

УДК 691.332

Мухаметрахимов Р.Х. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: muhametrahimov@mail.ru

Галаутдинов А.Р. – ассистент

E-mail: galautdinov89@mail.ru

Лукманова Л.В. – студент

E-mail: lilya0503199@gmail.com

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

**Влияния пластифицирующих добавок
на основные свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего
на основе низкомарочного и техногенного сырья**

Аннотация

В работе приведены исследования влияния пластифицирующих добавок на реологические и физико-механические свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего на основе низкомарочного гипсового и техногенного сырья. Показано, что введение исследуемых пластифицирующих добавок позволяет улучшить эксплуатационные свойства изделий на основе гипсоцементно-пуццолановых вяжущих, что выражается в повышении пределов прочности при изгибе и сжатии, а также в увеличении водостойкости изделий. Данные результаты достигаются благодаря формированию более плотной и однородной структуры образцов на основе модифицированного гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.

Ключевые слова: пластифицирующие добавки, гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, техногенные активные минеральные добавки, прочность, водостойкость.

В настоящее время на отечественном строительном рынке представлен широкий спектр пластифицирующих добавок (ПД). Это различные по составу и свойствам гиперпластификаторы (ГП) и суперпластификаторы (СП) таких фирм, как «Bast®», «Glenium®», «Melflux®», «Sika ViscoCrete®» и др. Однако эффективность применения этих ПД заявлена производителями в основном для композиций на цементной основе. Известно, что щелочность среды оказывает значительное влияние на работу ПД в вяжущем. В связи с этим в композициях на основе гипсовых и смешанных вяжущих не всегда достигается желаемый результат. Для замедления схватывания гипсовых систем используются органические кислоты, введение которых приводит к снижению конечной прочности изделий и добавки, замедляющие схватывание гипса [1], которые требуют исследования совместной работы с ПД. В работе [2, 3] показаны особенности взаимодействия гиперпластификаторов с органическими кислотами, применяемыми для замедления схватывания гипсовых систем, а также влияние стерического эффекта и значения дзетта-потенциала гиперпластификаторов в системах на комплексном вяжущем на их пределы прочности при сжатии и изгибе. Весьма интересны в этом отношении исследования ПД, обладающих эффектом замедления кинетики начального структурообразования вяжущих, но не влияющих на кинетику твердения и прочность изделий на их основе [4]. Поэтому актуальной является задача, направленная на изучение работы современных ПД в гипсоцементно-пуццолановых композициях. Это позволит расширить область применения гипсового вяжущего, например, при производстве эффективных гипсовых материалов для устройства межкомнатных перегородок [5] или гипсоволокнистых листов для отделки зданий и сооружений [6].

Цель настоящих исследований состоит в установлении влияния различных ПД на нормальную густоту и сроки схватывания цементного вяжущего (ЦВ), гипсового вяжущего (ГВ) и гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ), а также изучение их влияния на пределы прочности ГЦПВ на основе низкомарочного и техногенного сырья.

Для приготовления композиционного вяжущего использовали низкомарочное гипсовое вяжущее марки Г6 БП производства ООО «Аракчинский гипс» по ГОСТ 125-79, портландцемент Белгородского цементного завода ПЦ500 Д0, в качестве активной

минеральной добавки (АМД), использовали ферросилиций с гидравлической активностью 1450 мг/г, выбранный из широкого спектра природных и техногенных АМД с учетом предыдущих исследований [7], выполненных по методике [8]. Ферросилиций относится к техногенным АМД и представляет собой промышленный отход металлургической промышленности, размолотый до $S_{уд}=391 \text{ м}^2/\text{кг}$. Химический состав, %: Si – 63,7; Al – 2,5; C – 0,1; S – 0,02; P – 0,05; Mn – 0,4; Cr – 0,4. Соотношение компонентов в вяжущем – гипс: портландцемент: АМД – 76:20:4 мас. ч.

