

УДК 666.972.16

В.С. Поляков, В.А. Падохин\*, М.В. Акулова\*\*

ФГБОУ ВПО «ИГХТУ», \*ФГБУН ИМАШ РАН, \*\*ФГБОУ ВПО «ИГАСУ»

### КОМПЛЕКСНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАТОВ, ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИАМИДА-6 И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Рассмотрены полимерные добавки в бетонные смеси и обсуждены их пластифицирующие и водоотталкивающие свойства.

**Ключевые слова:** бетонные смеси, полиамид-6, пластифицирующие добавки, продукты деструкции полиамида-6, полиакрилаты, низкомолекулярный полиэтилен, цементное тесто, время схватывания.

Современное строительное производство характеризуется расширением ассортимента применяемых химически добавок в бетонные, растворные и асфальтобетонные смеси.

Добавки в бетонные и другие строительные смеси представляют собой материал, отличающийся по свойствам от компонентов смеси, который добавляют в замес перед перемешиванием или во время перемешивания. Вещества, которые облегчают помол цементного клинкера в процессе производства цемента, называют присадками [1].

Добавки являются универсальными средствами управления технологическими параметрами в производстве строительных материалов и регулирования их свойств.

Общие требования и классификация добавок для бетонов регламентируются ГОСТ 24211—91.

В настоящее время все более широкое распространение получают многофункциональные добавки.

Например, существуют пластифицирующе-ускоряющие добавки, которые в первый период затворения бетонной смеси и последующего виброуплотнения в форме действуют как пластификаторы, а затем — как ускорители твердения бетонной смеси [2]. Другие добавки, кроме пластифицирующего, оказывают антикоррозионное воздействие на стальную арматуру в бетонной матрице железобетонного изделия. В качестве таких добавок используют композиции полимеров, олигомеров в смеси с другими органическими и неорганическими веществами природного и синтетического происхождения [2, 3].

Среди многообразия комплексных добавок для бетонных смесей следует особо выделить добавки, которые обладают комбинированным пластифицирующим и гидрофобизирующим действием [4].

Гидрофобизирующие добавки в процессе перемешивания и дальнейшего твердения смеси сорбируются на стенках капилляров и пор бетонной матрицы с образованием моно- или полимолекулярного слоя гидрофобизатора, неполярная часть молекул которого создает эффект несмачиваемости [1].

Многие химические добавки, кроме водоотталкивающего действия, способствуют увеличению воздухововлечения или газообразования в процессе перемешивания бетонной смеси. При этом происходит повышение степени ее подвижности и связности за счет равномерного распределения в смеси пузырьков воздуха или газа [1, 4].

Авторы [1] подразделяют химические добавки в бетоны на 4 класса:

- 1) электролиты, изменяющие растворимость вяжущих веществ;
- 2) добавки, реагирующие с вяжущими с образованием труднорастворимых или малодиссоциирующих веществ;

- 3) добавки, являющиеся самостоятельными центрами кристаллизации;
- 4) органические поверхностно-активные вещества гидрофобизирующего или гидрофилизующего действия.

Авторы [4] отмечают, что основным признаком гидрофобизирующих добавок является резко выраженная асимметрия строения их молекул, а именно отношение длины гидрофобной и гидрофильной частей молекулы. Т.е. наличие в структуре гидрофобного поверхностно-активного вещества короткого гидрофильного звена обеспечивает дифильность молекул вещества. В свою очередь, гидрофилизующие добавки (ССБ, СДБ) проявляют свойства, характерные для гидрофобизирующих, но в меньшей степени. Например, добавка ССБ увеличивает воздухоовлечение, но по сравнению с омыленной абиетиновой смолой (СНВ) или полигидросилоксановой жидкостью 136-41 не может быть отнесена к воздухоовлекающим добавкам, так как указанный признак не является для этой добавки определяющим [4].

