8. Машкова Е.А., Зобов П.М., Загидуллина Л.Н., Котенев Ю.А., Андреев В.Е. Микробиологические методы повышения нефтеотдачи пластов (обзор) // В сборнике: Методы увеличения нефтеотдачи трудноизвлекаемых запасов. Проблемы и решения. Акад. наук респ. Башкортостан, Ниинефтеотдача. Уфа, 2003. с. 138-145.

9. Машкова Е.А. Подготовка студентов технического вуза к профессиональной деятельности на основе комплекса квазипроизводственных задач. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата педагогических наук. Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы. Уфа, 2011.

DOI: 10.34708/GSTOU.CONF..2021.38.94.018

УДК 691

МОДИФИКАТОРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТА

COMPOSITE MATERIALS MODIFIERS BASED ON CEMENT

^{1,2}Аларханова З.З., ³Батаев Д. К-С.

^{1,2}Alarkhanova Z.Z., ³Bataev D. K-S.

¹Кандидат химических наук, доцент, завед. лаб. «Высокомолекулярные соединения»
Комплексного научно-исследовательского института им. Х.И. Ибрагимова РАН ЧР,
г. Грозный, Россия

²Кандидат химических наук, доцент, Чеченский государственный педагогический университет,
г. Грозный, Россия

³Доктор технических наук, профессор, директор Комплексного научно-исследовательского
института им. Х.И. Ибрагимова РАН ЧР, г. Грозный, Россия

¹Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Head. lab. "High-molecular compounds" of the
Complex Research Institute named after H.I. Ibragimov Russian Academy of Sciences
Chechen Republic, Grozny, Russia

²Candidate of Science (Chemistry), Associate Professor, Chechen State Pedagogical, University,
Grozny, Russia

³Doctor of Technical Sciences, Professor, Director of the Complex Research Institute named after H.I.
Ibragimov Russian Academy of Sciences Chechen Republic, Grozny, Russia

Аннотация. В статье рассмотрено одно из основных направлений развития нанотехнологий строительных материалов. Модификация композиционных материалов на основе цемента поликарбоксилатами. Рассмотрены особенности механизма действия поликарбоксилатных суперпластификаторов на свойства бетона в сравнении с традиционными пластифицирующими добавками на основе сульфированных нафталин- и или меламинформальдегидных соединений. Представлены перспективы развития нанотехнологий в модификации материалов на основе цемента.

Abstract. The article discusses one of the main directions of development of nanoengineering of building materials. Modification of cement-based composite materials with polycarboxylates. The features of the mechanism of action of polycarboxylate superplasticizers on the properties of concrete are considered in comparison with traditional plasticizing additives based on sulfonated naphthalene- and or melamine-formaldehyde compounds. Prospects for the development of nanoengineering in the modification of cement-based materials are presented.

Ключевые слова: нанотехнологии, модификация, композиционные материалы, бетон, самоочищение, самовосстановление, пластификаторы, поликарбоксилаты, полиакрилаты.

Keywords: nanoengineering, modification, composite materials, concrete, self-cleaning, self-healing, plasticizers, polycarboxylates, polyacrylates.

Современные технологии ежедневно меняют наше видение материального мира, что бесспорно влияет на современное строительство и материалы на основе цемента. Модификация композиционных материалов на основе цемента является основным направлением развития нанотехнологий строительных материалов, так как нанотехнология имеет огромный потенциал для повышения качества композиционных материалов на основе цемента. [1, 2]. Изучение химической структуры модифицирующих добавок открывает возможность проектирования структуры химических добавок используя приемы нанотехнологии т.е. путем внедрения наночастиц или методом «прививки» молекул на частицы цемента, для усиления межфазного взаимодействия [2, 3]. Установление связи между структурой и свойствами высокомолекулярных добавок приведет к созданию бетона нового поколения, соответствующий требованиям современного общества.