В качестве ПД использовали:

– суперпластификатор «БЕСТ-СПл», производства ООО «Инновационные Технологии». Суперпластификатор первой группы по ГОСТ 24211 – водный раствор солей органических кислот в жидком виде без содержания хлора. Коричневая жидкость, плотность при 20°C – 1,1-1,3 г/см³, массовая доля вещества – 30-40 %;

– суперпластификатор «БЕСТ-ТБ», производства ООО «Инновационные Технологии». Суперпластификатор первой группы, сополимер на основе эфиров карбоновых кислот с добавлением фосфатного компонента. Темно-коричневая жидкость с плотностью при 20°C – 1,24 г/см³, массовая доля вещества – 20-30 %;

– пластификатор первой группы на основе карбоксилатов с ускоряющим и самоуплотняющим действием «Одолит-К» произведенный по ТУ 5745-01-96326574-08. Полупрозрачная вязкая жидкость в водном растворе без содержания хлора, производства ООО «Сервис-Групп», плотность – 1,06 г/см³, pH при 20°C – 6,9;

– гиперпластификатор «Coatex Ethacryl™ HF» представляет собой бесцветную вязко-текучую жидкость полиэфира поликарбоксилата в водном растворе солей натрия производства компании «Arkema Coatex» (Франция), плотностью 1,06 г/см³, pH при 20°C – 3,7;

– гиперпластификатор «Coatex Ethacryl™ HF» + УНТ представляет собой бесцветную вязко-текучую жидкость полиэфира поликарбоксилата в водном растворе солей натрия с диспергированными УНТ в количестве 0,15 % производства компании «Arkema Coatex» (Франция), плотностью 1,06 г/см³, pH при 20°C – 3,7;

– водный раствор поликарбоксилатного эфира «Glenium® Ace 430» производства ООО «BASF Строительные системы». Коричневая жидкость, плотность – 1,04 г/см³, pH при 20°C – 5,5, содержание хлоридов – ≤ 0,01 %, максимальное содержание щелочей – < 0,6 % (Na₂O – эквивалент);

– водный раствор поликарбоксилатного эфира «Glenium® Sky 591» производства ООО «BASF Строительные системы». Коричневая жидкость, плотность – 1,07 г/см³, pH при 20°C – 6, максимальное содержание хлоридов – < 0,1 %, максимальное содержание щелочей – < 1,5 % (Na₂O – эквивалент). Содержит компоненты, обеспечивающие вовлечение нормированного количества воздуха ($V_{вв}=3-6 \%$).

На первом этапе изучали влияние исследуемых пластифицирующих добавок на реологические свойства ГВ, ЦВ и ГЦПВ. Для сопоставления результатов все исследования выполнены по методике ГОСТ 23789-79. Результаты испытаний приведены на рис. 1-5.

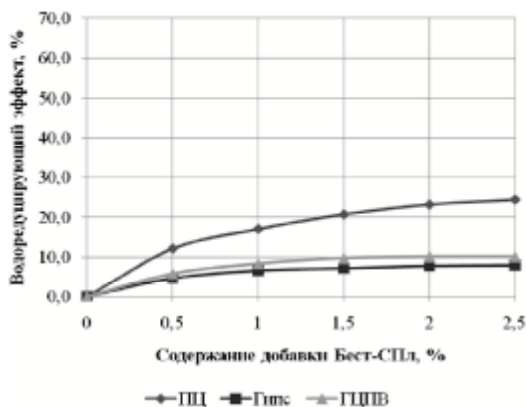


Рис. 1. Зависимость водоредуцирующего эффекта от содержания СП «БЕСТ-СПл»