Целью настоящего исследования была разработка полимерных добавок на основе водных дисперсий (мет)акриловых полимеров — полиметакрилатов (ПМА), полиакрилатов (ПА), продуктов термической деструкции полиамида-6 в среде растительных масел и низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ). Продолжительность деструкции полиамида-6 составляла 8...10 ч при температуре 245...275 °С. Полученную смесь низкомолекулярных полиамидов (НМПА) со средней молекулярной массой 3400...8600 использовали в качестве самостоятельной и в составе комплексной добавки для бетонной смеси В22,5(М300). Выбор исследуемых полимеров обусловлен их доступностью, так как они производятся на отечественных химических предприятиях, например, низкомолекулярный полиэтилен является побочным продуктом многотоннажного производства синтеза полиэтилена высокого давления. Возможно использование в составе добавок не только низкомолекулярных полиамидов, но также концентрированных олигомеров  $\epsilon$ -капролактама (КОК), получаемых в процессе синтеза полиамида-6. Таким образом, в определенной степени решается задача утилизации побочных химических веществ крупных химических производств и уменьшается себестоимость исходного сырья для получения эффективных добавок в бетоны. Указанные вещества нетоксичны, не выделяют вредных испарений в процессе приготовления бетонных смесей и последующем пропаривании и сушке заформованных бетонных и железобетонных изделий.

Образцы полимерных добавок 1—5 вводили в количестве 0,53...0,55 % (масс.) от массы цемента при приготовлении цементной пасты (теста) для определения сроков схватывания и изменения прочностных свойств образцов бетона. В бетонную смесь В22,5 вводили исследуемые добавки в концентрации 0,5...2,5 % для определения их влияния на водопоглощение бетона. Результаты испытаний показаны на рис. 1 и приведены в табл.

Зависимость прочности образцов-кубов 100x100x100 мм, изготовленных из бетона В22,5 на основе цемента ЦЕМ I 42,5 ГОСТ 31108—2003 производства ОАО «Мордовцемент» от концентрации введенных добавок, показана на рис. 2. Состав бетонной смеси включал цемент, песок, щебень, воду и добавки, при их концентрации 0,2...2,0 % от массы цемента. Водоцементное отношение исходного эталонного образца без добавок составляло 0,31.

Состав экспериментальных добавок: 1 — ПМА, глицерин (1:0,2); 2 — смесь полиметилакрилатов (ПМА) и полиакрилатов (ПА) в виде 60 %-ной водной дисперсии; 3 — водорастворимые продукты термической деструкции полиамида-6 (далее НМПА); 4 — НМПА, НМПЭ(1:1); 5 — смесь ПМА и ПА (60 %-ной водн. дисп.) с НМПА и НМПЭ (1:1:0,5).

Определение водопоглощения образцов кубов бетона В22,5 с добавками 2, 4, 5 проводили согласно ГОСТ 12730.0.

Зависимость прочности при сжатии образцов бетона от количества вводимых полимерных добавок приведена на рис. 2. Испытания проводили согласно ГОСТ 10180.

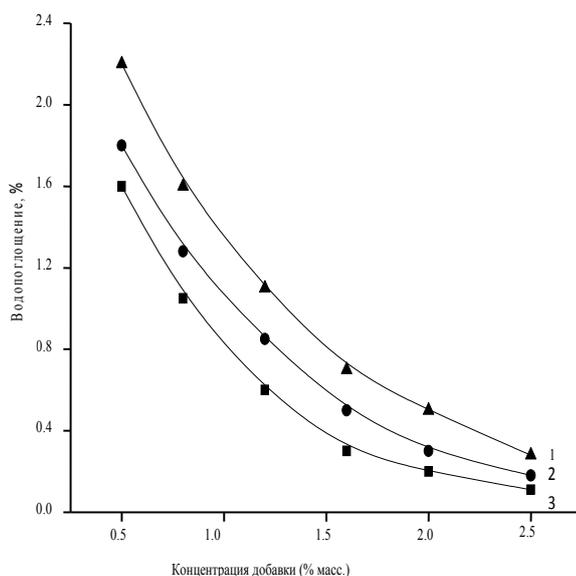


Рис. 1. Зависимость водопоглощения бетона В22,5 от концентрации добавок

Влияние добавок на сроки схватывания цементного теста, изменение водоцементного отношения, прочности и водопоглощения бетона В22,5 показаны в табл. 1.