Нанотехнология изучает не только структуру полученного образца, но и позволяет создавать новые композиционные материалы с функциями самоочистки, самовосстановления и т.д. [4, 5]. С уменьшением размера частиц модификатора увеличивается удельная поверхность материала, соответственно растет реакционная способность, наблюдается положительная динамика физико-механических свойств и как уже выше было сказано, материал обладает рядом новых свойств, таких как возможность самоконтролирования и самовосстановления. Например, архитектурный бетон, прежде всего, должен сохранять эстетические ценности, такие как цвет, чистота поверхности и т.д., в течение всего срока эксплуатации. Авторы указанных статей [2, 6] в своих работах предлагают решение проблемы уничтожения органических загрязнителей и последующего удаления неорганических веществ с поверхности архитектурного бетона используя фотокаталитический материал. Созданием на поверхности материала тонкой фотокаталитической пленки оксида титана (IV), способной выделять активный кислород под действием УФ-излучения, достигается эффект самоочистки, основанный на разложении органических загрязнителей, или сделать поверхность материала гидрофильной, что способствует смыванию с нее загрязнений. Решить одну из проблем бетонных конструкций – образование трещин, могут помочь полимерные материалы с высокой абсорбционной способностью, такие как полиакрилаты, способные самовосстанавливаться. Такие полимеры при попадании влаги разбухают и заполняют трещины, происходит герметизация повреждений. Планируют производство полимеров, обладающих памятью на сжатие, которые при необходимости могут принимать форму, которая им была предварительно задана.

Объединение в одну систему минерального скелета органической природы и вяжущего неорганической природы и наоборот также позволяет получать новые строительные композиционные материалы, отличающиеся более высокими показателями, в частности бетон. Исследования в этом направлении в КНИИ им. Х.И. Ибрагимова РАН ведутся давно, результаты приведены в указанных работах [7-14].

Авторы указанной статьи [15] утверждают, что разработка эффективных и качественных бетонов, не возможна без применения в технологии бетона модифицирующих добавок. Так как модифицирующие добавки для бетона представлены в очень большом количестве, предложена следующая классификация добавок, которая лежит в основе ГОСТа 24211-03 «Добавки для бетонов и строительных растворов» в зависимости от:

а) важнейшего эффекта действия:

1. Для регуляции свойств бетонных и растворных смесей (сохраняемость смесей, замедлять или ускорять схватывание и пр.)
2. Для повышения прочности, стойкости к коррозии, морозостойкость, водонепроницаемость.
3. Для придания бетонам и растворам специальных свойств: противоморозные, гидрофобные и пр.

б) механизма действия присадок:

1. Электростатический эффект (отталкивание частиц цементного клинкера от молекул присадки).
2. Стерический эффект (молекулы присадок центральной частью соединяются с молекулами цемента, а боковыми отталкиваются, усиливая пластифицирующий эффект).

А по химическому составу выделяют следующие три класса модифицирующие добавки, используемых для бетонных и растворных смесей:

- соединения на основе лигносульфонатов и их производных;
- сульфированные меламин- и нафталинформальдегидные полимеры;
- поликарбоксилатные эфиры.

На сегодняшний день, из огромного количества пластификаторов, наиболее эффективными считаются супер- и гиперпластификаторы на основе поликарбоксилатных эфиров, т.е. третий класс модифицирующих добавок, которые обеспечивают повышение не только технологических показателей бетона, но и повышение экологичности и коррозионной безопасности. Эффективность этих добавок, прежде всего, зависит от структуры полимера, густоты заряда основной цепи, а также от длины и качественного и количественного состава боковых полимерных ответвлений [16]. По сохраняемости и по значительному сокращению В/Ц отношения в бетонных смесях они в несколько раз превосходят добавки на основе лигносульфонатов и сульфированных меламин- или нафталинформальдегидных соединений, что делает их незаменимыми в современных строительных технологиях. Несмотря на то, что эти пластифицирующие добавки вводят в бетонную смесь в небольшом количестве, 0,2–1% от массы цемента, они способствуют значительному разжижению бетонной смеси и являются мощным средством изменения деформационных свойств, отмечается высокая сохраняемость бетонных смесей [17].