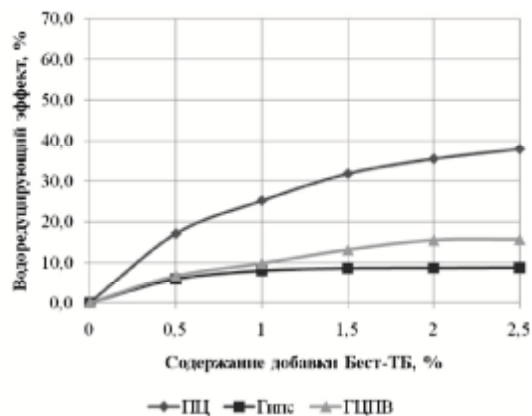


Рис. 2. Зависимость водоредуцирующего эффекта от содержания СП «БЕСТ-ТБ»

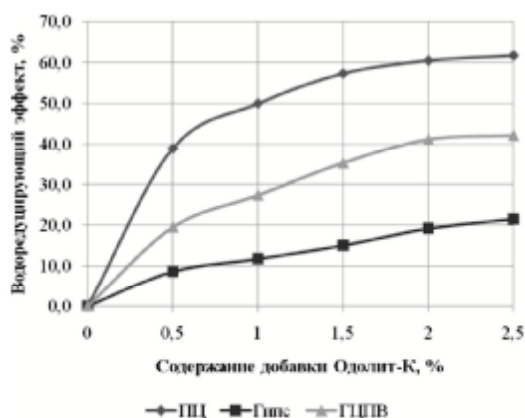


Рис. 3. Зависимость водоредуцирующего эффекта от содержания ПД «Одолит-К»

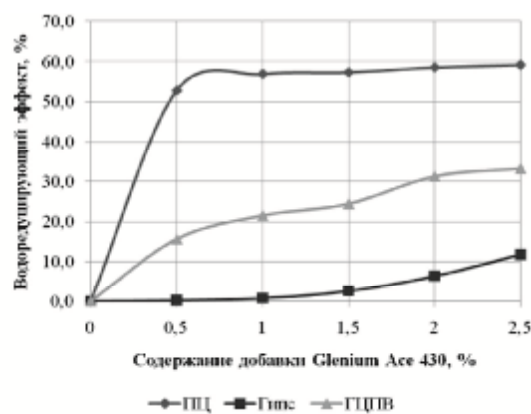


Рис. 4. Зависимость водоредуцирующего эффекта от содержания ПД «Glenium® Ace 430»

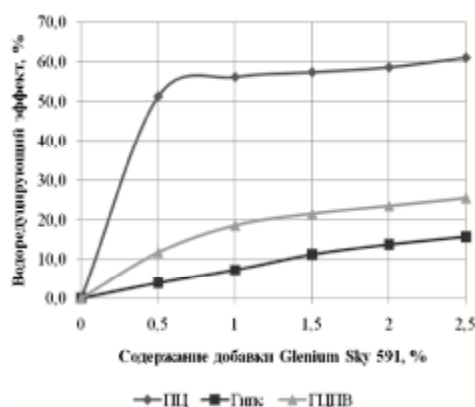


Рис. 5. Зависимость водоредуцирующего эффекта от содержания ПД «Glenium® Sky 591»

Как видно на рис. 1-5, водоредуцирующий эффект существенно зависит от вида вяжущего, ПД и ее содержания. Наилучший водоредуцирующий эффект в цементном вяжущем показывают ПД «Одолит-К» – 61,7 %, «Glenium Sky 591» – 61 %, «Glenium Ace 430» – 59,1 %; в гипсовом: ПД «Одолит-К» – 21,6 %, «Glenium Sky 591» – 15,7 %; в гипсоцементном: ПД «Одолит-К» – 45,1 %, «Glenium Ace 430» – 33,3 %. При близких показателях водоредуцирующего эффекта исследуемых ПД в цементном вяжущем, введение их в гипсовое и гипсоцементное вяжущее не всегда приводит к значительному снижению количества воды затворения, что вероятно связано с различным составом и механизмом действия ПД.

Испытания образцов гипсоцементно-пуццоланового камня на основе низкомарочного гипсового и техногенного сырья с ПД проводили на стандартных образцах-балочках размерами 4х4х16 см, из формовочной смеси нормальной густоты по методике, описанной в ГОСТ 23789-79. Результаты испытаний приведены в таблице.

