

Новые Суперпластификаторы на основе Поликарбоксилата

Leif Holmberg, Martin Hansson, Jens Engstrand, Sika Sweden

Аннотация

Специализированные исследования и разработки привели к появлению новых типов поликарбоксилатных суперпластификаторов. Новые продукты превосходят традиционные по сокращению количества воды, сохранению обрабатываемости, усадке, не говоря об остальных параметрах. С помощью новой технологии возможно создавать полимеры для различных типов цемента, но это также означает, что каждая полимерная структура по-разному ведет себя в различных цементах.

Новые типы продуктов успешно использовались для изготовления бетона, как готовых бетонных смесей, так и сборного бетона. В рамках этих применений использование поликарбоксилатных суперпластификаторов является необходимым условием реологических свойств разжиженной самоуплотняющейся бетонной смеси.

Технология развивается дальше, сейчас существуют поликарбоксилаты в форме порошка. Это означает оптимизацию продукции, а также свойств различных типов растворов. Несомненно, требуется изменить рецептуры растворов, но эксплуатационные свойства новых продуктов стоят того.

История вопроса

В течение многих лет предпринимались различные попытки улучшения текучести цементных смесей, одни более успешные, другие менее. В 1960-е и 70-е для этой цели была разработана технология синтеза полимеров. Конденсаты формальдегида и сульфированного меламина и нафталина (SMFC и SNFC) поступили в продажу и до сих пор используются в различных случаях, в готовых к применению и сухих смесях.

К концу прошлого века были опробованы новые типы материалов для полимеризации. Это привело к созданию суперпластификаторов – полимеров на основе эфира поликарбоксилата. Эти продукты обычно обозначаются PC или PCE. Сначала PC использовались только в виде дисперсии, но в последние годы была осуществлена возможность использования продукта в сухом виде.

Действие

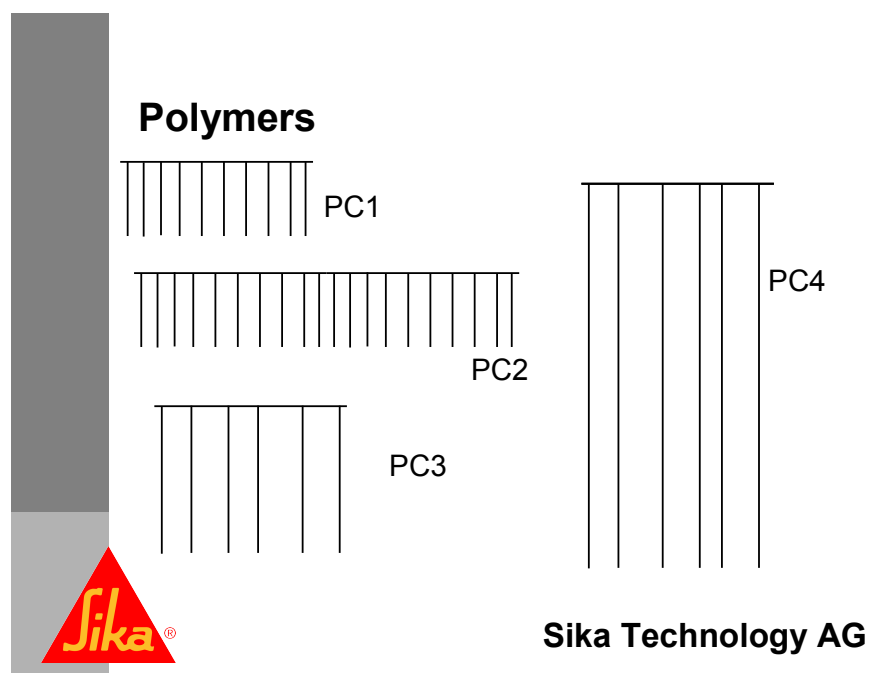
Описанные полимеры работают и действуют по-разному, что приводит к нескольким различным свойствам. В принципе, эти полимеры, вне зависимости от типа, адсорбируются в зерна цемента. Существуют различия в силе/степени этой адсорбции, но механизм, в основном, одинаков. После адсорбции на поверхности зерен полимеры на разных зернах начинают отталкиваться друг от друга – диспергировать частицы цемента. Продукты на основе SMFC и SNFC диспергируют зерна цемента с помощью электростатического отталкивания, PC используют свою объемную полимерную структуру для стерического или физического расталкивания.

