаллизации, усиливая гетерофазные границы контактных зон и, таким образом, повышая прочность бетона.

Определение реологических характеристик цементных суспензий проводили с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2» на Белгородском ПЦ-500 ДО и Новороссийском ПЦ-500 ДО с удельной поверхностью 354 м<sup>2</sup>/кг и 376 м<sup>2</sup>/кг соответственно.

В ходе исследований определяли зависимость между величинами сдвигающего напряжения и скоростью деформации. По полученным результатам строили реологические кривые, определяли значения предельного динамического напряжения сдвига  $\tau_0$ . При введении определенных количеств модификатора СБ-ФФ наблюдалось снижение предельного динамического напряжения сдвига суспензий до значений, близких к нулю, что свидетельствует о значительном ослаблении тенденции частиц суспензии к агрегации и структурированию. Реологические свойства суспензий приближаются к свойствам ньютоновской жидкости. Исследования показали, что для Новороссийского ПЦ-500 ДО необходимо большая концентрация добавки для достижения одинакового значения  $\tau_0$  по сравнению с Белгородским ПЦ-500 ДО. Это объясняется различным минералогическим составом и величиной удельной поверхности цементов.

Кроме сложного минералогического состава 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 разработанного наномодификатора. Поэтому в качестве модельных систем были выбраны суспензии мела СаСО<sub>3</sub>, глинозема Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и кремнезема SiO<sub>2</sub>. Выбор данных объектов был обусловлен достаточной однозначностью химического и дисперсного

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

Влияние модификатора СБ-ФФ на агрегативную устойчивость выбранных минеральных суспензий оценивали методом седиментации,

который основан на изучении закономерностей оседания частиц дисперсной фазы и позволяет получить дифференциальные кривые распределения частиц по размерам. Максимум на дифференциальных кривых позволяет определить наивероятнейший радиус частиц (рис. 1).

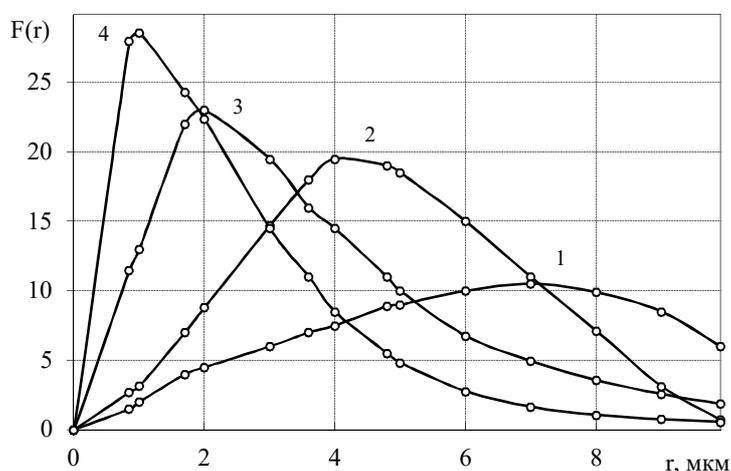


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц мела по радиусам с СБ-ФФ: 1 – без добавки; 2 – 0,05%; 3 – 0,1%; 4 – 0,15%

По данным электронной микроскопии [2], средний размер первичных частиц мела равен 1...1,5 мкм. Это хорошо согласуется со значением 1 мкм, полученным для меловой суспензии с

0,15 % СБ-ФФ. Изменение наивероятнейшего радиуса различных минеральных частиц в зависимости от концентрации модификатора показано на рис. 2.

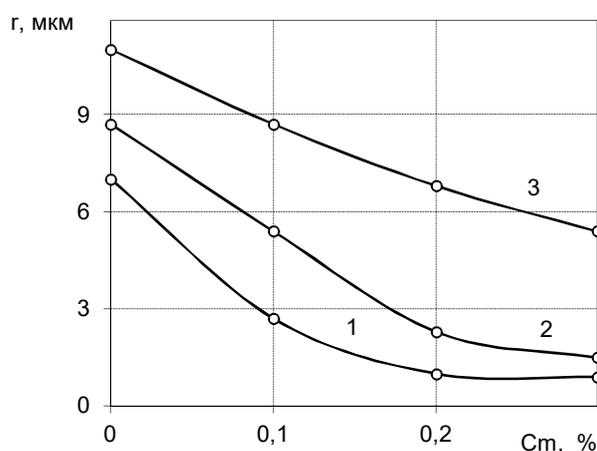


Рис. 2. Влияние СБ-ФФ на относительный размер агрегатов 1 – мела; 2 – глинозема; 3 – кремнезема

Из рисунка видно, что при введении СБ-ФФ в количестве ~ 0,3 % от массы дисперсной фазы в суспензии мела и глинозема уменьшается среднечисленный радиус частиц с 6...9 до 1 мкм, что свидетельствует о пептизирующем действии СБ-ФФ на микроуровне и повышении агрегативной устойчивости данных суспензий.