Как видно из таблицы, исследуемые ПД оказывают различное влияние на процессы структурообразования ГЦПВ, что выражается в изменении сроков схватывания и показателей прочности.

ПД «Одолит-К», «Glenium® Ace 430» и ПД «Glenium® Sky 591» в количестве 0,5 % и 1 % от массы вяжущего незначительно ускоряют сроки начала и конца схватывания на 1-2 мин. и 1-5 мин. соответственно. С увеличением дозировки ПД «Glenium® Sky 591», «Coatex Ethacryl» и «Coatex Ethacryl+УНТ» замедляют начало и конец схватывания на 4,5-5 мин.

Наибольшим эффектом замедления кинетики начального структурообразования обладает добавка «Бест-ТБ». В зависимости от содержания (0,5-2,5 %) начало схватывания замедляется на 27-254 мин., конец схватывания на 26,5-269 мин. Однако введение данного СП приводит лишь к незначительному росту пределов прочности при изгибе и сжатии, а с увеличением дозировки к их снижению по сравнению с составом без добавок.

Таблица

**Влияние пластифицирующих добавок
на сроки схватывания и физико-механические характеристики ГЦПВ**

Вид ГП	Содержание ГП, % от массы вяжущего	Сроки схватывания, мин		R _{изг} , МПа	R _{сж} , МПа	K _p
		Начало	Конец			
-	-	5	9	6	18,5	0,43
Бест-СПл	0,5	11	14	6,41	13,01	0,44
	1	20	22,5	6,18	12,5	0,53
	1,5	29	33	5,98	11,82	0,44
Бест-ТБ	0,5	32	35,5	6,11	18,53	0,58
	1	110	121	6,31	20,28	0,54
	1,5	196	220	6,67	15,59	0,51
	2	242	260	4,73	13,92	0,49
	2,5	259	278	4,1	11,86	0,47
Одолит-К	0,5	4	6	6,55	23,91	0,55
	1	4	6,5	6,89	25,07	0,57
	1,5	4	6,5	7,21	26,34	0,6
	2	5	7	7,87	22,36	0,58
	2,5	5	9	7,41	22,33	0,58
Glenium Ace 430	0,5	3	5,5	8,32	24,6	0,45
	1	3	4	8,89	28,96	0,46
	1,5	3	4	9,91	31,43	0,48
Glenium Sky 591	0,5	4	6	6,86	23,33	0,42
	1	5	8	7,38	24,45	0,46
	1,5	10	13	7,5	29,54	0,53
Coatex Ethacryl	0,5	8,5	10	6,74	22,76	0,49
	1	9	11	7,24	24,72	0,56
	1,5	9	11	7,38	20,96	0,6
Coatex Ethacryl+УНТ	0,5	8	10	8,87	25,68	0,55
	1	8	9	7,35	23,31	0,47
	1,5	9,5	11	7,01	21,07	0,46

Снижение количества воды затворения приводит к увеличению пределов прочности при изгибе и сжатии, а также коэффициента размягчения (K_p). Так в зависимости от дозировки ГП «Glenium® Ace 430» увеличивает показатели прочности при сжатии на 33-69,9 %; ГП «Glenium® Sky 591» – на 26,1-59,7 %; ГП «Одолит-К» – на 29,2-42,4 %; ГП «Coatex Ethacryl+УНТ» – на 13,9-38,8 %; ГП «Coatex Ethacryl» – на 13,3-23 %.

Исследуемые ГП также оказывают существенное влияние на относительный предел прочности при изгибе образцов ГЦПВ, однако в меньшей степени, чем при сжатии. Так в зависимости от дозировки ГП «Glenium® Ace 430» увеличивает показатели прочности при изгибе на 38,7-65,2 %; ГП «Одолит-К» – на 9,2-31,2 %; ГП «Glenium® Sky 591» – на 14,3-25 %; ГП «Coatex Ethacryl+УНТ» – на 16,8-47,8 %; ГП «Coatex Ethacryl» – на 12,3-23,0 %.