Механизм действия этих добавок (рис.1) основывается на электростатическом и стерическом эффектах, за счет хемосорбции молекул пластификатора на поверхности частиц цементного клинкера, что способствует диспергированию системы [18].

Рис. 1. Механизм действия модифицирующих добавок на основе поликарбоксилатных эфиров

Поликарбоксилатные эфиры обладают разветвленной структурой, в отличие от первых двух классов модифицирующих добавок, состоят из основной поликарбоксильной цепи и боковых полиэфирных ответвлений, которые и обеспечивают частицам цементного клинкера электростатическое и стерическое отталкивание. Наличие ионного заряда основной цепи способствует адсорбции поликарбоксилата на поверхности частиц цементного клинкера и формированию

электростатического эффекта, тогда как боковые ответвления молекулы создают стерическое отталкивание, что усиливает и удлиняет диспергирующее действие пластификатора (рис. 2).

Бетонные смеси с добавками первых двух классов пластификаторов (лигносульфонатов или сульфированные меламина- и нафталинформальдегидные полимеры), с увеличением продуктов гидратации на поверхности зерен цемента теряют подвижность, происходит резкое снижение диспергирующего эффекта. Что можно объяснить линейной молекулярной структурой этих добавок, которая обеспечивает только электростатический эффект.

Высокоэффективные поликарбоксилатные химические добавки активно исследуются зарубежными фирмами, поскольку имеются реальные возможности снижения В/Ц отношения (до 40%) и разжижения бетонной смеси, что значительно выше, чем у традиционных пластификаторов (полиметиленафталинсульфонатов и полиметиленаминасульфонатов) [19].

Рис. 2. Адсорбция поликарбоксилата на поверхности цементных зерен

В России на долю поликарбоксилатных суперпластификаторов приходится небольшая часть пластифицирующих добавок, хотя её применение не только не увеличивает себестоимость бетона, но и снижают её за счет экономии цемента (25%). Компанией научно-производственного предприятия «Макромер» им. В.С. Лебедева ведутся исследования [20] по изучению технологии получения и влияния структуры суперпластификаторов на свойства бетонных смесей на основе цемента. Разработан ряд пластифицирующих добавок на основе поликарбоксилата, отличающиеся друг от друга не только структурой основной цепи и плотностью заряда, но и по количеству боковых ответвлений, не уступающие по качеству зарубежным. Технология получения и состав новых пластифицирующих добавок защищены патентом РФ [21]. Новые пластифицирующие добавки созданы с учетом состава вяжущего материала, с разным соотношением электростатического и стерического фактора в макромолекуле, в зависимости от условий синтеза. Согласно предположению автора указанной работы [22] молекулы поликарбоксилатного суперпластификатора с высокой анионной плотностью заряда показывают лучшую адсорбцию и хороший диспергирующий эффект, в то время как сохранность таких систем может ухудшаться.

Таким образом, учитывая зависимость качества суперпластификаторов от их химической структуры, возможно проектирование структуры химических добавок используя приемы нанотехнологии. Например, сборка молекулы установленной структуры позволяет максимально использовать введенный суперпластификатор, что способствует снижению их дозировки и чувствительности к химическому составу цемента. А В/Ц отношение в бетонной смеси зависит от электрического заряда основной цепи и боковых ответвлений поликарбоксилатов. Следует отметить, что эффективность пластифицирующей добавки, зависит также и от характеристик сырьевых материалов и технологии производства бетона. Необходимо, например, для каждого вида цемента подбирать добавку согласно с заданными параметрами технологии получения

бетона, так как цементы разных производителей отличаются по составу и свойствам, увеличение доли песка в смеси заполнителей.

Вовк А.И. в своих работах [23, 24, 26] подчеркивает, что главным недостатком суперпластификаторов на основе поликарбоксилатов является воздухововлечение, которая усугубляется несовместимостью с добавками, которые вводятся для повышения морозостойкости бетонов, что очень важно для стран с суровым климатом [25]. Но, результаты сравнительных испытаний, проведенных в Казанском государственном архитектурно-строительном университете, образцов на основе поликарбоксилатных и традиционных суперпластификаторов выявили высокие показатели цементных и бетонных смесей на основе поликарбоксилатных добавок [27].