Кривые, полученные в результате седиментационного анализа суспензий, достаточно хо-

рошо коррелируют с реологическими кривыми тех же суспензий [3].

При введении наномодификатора СБ-ФФ в водные минеральные суспензии происходит адсорбция олигомеров на поверхности дисперсных частиц. Изотермы адсорбции оксифенол-фурфурольных олигомеров на меле, кремнеземе и глиноземе имеют типичный характер мономолекулярной адсорбции [4]. При малых равновесных концентрациях наблюдается почти полное

извлечение адсорбата из раствора, при дальнейшем увеличении концентрации модификатора кривая выходит на насыщение и адсорбция достигает своего максимального значения. Исходя из этого, были сделаны расчеты некоторых параметров адсорбции. Так посадочная площадка для СБ-ФФ на меле равна  $2,5 \text{ нм}^2$ , на глиноземе  $1,19 \text{ нм}^2$ , на кремнеземе  $0,97 \text{ нм}^2$ . Толщина адсорбционного слоя на меле равна  $0,67 \text{ нм}$ , на глиноземе  $1,45 \text{ нм}$ , а на кремнеземе  $1,77 \text{ нм}$ . На меле насыщение монослоя наступает при концентрациях олигомеров в растворе  $1,5 \text{ кг/м}^3$ .

Сравнивая результаты реологических, седиментационных и адсорбционных исследований, можно сказать, что наибольшее изменение наивероятнейшего радиуса частиц наблюдается при степени заполнения адсорбционного слоя, при которой наблюдается переход суспензии от тиксотропного к ньютоновскому характеру течения по данным реологии [5].

Влияние наномодификатора СБ-ФФ на подвижность цементных паст изучали на смесях с одинаковой начальной подвижностью и с постоянным значением водоцементного отношения (В/Ц). Прочность цементного камня на сжатие определяли в соответствии с ГОСТ 310.4-81 через 7 и 28 суток нормального твердения. Исследования показали, что наномодификатор на основе оксифенолфурфуrolных олигомеров при концентрациях  $0,1...0,25 \%$  от массы цемента

улучшает прочностные характеристики цементного камня при постоянном (В/Ц). При сокращении воды затворения наблюдается значительный прирост прочности цементного камня как после 7 суток, так и после 28 суток твердения в нормальных условиях. Максимальный прирост прочности достигается при большем процентном содержании добавки, чем для цементного камня, полученного при постоянном значении В/Ц, что обусловлено большей долей наночастиц в твердой фазе и большей тенденцией к структурообразованию.

Данные РФА показывают, что СБ-ФФ при содержании в цементной смеси в количестве  $\approx 0,1 \%$  значительно повышает интенсивность гидратации клинкерных минералов, при дальнейшем увеличении добавки интенсивность пика  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на рентгенограмме постепенно снижается, и при содержании около  $0,4 \%$  СБ-ФФ достигает значения контрольного образца [6].

Полученные результаты на цементных суспензиях были применены при производстве бетонных смесей и бетонов. Изучено исследовано влияние СБ-ФФ на подвижность бетонных смесей с одинаковой начальной подвижностью и с постоянным значением В/Ц. Влияние наномодификатора оценивали в соответствии с ГОСТ 10181.1-2000 и ГОСТ 10180-90. Результаты испытаний представлены на рис.3.

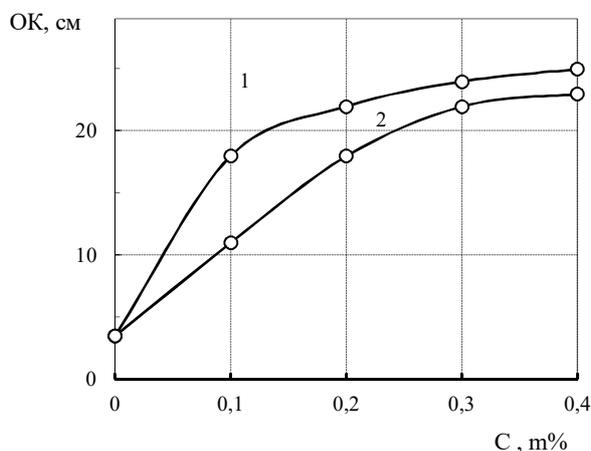


Рис. 3. Влияние концентрации наномодификатора СБ-ФФ на подвижность бетонных смесей на основе Белгородского ПЦ-500 ДО (1) и Новороссийского ПЦ-500 (1)

Исследования показали, что для получения подвижных бетонных смесей с осадкой конуса  $20 \text{ см}$  необходимо  $0,17...0,25 \%$  СБ-ФФ от массы цемента. Таким образом, полученный наномодификатор СБ-ФФ по ГОСТу 24211-2008 может быть отнесен к классу суперпластификаторов.