Показатели водостойкости образцов ГЦПВ при введении различных ГП в их состав также повышаются. Наиболее эффективными с этой точки зрения являются следующие добавки (в порядке убывания): ГП «Одолит-К», ГП «Coatex Ethacryl», СП «Бест-ТБ», ГП «Coatex Ethacryl», «Glenium Sky 591», ГП «Glenium Ace 430», СП «Бест-СПл».

По результатам выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Изучено влияние ПД на реологические свойства ГВ, ЦВ и ГЦПВ. Установлено, что при близких высоких показателях водоредуцирующего эффекта исследуемых ПД в ЦВ, введение их в ГВ и ГЦПВ не всегда приводит к значительному снижению количества воды затворения. Наиболее эффективным является ГП «Одолит-К», введение которого позволяет значительно снизить водопотребность всех типов исследуемых вяжущих. Так при введении ГП «Одолит-К» в цементное вяжущее водоредуцирующий эффект повышается на 61,7 %; в гипсовое вяжущее – на 21,6 %; в ГЦПВ – на 45,1 %.

2. Изучено влияние ПД на физико-механические свойства ГЦПВ на основе низкомарочного гипсового и техногенного сырья. Установлено, что наиболее эффективными из числа исследуемых ПД являются ГП «Glenium® Ace 430», «Одолит-К» и «Coatex Ethacryl+УНТ». Так в зависимости от дозировки ГП «Glenium® Ace 430»

увеличивает показатели прочности при сжатии на 33-69,9 %, при изгибе – на 38,7-65,2 %; ГП «Одолит-К»: при сжатии – на 29,2-42,4 %, при изгибе – на 9,2-31,2 %; ГП «Coatex Ethacryl+УНТ»: при сжатии – на 13,9-38,8 %, при изгибе – на 16,8-47,8 %.

3. Установлено, что ПД «Бест-ТБ» обладает эффектом замедления кинетики начального структурообразования ГВ и ГЦПВ и в зависимости от содержания (0,5-2,5 %) позволяет замедлить начало схватывания на 27,5-252,5 мин., конец схватывания на 30-273 мин. при сохранении высоких темпов набора прочности ГЦПВ.

Получены результаты положительного влияния ПД «Одолит-К», «Glenium® Ace 430», «Glenium® Sky 591», «Coatex Ethacryl», «Coatex Ethacryl+УНТ» на пределы прочности при изгибе и сжатии и водостойкость образцов ГЦПВ на основе низкомарочного гипсового и техногенного сырья, однако применение данных добавок приводит к ускорению сроков схватывания смеси, что значительно затрудняет процессы формования изделий. Вместе с тем СП «Бест-ТБ» позволяет значительно удлинить сроки схватывания изделий. Весьма интересны в этом отношении исследования направленные на разработку комплексной полифункциональной ПД, обладающих эффектом замедления кинетики начального структурообразования вяжущих, но не влияющие на кинетику твердения и прочность изделий на их основе.

Список библиографических ссылок

1. Литвиненко С.В. Применение замедлителя схватывания для гипсовых вяжущих Retardan 225P // Строительные материалы, 2012, № 7. – С. 26-27.
2. Пустовгар А.П., Бурьянов А.Ф., Василик П.Г. Особенности применения гиперпластификаторов в сухих строительных смесях // Строительные материалы, 2010, № 12. – С. 62-65.
3. Халиуллин М.И., Нуриев М.И., Рахимов Р.З., Гайфуллин А.Р. Влияние пластифицирующих добавок на свойства гипсоцементнопуццоланового вяжущего // Вестник Казанского технологического университета, 2015, Т. 18, № 6. – С. 119-122.
4. Замедляющий схватывание суперпластификатор: пат. 2262490 Рос. Федерация. № 2003134833/03; заявл. 02.12.2003; опубл. 20.10.2005. Бюл. № 29. – 6 с.
5. Бурьянов А.Ф. Эффективные гипсовые материалы для устройства межкомнатных перегородок // Строительные материалы, 2008, № 8. – С. 30-33.
6. Изотов В.С., Мухаметрахимов Р.Х., Галаутдинов А.Р. Влияние полипропиленовых волокон на основные свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // Вестник Казанского технологического университета, 2015, Т. 18, № 1. – С. 135-137.
7. Изотов В.С., Мухаметрахимов Р.Х., Галаутдинов А.Р. Исследование влияния активных минеральных добавок на реологические и физико-механические свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // Строительные материалы, 2015, № 5. – С. 20-23.
8. Ферронская А.В. Гипсовые материалы и изделия. Производство и применение. – М.: Изд-во АСВ, 2004. – 451 с.