Исследования проведенные по изучению влияния поликарбоксилатных добавок на свойства бетонов, в основном выполнены на импортных цементах. Поэтому необходимо исследование эффективности использования поликарбоксилатного суперпластификатора на базе цемента наших производителей и установление количественной и качественной связи между структурой пластификатора и физико-механическими свойствами бетона для прогнозирования их влияния на цементные растворы.

Выше перечисленные возможности проектирования структуры химических добавок позволили прийти к целенаправленному синтезу поликарбоксилатов приспособленных к требованиям технологии и исходным материалам. Появились новые направления развития производства поликарбоксилатов, так называемые, «сшитые», «гиперразветвленные» и «привитые» химические добавки. Учитывая потребление поликарбоксилатов в настоящее время в промышленности строительных материалов (более 150 тыс. т), огромный потенциал в проектировании структуры этих продуктов и существующую сырьевую базу - это направление имеет большие перспективы. А важнейшей задачей современной химии является установление связи между структурой и свойствами высокомолекулярных модификаторов.

Список использованной литературы

1. Соболев К. Современные достижения нанотехнологии в области цемента и бетона // "Цемент и его применение". 2019. № 3.
2. Sobolev K., Ferrada-Gutiérrez M. How nanotechnology can change the concrete world: Part1//Amer. Ceram. Soc. Bull. 2005. N10. P.14–17.
3. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – A review // Construction and Building Materials. 2010. Vol. 24, N 11. P. 2060 – 2071.
4. Bhushan. Ed.B. Handbook of nanotechnology / Springer, 2004.
5. Bauer B.J., Liu D., Jackson C.L., et al. Epoxy/SiO₂ interpenetrating polymer networks // Polym. Adv. Technol. 1996. Vol. 7. P. 333–339.
6. Cassar L., Pepe C., Tognon G., Guerrini G.L., et al., White cement for architectural concrete possessing photocatalytic properties // Proc. of the 11th Intern. Congr. on the Chemistry of Cement (ICCC). Durban, South Africa. 2003.
7. Bazhenov Yu.M., Bataev D.K-S., Murtazaev S-A.U. Alarkhanova Z.Z. Goitemirov R.U. Mazhiev Kh.N. Khasbulatova Z.S. Bataeva P.D. Ways to improve properties of high-strength building polymer composites. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 905, 3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences (ISEES 2020) 28-29 February 2020, Grozny, (WoS).
8. Д.К-С. Батаев, Г.У. Гойтемиров, М.Т. Мурадов, «Механизм износа полимерных материалов, используемых при восстановлении строительных конструкций», Вестник АН ЧР, №1(18). Грозный. 2013. С.86-89.
9. M.Sh. Mintsaeв, D. K.-S. Bataev, K. Kh. Mazhiev, Adam Kh. Mazhiev, A. Kh. Mazhieva, Aslan Kh. Mazhiev, M.Kh. Mazhiev. Prospects for Using 3D-Printing Technologies in Construction of Buildings in Seismic Areas. Advances in Engineering Research, volume 177, International Symposium on Engineering and Earth Sciences (ISEES 2018), pp. 311-315.
10. Муртазаев С-А.Ю., Саламанова М.Ш., Нахаев М.Р. Возможные пути альтернативного решения проблем в цементной индустрии // Строительные материалы. – 2020. – № 1-2.– С.73-77.