Максимальные прочностные свойства бетона В22,5 достигаются при введении в бетонную смесь добавок в количестве 0,5...0,7 % (масс.) от массы цемента (рис. 2, табл.). Дальнейшее увеличение концентрации добавок до 2,0 % снижает прочность образцов кубов бетона по сравнению с их максимальными значениями на 10,83 % (2), 9,9 % (3), 9,46 % (4), 7,8 % (5).

Это объясняется некоторым уменьшением плотности бетонной матрицы за счет увеличения суммарного объема полимерных слоев добавок, сорбированных на твердых частицах компонентов бетонной смеси [3]. Так, плотность образцов бетона В22,5 нормального твердения на 28 сут составила, кг/м<sup>3</sup>: эталон без добавок — 2408; с полимерной добавкой при концентрации 0,53...0,56 % (масс.): обр. 2 — 2398; обр. 3 — 2402; обр. 4 — 2412; обр. 5 — 2406.

Влияние полимерных добавок на сроки схватывания цементной пасты, изменение водопоглощения и прочности на сжатие образцов бетона В22,5

| Наименование добавки | Нормальная плотность цементной пасты, % ГОСТ 310.3 | Количество добавки, % (масс.) | Водоцементное отношение В/Ц | Срок схватывания, ч/мин ГОСТ 310.3 |           | Прочность на сжатие, кгс/см <sup>2</sup> , ГОСТ 10180 | Водопоглощение, %, ГОСТ 12730.0 |
|----------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------|---------------------------------|
|                      |                                                    |                               |                             | начало                             | окончание |                                                       |                                 |
| Без добавок          | 27,5                                               | —                             | 0,31                        | 2:55                               | 4:10      | 330                                                   | 2,1                             |
| Добавка 1            | 26,5                                               | 0,55                          | 0,29                        | 4:20                               | 5:55      | 332                                                   | 0,82                            |
| Добавка 2            | 26,2                                               | 0,56                          | 0,27                        | 4:40                               | 6:10      | 360                                                   | 0,28                            |
| Добавка 3            | 26,7                                               | 0,54                          | 0,28                        | 4:05                               | 5:25      | 404                                                   | 0,20                            |
| Добавка 4            | 26,4                                               | 0,54                          | 0,26                        | 4:55                               | 6:30      | 412                                                   | 0,08                            |
| Добавка 5            | 25,9                                               | 0,53                          | 0,25                        | 5:15                               | 7:20      | 420                                                   | 0,011                           |