Mukhametrakhimov R.Kh. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: muhametrahimov@mail.ru

Galautdinov A.R. – assistant

E-mail: galautdinov89@mail.ru

Lukmanova L.V. – student

E-mail: lilya0503199@gmail.com

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

The effects of plasticizers on the basic properties of the gypsum cement-pozzolan binder based on low branded gypsum and technogenic raw materials

Resume

Currently there are a lot of plasticizers, giperplasticizers and superplasticizers of different brands in the domestic market. However, the effectiveness of these supplements declared by the

manufacturer primarily for the compositions based on cement. It is known that the alkalinity of the medium has a significant effect on the operation of plasticizing additives in the binder. This makes it necessary to study the work of modern plasticizing additives in the gypsum cement-pozzolan compositions.

The studies have established a positive impact of plasticizing additives on the rheological properties of the gypsum cement-pozzolan binder based on low branded gypsum and technogenic raw materials and the physical and mechanical properties of the composite gypsum cement-pozzolan stone.

It has been shown that the introduction of plasticizers in the composite binder can improve the performance properties of products based on gypsum cement-pozzolan binders, resulting in increasing the flexural strength of 65,2 %, the compressive strength – by 69,9 % as well as increase water resistance by 39 %. These results are achieved by reducing the water demand of the mixture and the formation of a more dense and homogeneous structure of samples on the basis of gypsum cement-pozzolan binder modified researched plasticizing additives. This will greatly expand the scope of products on the basis of the modified composite binder in the manufacture of a wide range of building products.

Keywords: plasticizers, gypsum cement-pozzolan binder, technogenic active mineral additives, strength, water resistance.

Reference list

1. Litvinenko S.V. Application of retarder for gypsum binders Retardan 225P // *Stroitel'nye materialy*, 2012, № 7. – P. 26-27.
2. Pustovgar A.P., Bur'yanov A.F., Vasilik P.G. Features of the application of plasticizing additives in a dry building mixtures // *Stroitel'nye materialy*, 2010, № 12. – P. 62-65.
3. Khaliullin M.I., Nuriev M.I., Rakhimov R.Z., Gaifullin A.R. Effect of plasticizers on the properties of gypsum cement-pozzolan binder // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, № 6. – P. 119-122.
4. Retarding superplasticizer: patent 2262490 of the Russian Federation. № 2003134833/03; It is declared 02.12.2003; it is published 20.10.2005. The bulletin № 29. – 6 p.
5. Bur'yanov A.F. Effective gypsum materials for interior partitions // *Stroitel'nye materialy*, 2008, № 8. – P. 30-33.
6. Izotov V.S., Mukhametrakhimov R.Kh., Galautdinov A.R. Influence of polypropylene fiber on the basic properties of gypsum cement-pozzolan binder // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, № 1. – P. 135-137.
7. Izotov V.S., Mukhametrakhimov R.Kh., Galautdinov A.R. Investigation of the effect of active mineral admixtures on the rheological and mechanical properties of gypsum cement-pozzolan binder // *Stroitel'nye materialy*, 2015, № 5. – P. 20-23.
8. Ferronskaya A.V. Gypsum materials and products. The production and use. – M.: Publishers ASV, 2004. – 451 p.