Важным технологическим свойством бетонных смесей является длительность сохранения подвижности, достигнутой за счет применения добавки. Зависимость подвижности бетонных смесей от времени при одинаковой начальной подвижности, равной  $20 \text{ см}$ , показана на рис. 4.

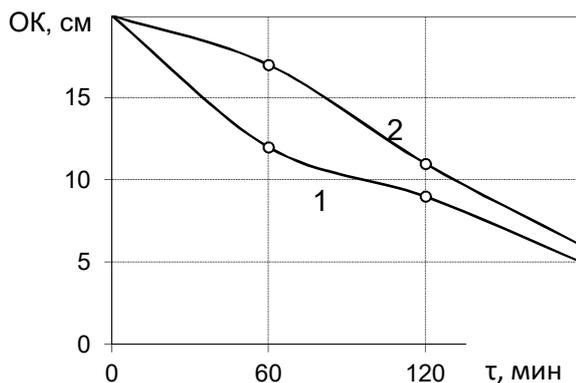


Рис. 4. Влияние СБ-ФФ на сохранность бетонной смеси: 1 – без добавки; 2 – СБ-ФФ

Для испытаний применяли бетонную смесь на Белгородском ПЦ 500 Д0 с оптимальной дозировкой наномодификатора, начальную подвижность бетонной смеси без добавки довели до 20 см увеличением воды затворения. Как видно из рис. 4, бетонная смесь с добавкой СБ-ФФ замедляет потерю подвижности бетонной смеси в течение 2-х часов. Изменение кинетики потери подвижности бетонной смеси с добавкой объясняется изменением гидратации и структурообразования в начальный период при введении СБ-ФФ.

Требования к суперпластификаторам таковы, что, значительно улучшая реологические свойства бетонной смеси, они при этом не должны вызывать снижения прочностных характеристик бетона более чем на 5 %, а при по-

лучении бетонов из равноподвижных смесей прочность бетонов должна значительно возрастать. Было исследовано влияние СБ-ФФ на прочность бетонов после 28 суток нормального твердения, полученных из бетонных смесей с постоянным водоцементным отношением ( $V/C = 0,490$ ) и из бетонных смесей равной подвижности ( $OK = 4$  см), но сниженным значением  $V/C$ . Применялись бетонные смеси с содержанием основных компонентов: цемент –  $469 \text{ кг/м}^3$ ; песок –  $440 \text{ кг/м}^3$ ; щебень –  $1418 \text{ кг/м}^3$ .

Исследования показали, что при введении СБ-ФФ в бетонную смесь в количестве 0,15...0,20 % наблюдается увеличение прочности бетона. Результаты исследований представлены на рис. 5.