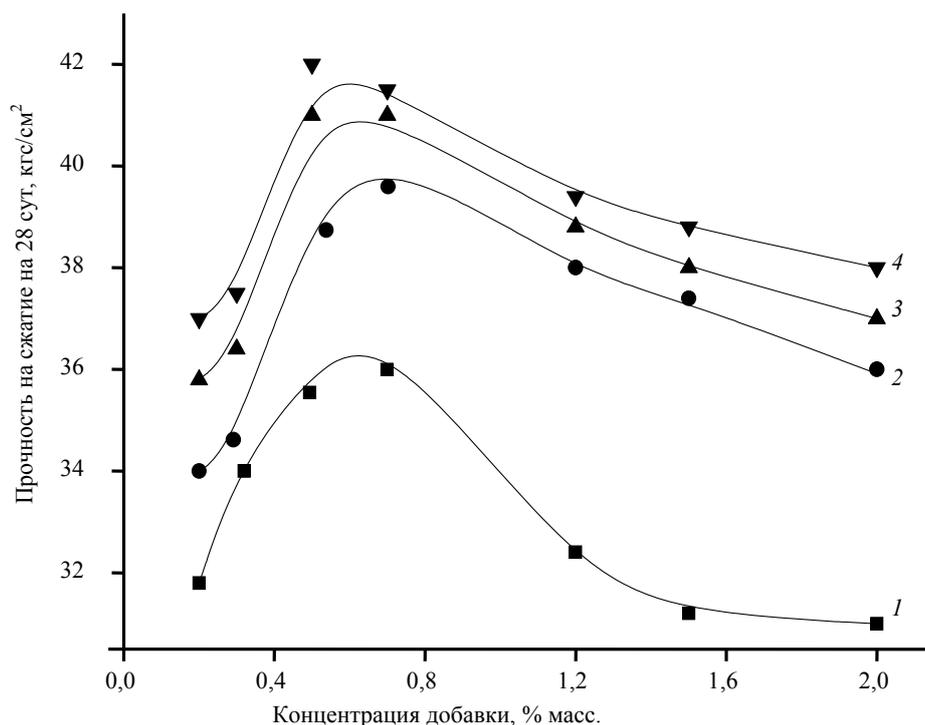


Рис. 2. Влияние концентрации полимерных добавок на прочностные свойства бетона В 22,5 с добавками: 1 — доб. 2; 2 — доб. 3; 3 — доб. 4; 4 — доб. 5

На изменение прочности образцов влияют, на наш взгляд, следующие факторы:

1) предложенные полимерные добавки (в качестве поверхностно-активного вещества) способствуют улучшению процесса диспергирования бетонной смеси и формированию структуры бетонной матрицы с замкнутыми порами [1, 2];

2) добавки 1—5 понижают отношение В/Ц, что повышает прочность и водонепроницаемость образцов бетона на 28 сут [2];

3) увеличение концентрации добавок до 2 % несколько снижает прочность образцов при сжатии на 28 сут по сравнению с максимальными значениями при концентрации добавок в интервале 0,5...0,7 %. В наибольшей степени это связано с уменьшением плотности бетона за счет увеличения вовлекаемого в смесь воздуха. При этом, водопоглощение уменьшается (см. рис. 1). Это объясняется тем, что вовлекаемый в цементное тесто воздух образует в цементном камне сферические замкнутые поры, которые разъединяют капилляры, препятствуя перемещению по ним воды [1, 3].

Использование водорастворимых продуктов термической деструкции полиамида-6 (добавка 3) увеличивает срок начала схватывания цементного теста от 175 мин (без добавок) до 245 мин, а окончание срока схватывания соответственно с 250 до 325 мин. Это позволяет при оптимальной подвижности бетонной смеси качественно формировать изделия сложной геометрической формы. Прочность бетона на сжатие на 28 сут с добавкой 3 увеличивается по сравнению с образцом без добавок на 22,42 %, а водопоглощение уменьшается в 4 раза. Большие объемы производства капролактама и полиамида-6 обеспечивают достаточные сырьевые ресурсы для крупнотоннажного производства пластифицирующих, гидрофобизирующих, антикоррозионных добавок на основе полиамидов, олигомеров ε-капролактама и продуктов их химической модификации.

Их использование в качестве добавок в бетонные, асфальтобетонные, резинобитумные, эпоксидно-битумные смеси является перспективным с учетом роста объе-

мов промышленного, гражданского, дорожного строительства в настоящее время и в ближайшей перспективе.

Комплексные полимерные добавки на основе смеси полиакрилатов, низкомолекулярных полиамида (НМПА) и полиэтилена (НМПЭ) способствуют увеличению гелеобразных волокнистых и тонкоигльчатых гидросиликатов кальция среди гидратных продуктов [2, 4], вследствие чего повышаются дисперсность структуры цементного камня, его однородность, прочность и водонепроницаемость [2, 3].

За счет регулирования состава полимерных добавок возможно целенаправленно изменять их свойства — от гидрофильных до гидрофобных, что позволяет интенсифицировать их смачивающее, воздухоовлекающее или водоотталкивающее действие в бетонных смесях [1].