В целом, стерическое отталкивание сильнее, чем электростатическое. 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.

Описанное выше действие PC, конечно, зависит также и от других параметров. Два наиболее важных – тип используемого цемента и структура полимера. Одна полимерная структура будет по-разному вести себя с двумя разными типами цемента, и две различных полимерных структуры покажут одинаковые результаты для одного и того же типа цемента. Структуры полимеров различаются по длине основной цепи, длине боковых цепей, количеству боковых цепей и ионному заряду.

Для проверки этого были синтезированы четыре различные полимерные структуры (рис 1). PC1- короткая основная цепь, короткие боковые цепи, большое количество боковых цепей и низкий ионный заряд; PC2- длинная основная цепь, короткие боковые цепи, большое количество боковых цепей и высокий ионный заряд; PC3- короткая основная цепь, средняя длина боковых цепей, малое количество боковых цепей и высокий ионный заряд, и PC4- короткая основная цепь, длинные боковые цепи, малое количество боковых цепей и низкий ионный заряд.

Рис 1 – Полимерные структуры



Эти полимеры были смешаны с тремя различными типами Портланд-цемента (рис 2). СЕМ А- обычный портланд-цемент; СЕМ В- цемент высокоалюминатный цемент и СЕМ С- низкощелочной цемент.

Рис 2 – Типы цементов и состав

Цементы		СЕМ А	СЕМ В	СЕМ С
Тип портландцемента		нормальный	high C ₃ A	низкощелочной
Фазовый состав (%)				
	C ₃ S	49.5	48.5	53.5
	C ₂ S	22.0	22.0	17.5
	C ₃ A	8.0	11.5	8.0
	C ₄ AF	9.0	6.5	10.5
	Na ₂ O-эквивалент	0.60	0.59	0.43
	Удельная поверхность (м ² /кг)	0,4	0,5	0,35


Sika

Sika Technology AG

При смешивании с водой эти цементы дают разную ионную силу (рис 3). Некоторые растворимые ионы оказывают более сильное воздействие на характеристики, чем другие.

Рис 3 – Водная фаза цементов и содержание ионов

Цементы			
Состав водной фазы через 30 минут при W/C=0.50			
Ионы (ммоль/л)	CEM A	CEM B	CEM C
SO ₄ ²⁻	111	105	80
Na ⁺	67	105	56
K ⁺	286	234	220
Ca ²⁺	24	29	27
OH ⁻	179	187	170
(rest for charge balance)			



Sika Technology AG

Материалы тестировались с помощью цилиндра растекаемости (Диаметр 50 мм и высота 51 мм), наполненного цементной пастой, w/c = 0.23, измерялся диаметр растекания. Дополнительно, измерялась адсорбция соответствующих полимеров. При тестировании были получены следующие результаты.

Влияние на растекаемость

- Цементы с низким содержанием растворимых сульфатов менее чувствительны к различиям в структуре полимера.
- Полимеры с длинной основной цепью и полимеры с высоким содержанием ионов менее чувствительны к сульфатам.

Влияние на степень растекаемости:

- Зависит от структуры полимера и типа цемента.
- Самые большие различия в поведении полимеров – для высокоглиноземистого цемента – CEM B.
- Наименьшие различия в поведении полимеров – для низкощелочного цемента – CEM C.

Адсорбция

- Адсорбируемое количество полимера увеличивается с удлинением основной цепи и увеличением ионного содержания основной цепи.
- Адсорбированное количество и отсроченную адсорбцию можно объяснить сульфатной конкуренцией.
- Отсроченная адсорбция коррелируется с уровнем растекаемости.

Применение

Новые типы суперпластификаторов все больше и больше используются для всех типов бетона. Первоначальные недостатки РС - вовлечение воздуха, замедление твердения и цена – были преодолены, преимущества - усилены. Например, самоуплотняющаяся бетонная смесь (SCC) завоевывает положение практически на всех рынках, особенно сборного бетона. SCC можно изготовить только с использованием РС. Традиционные продукты не имеют достаточной силы.