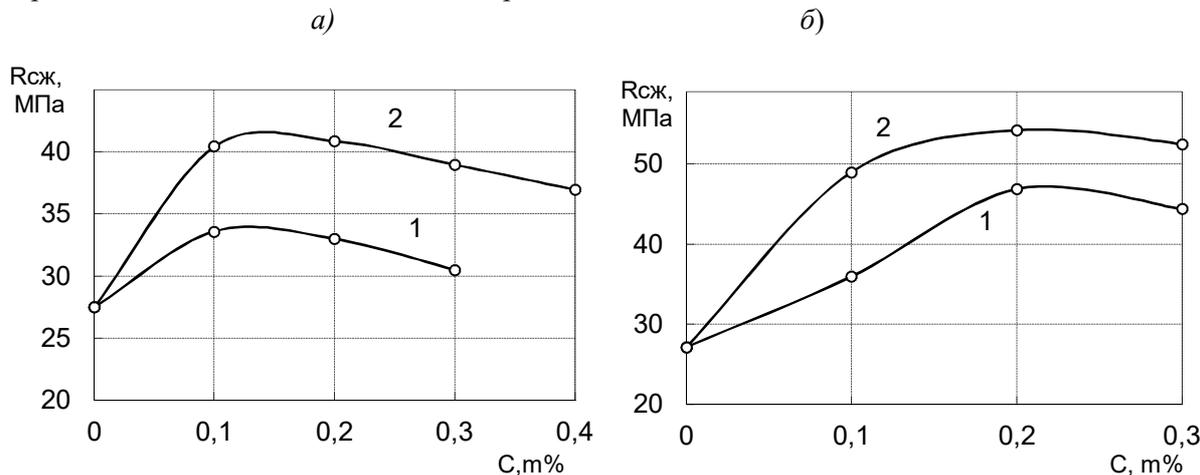


Рис. 5. Влияние концентрации СБ-ФФ на прочность бетонов, полученных из бетонных смесей в при постоянном В/Ц (а) и равной подвижности (б) на основе: 1 – Белгородского ПЦ-500 Д0; 2 – Новороссийского ПЦ 500 Д0

При введении полученной суперпластифицирующей добавки в бетонные смеси, полученные на основе разных видов цемента, прочность бетонов увеличивается, что особенно заметно при концентрации равной 0,1 %. Повышение прочности бетонов с добавкой можно объяснить пептизирующим действием наномодификатора,

в результате чего увеличивается доля наночастиц, а как следствие и поверхность гидратирующихся цементных частиц и образуется более плотная, мелкокристаллическая структура цементного камня.

Результаты экспериментов позволили выявить, что максимальный прирост прочности

бетон достигается при концентрациях СБ-ФФ, несколько меньших тех, при которых имеет место максимальная осадка конуса бетонной смеси. Наибольший прирост прочности наблюдается при концентрациях СБ-ФФ, дающих осадку конуса ~ 18...20 см.

Исследования показали, что различный минералогический состав и величина удельной поверхности цементов влияет на удобоукладываемость бетонной смеси и прочностные характеристики бетонов на их основе, так для Новороссийского ПЦ-500 Д0 необходимо большая концентрация добавки для достижения одинаковой подвижности смеси по сравнению с Белгородским ПЦ-500 Д0, либо можно получить более высокую прочность бетона на основе Новороссийского ПЦ-500 Д0 без увеличения концентрации наномодификатора.

Таким образом, суперпластификатор СБ-ФФ, обладающий высокой разжижающей способностью, адсорбируясь на поверхности микрочастиц минеральных дисперсий, пептизирует дисперсную фазу. При этом увеличивается доля наночастиц, что приводит к повышению прочности цементного камня и бетона. Следовательно, добавка на основе флороглюцинофурфуrolных олигомеров может быть использована в качестве эффективного наномодификатора при производстве строительных материалов на основе цементных и бетонных смесей.

*\*Работа выполнена в рамках научного проекта № 14-41-08015 р\_офи\_м при финансовой*

*поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области.*

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Бялятинская Л.Н. Синтез и строение суперпластификаторов на основе оксифенольных олигомеров // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 11. Ч. 6. С. 1136-1141.
2. Паус К.Ф., Евтушенко И.С. Химия и технология мела. М: Стройиздат, 1977. 138 с.
3. Слюсарь А.А., Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А. Регулирование реологических свойств цементных смесей и бетонов добавками на основе оксифенолфурфуrolных олигомеров // *Строительные материалы*. 2008. №7. С. 42-43.
4. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Бялятинская Л.Н. Адсорбция оксифенолфурфуrolных олигомеров на дисперсных материалах // *Фундаментальные исследования*. 2012. №11. Ч.6. С. 1470-1474.
5. Слюсарь А.А., Полуэктова В.А., Мухачева В. Д. Коллоидно-химические аспекты пластификации минеральных суспензий оксифенолфурфуrolными 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). Том 1. Одесса: КУПРИ-ЕНКО СВ, 2014. С. 14-19.*

**Shapovalov N.A., Poluektova V.A.**

### NANOMODIFIER FOR CEMENT MIXTURES AND CONCRETE

*The concrete composites properties have been optimized by the process management of their structure formation at micro- and nanolevels with the help of the nanomodifier based on the phloroglucinefurfural oligomers (SB-FF). Its effect has been considered as the control of the process of material structure formation from bottom to top (from the nanolevel to the macrostructure of concrete mixture). The nanomodification of the cement particles surface has allowed to get concrete mixtures of high placeability and preservation abilities of the achieved level of rheological characteristics at the time. It is proved that being absorbed on the surface of mineral dispersions particles SB-FF peptizates the dispersion phase and the share of particles is increasing. As a result the strength of cement brick and concrete is improved.*

**Key words:** *nanomodifier, rheological behavior, aggregative stability, concrete strength.*