Таким образом, на основании полученных в ходе исследований данных о влиянии разработанных полимерных добавок на свойства бетона В22,5, можно сделать выводы:

1) разработанные полимерные добавки 1, 2, 3, 4, 5 являются пластифицирующими добавками, которые замедляют твердение бетонных смесей и снижают водоцементное отношение на 6,5 % (1) — 19,4 % (5);

2) добавки 1, 2, 3, 4, 5 в количестве 0,5...0,7 % (масс.) увеличивают прочность образцов бетона В22,5 на 28 сут (табл.) в условиях воздушно-сухого твердения по сравнению с эталоном на 0,6 % (1), 9,1 % (2), 22,4 % (3), 24,8 % (4), 28,2 % (5);

3) полимерные добавки увеличивают водонепроницаемость бетона В22,5 по сравнению с эталоном в 2,56 (1), 7,5 (2), 26,2 (4), 191...195 раз (5);

4) оптимальной, с нашей точки зрения, комплексной добавкой, увеличивающей сроки схватывания цементного теста, водонепроницаемость и прочность бетона на сжатие, является композиция из смеси полиакрилатов и полиметакрилатов (ПА и ПМА), продуктов термической деструкции полиамида-6 (НМПА) и низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) в соотношении 1:1:0,5 (масс.).

#### Библиографический список

1. *Рибиндер П.А.* Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М. : Наука, 1978. 368 с.
2. *Баженев Ю.М.* Технология бетона. М. : Стройиздат, 1987. 415 с.
3. *Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж.* Наука о бетоне. Физико-химическое бетоноведение / пер. с англ. Т.И. Розенберг, Ю.Б. Ратиновой ; под ред. В.Б. Ратинова. М. : Стройиздат, 1986. 278 с.
4. *Ратинов В.Б., Иванов Ф.М.* Химия в строительстве. М. : Стройиздат, 1977.

Поступила в редакцию в марте 2012 г.

Об авторах: **Поляков Вячеслав Сергеевич** — заведующий научно-производственной лабораторией «Полимер», **ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»)**, 153000, г. Иваново, пр. Энгельса, д. 7, [polyakov.viacheslav@yandex.ru](mailto:polyakov.viacheslav@yandex.ru);

**Падохин Валерий Алексеевич** — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, **Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук (ФГБУН ИМАШ им. А.А. Благонравова РАН)**, 101990, г. Москва, Малый Харитоньевский пер., д. 4, [var@isc-gas.ru](mailto:var@isc-gas.ru);

**Акулова Марина Владимировна** — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой производства строительных материалов, **ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный архитектурно-строительный университет» (ФГБОУ ВПО «ИГАСУ»)**, 153037, г. Иваново, ул. 8 Марта, д. 20, [m\\_akulova@mail.ru](mailto:m_akulova@mail.ru).

Для цитирования: *Поляков В.С., Падохин В.А., Акулова М.В.* Комплексные полимерные добавки для бетонных смесей на основе полиакрилатов, продуктов термической деструкции полиамида-6 и низкомолекулярного полиэтилена // Вестник МГСУ. 2012. № 4. С. 150—155.

V.S. Polyakov, V.A. Padokhin, M.V. Akulova

**COMPOSITE POLYMERIC ADDITIVES DESIGNATED FOR CONCRETE MIXES BASED ON POLYACRYLATES, PRODUCTS OF THERMAL DECOMPOSITION OF POLYAMIDE-6 AND LOW-MOLECULAR POLYETHYLENE**

The goal of the present research is to develop polymeric additives based on aqueous dispersions of (meth)acrylic polymers, including polymethacrylates, polyacrylates, products of thermal decomposition of polyamide-6 in the vegetable oil media, and low-molecular polyethylene. Decomposition of polyamide-6 took 8...10 hours at the temperature of 245...275 °C. The mixture of low-molecular polyamides, the average molecular weight of which reached 3400...8600, was used both independently and as a constituent of a composite additive designated for Concrete Mix B 22,5 (M300). The choice of polymers is based on their availability, as they are produced by local manufacturers of chemicals. For example, low-molecular polyethylene is the by-product of high-capacity synthesis of high-pressure polyethylene. Besides low-molecular polyamides, additives may represent concentrated oligomers of ε-caprolactam generated in the course of synthesis of polyamide-6. Therefore, the problem of disposal of by-products generated by major producers of chemicals is resolved to some extent, while the cost of the feed stock required for the manufacturing of effective additives designated for concretes goes down. The above substances are non-toxic, they do not emit any hazardous fumes in the course of the concrete mixture preparation, further evaporation and dehydration of molded concrete and reinforced concrete products.