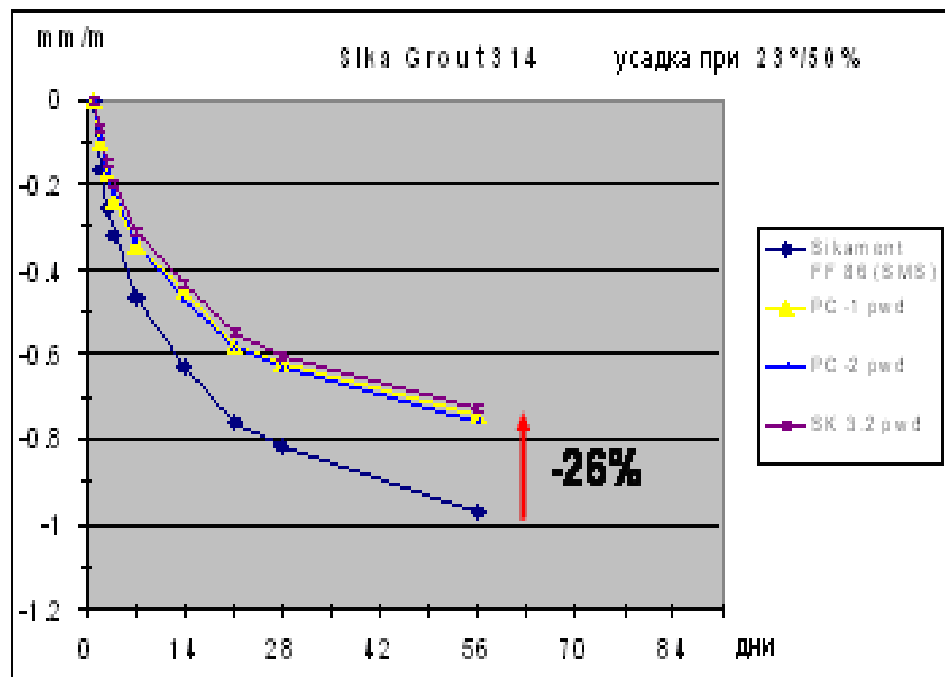
Что касается сухих готовых смесей, например, наливных полов, традиционные суперпластификаторы до сих пор занимают большую часть рынка. Это меняется, поскольку сухие суперпластификаторы на основе РС также можно распылять. Раньше такой возможности не было, но теперь технология существует. В будущем ожидается такое же развитие для сухих смесей, как и для бетона.

Использование РС в готовых сухих смесях

Переход от традиционных суперпластификаторов к РС требует изменения рецептуры хорошо работающей смеси – зачем менять? При любых переменах необходимо перечислить все за и против. В данном случае преимущества могут быть следующие:

- Оптимизация – дозировка РС составляет около одной четвертой или одной трети SMFC или SNFC.
- Усадка – из-за увеличения пористости и усиления поверхностной активности усадка в целом сокращается на 25-30% (см рис 4 ниже).
- Влияние на окружающую среду – оценка влияния на окружающую среду в пользу РС благодаря химическому составу.

Рис 4 – Усадка раствора с различными РС по сравнению с SMFC



Sika Technology AG

Здесь, так же возможны некоторые недостатки замены пластификатора, не говоря уже об изменении рецептуры:

- Воздух – поликарбоксилаты, все же вовлекают воздух, который может влиять на прочность (однако, соотношение замедлителя/ускорителя так же как пеногасителя могут исправить это в большинстве случаев).
- Хранение – при повышенных температурах и высоком уровне влажности может наблюдаться комкование поликарбоксилатного порошка.

Принимая во внимание все эти факторы и единожды исправив рецептуру, общие характеристики премикса, содержащего поликарбоксилатный пластификатор значительно превосходят традиционную смесь как по стоимости так и эксплуатационным свойствам.

Новый суперпластификатор на основе поликарбоксилата.



 **Sika Technology AG**