- 11.A. Abdullaev, M. Abdullaev, High-Quality and High Mobility Concrete with Complex Nanostructured Additives. volume 177, International Symposium on Engineering and Earth Sciences (ISEES 2018), pp. 228-231.
- 12.D.K-S. Bataev, Kh.N. Mazhiev, P.U. Goitemirov, M.U. Umarov. Evaluation of Fatigue Wear and the Nature of the Destruction of Polymeric Materials. Advances in Engineering Research, volume 177, International Symposium on Engineering and Earth Sciences (ISEES 2018), pp. 218-222, (WoS).
- 13.Y. Bazhenov, D. Bataev, H. Mazhiev, P. Bataeva, Prospects for the Development of Nanostructured Polymer Composites in the Chechen Republic. International Journal of Environmental & Science Education, vol. 11, n. 18, pp. 12687-12697, 2016.
- 14.D.K-S. Bataev, A.A. Uzaeva, S.A. Uzaeva, M.A. Uzaev, T.A. Tuzurkaeva. The Study of Shrinking Deformations of Repair Compositions on Barkhan Sands. Advances in Engineering Research, volume 177, International Symposium on Engineering and Earth Sciences (ISEES 2018), pp. 254-257.
- 15.Камалова З.А., Рахимов Р.З., Ермилова Е.Ю., Стоянов О. В. Суперпластификаторы в технологии изготовления композиционного бетона [Электронный ресурс] <https://docplayer.ru/tehnologii-izgotovleniya-betona/superplastifikatory-v-tehnologii-izgotovleniya-kompozitsionnogo-betona/> (дата обращения: 11.04.2021)
- 16.Dalton A.B., et al. Super-tough carbon-nanotube fibres // Nature. 2003. Vol. 423. P. 703.
- 17.Суперпластификаторы [Электронный ресурс] <https://vsedlyastroiki.ru/ru/publications/polikarboksilatyi-vchera-segodnya-zavtra-1633/> (дата обращения: 11.04.2021)
- 18.Kumar S., et al. Synthesis, structure, and properties of PBO/SWNT composites // Macromolecules. 2002. Vol. 35, N.24. P. 9039–9043.
- 19.Суперпластификаторы [Электронный ресурс] <https://vsedlyastroiki.ru/ru/publications/polikarboksilatyi-vchera-segodnya-zavtra-1633/> (дата обращения: 11.04.2021)
- 20.Тарасов В.Н., Гусев Б.В., Петрунин С.Ю., Короткова Н.П., Гарновесов А.П. Оценка эффективности применения поликарбоксилатных суперпластификаторов для производства бетона // Вестник науки и образования Северо-Запада России, 2018, Т.4, №1 ISSN 2413–9858
- 21.Патент 469975 РФ МПК C04B 4/ 6. Поликарбоксилатная пластифицирующая добавка для бетона, строительных растворов и сухих строительных смесей и способ ее получения (варианты) / В.Н. Тарасов, В.С. Лебедев, 01. Бюл. № 35.
- 22.Plank J., Sachsenhauser B. Impact of Molecular Structure on Zeta Potential and Absorbed Conformation of α -Allyl- ω -Methoxypolyethylene Glycol - Maleic Anhydride Superplasticizers. Journal of Advanced Concrete Technology. 2006 7. Vol. 47. P.233-239
- 23.Вовк А.И. О некоторых особенностях применения гиперпластификаторов // Технологии бетонов. 2007. № 5. С.18-19.
- 24.Вовк А.И. Добавки на основе отечественных поликарбоксилатов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, 2012, № 9. С.31-33
- 25.Добшиц Л.М., Кононова О.В., Анисимов С.Н. Твердение цементного камня с суперпластификаторами С-3 и GLENIUM-51 // Актуальные проблемы строительного комплекса: строительные материалы и технологии, 2010. С. 133-138.
- 26.Вовк А.И. Добавки на основе отечественных поликарбоксилатов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, 2012, № 9. С.31-33
- 27.Камалова З.А., Ермилова Е.Ю., Нагаев И.Ф. Исследование влияния суперпластификаторов на поликарбоксилатной основе на прочностные и технологические свойства бетона в зависимости от вида цемента // I Международная научно-практическая конференция «Технические науки: современные проблемы и перспективы развития», 10 дек. 2012 г. Приволжский научно-исследовательский центр. – Йошкар-Ола: Коллоквиум, 2012. С.86-90.