Therefore, the following conclusions can be made on the basis of the research of the influence of polymeric additives onto the properties of Concrete B 22,5:

1) polymeric additives 1, 2, 3, 4, 5 represent plasticizing additives that decelerate the hardening of concrete mixtures and reduce the water-cement ratio by 6.5 % (Additive 1) — 19.4 % (Additive 5);

2) Additives 1, 2, 3, 4, 5 added into the mixture in the amount of 0.5...0.7 % (weight share) improve the strength of Concrete B 22,5 samples, if tested on the 28<sup>th</sup> day of hardening (see Table 1) in the dry-hardening mode, if compared to the benchmark sample, by 0.6% (Additive 1), by 9.1% (Additive 2), by 22.4% (Additive 3), by 24.8% (Additive 4), and by 28.2% (Additive 5);

3) polymeric additives improve the water resistance of Concrete B 22,5 by 2.56 times (Additive 1), by 7.5 times (Additive 2), by 26,2 times (Additive 4), by 191...195 times (Additive 5), if compared to the benchmark sample;

4) the optimal composite additive that increases the time period of stiffening of the cement grout, improves the water resistance and the compressive strength of concrete, represents the composition of polyacrylates and polymethacrylates, products of thermal decomposition of polyamide-6 and low-molecular polyethylene in the weight ratio of 1:1:0.5.

**Key words:** concrete mixtures, plastifying additives, products of decomposition of polyamide-6, polyacrylates, low-molecular polyethylene, cement grout, stiffening time.

**References**

1. Rebinder P.A. Selected works. *Poverkhnostnyye yavleniya v dispersnykh sistemakh. Kol-loidnaya khimiya* [Surface Effects in Disperse Systems. Colloid Chemistry]. Moscow, Nauka Publ., 1978, 368 p.
2. Bazhenov Yu.M. *Tekhnologiya betona* [Technology of Concrete]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1987, 415 p.
3. Ramachandran V., Feldman R., Boduen G. *Nauka o betone. Fiziko-khimicheskoe betonovedenie* [Science of Concrete. Physical and Chemical Studies of Concrete]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1986, 278 p.
4. Ratinov V.B., Ivanov F.M. *Khimiya v stroitel'stve* [Chemistry in Construction]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1977, 380 p.

About the authors: **Polyakov Vyacheslav Sergeevich** — Director, "Polymer" Research and Production Laboratory, **Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT)**, 7 Prospekt Engelsa, Ivanovo, 153000, Russian Federation; polyakov.viacheslav@yandex.ru;

**Padokhin Valeriy Alekseevich** — Doctor of Technical Sciences, Professor, Principal Researcher, **Institute of Machine Science named after A.A. Blagonravov of the Russian Academy of Sciences (IMASH RAN)**, 4 Malyy Khariton'evskiy per., Moscow, 101990, Russian Federation; vap@isc-ras.ru;

**Akulova Marina Vladimirovna** — Doctor of Technical Sciences, Professor, Chair, Department of Construction Materials, **Ivanovo State University of Architecture and Civil Engineering (ISUACE)**, 20 8<sup>th</sup> March St., Ivanovo, 153037, Russian Federation; m\_akulova@mail.ru.

For citation: Polyakov V.S., Padokhin V.A., Akulova M.V. *Kompleksnyye polimernye dobavki dlya betonnykh smesey na osnove poliakrilatov, produktov termicheskoy destruktzii poliamida-6 i nizkomolekulyarnogo polietilena* [Composite Polymeric Additives Designated for Concrete Mixes based on Polyacrylates, Products of Thermal Decomposition of Polyamide-6 and Low-Molecular Polyethylene]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2012, no. 4, pp. 149—154.