

РАЗВИТИЕ СТРОИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ: ПРОШЛЫЕ ПРОГНОЗЫ И РЕАЛЬНОСТЬ

А.И. ВОВК, доктор техн. наук, ст. научный сотрудник, замгенерального директора НИИ современных материалов и технологий (НИИ СМИТ)

Ключевые слова: полифункциональная добавка, поликарбоксилаты, амфифилы, воздухововлечение, сульфатостойкость бетона

Keyword: polyfunctional admixture, polycarboxylates, amphiphiles, air entrainment, sulfate resistance of concrete



В статье говорится о том, что научные конференции – это концентрированная возможность узнать, что нового в твоей области, а также возможность сопоставить различные точки зрения. Для технологов бетона в России известными площадками являются **BetONconf (Полипласт)**, **ConThec (Алит)**, **ICCX (CPI Международное Бетонное Производство)**. Отмечается, что у разработчиков добавок в России подобных конференций нет, что является значительным упущением.

The article says that scientific conferences are a concentrated opportunity to find out what's new in your field and it's the ability to compare different points of view as well. For concrete technologists in Russia, well-known platforms are **BetONconf (Polyplast)**, **ConThec (Alit)**, **ICCX (CPI International Concrete Production)**. It is noted that admixture developers in Russia do not have such conferences, which is a significant omission.

Время, в котором мы живем, никак не получится назвать стабильным, а уж пытаться прогнозировать, что ждет нас впереди, вообще неблагоприятное/беспольное занятие. Но, несмотря на всю эту непредсказуемость, есть в нашей жизни некие константы, островки постоянства, к которым относятся, в частности, традиционные конференции.

Чем хороши конференции? Это – концентрированная возможность узнать, что нового в твоей области, а также возможность сопоставить различные точки зрения. Для технологов бетона в России известными площадками являются BetONconf (Полипласт), ConThec (Алит), ICCX (СРІ Международное Бетонное Производство).

У разработчиков добавок в нашей стране подобных конференций нет. Зато есть устоявшиеся международные: Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (проводимая раз в 3 года, начиная с 1978 г.) и Поликарбоксилаты (организуемая проф. Планком в Мюнхенском техническом университете (МТУ) с 2017 г.).

На мой взгляд, первая конференция является более фундаментальной. Во-первых, даже из названия видно, что она претендует на всеохватность проблем строительной химии, тогда как вторая – подчеркивает приоритетность поликарбоксилатов в настоящее время. Во-вторых, последние годы параллельно с конференцией по добавкам проходит и конференция Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues.

Как вы понимаете, эти две конференции отражают неразрывное единство: развитие технологий бетона невозможно без применения и создания новых добавок, а добавки должны разрабатываться с учетом особенностей технологии бетона и системы технических требований на современном этапе.

Закономерный вопрос: а мы представлены на этих форумах? И в каком качестве?

В качестве слушателей всегда присутствуют представители нескольких компаний, так что пусть тоненькими ручейками, но свежая информация в нашу страну поступает. А мы способны чем-либо просветить ученый мир? С этим ситуация менее благостная, но от компании Полипласт, начиная с 2009 г., доклады в программе всегда присутствуют.

Какой же основной вектор развития добавок для бетона можно ожидать согласно тематике докладов на последних конференциях?

На первый взгляд, ответ может показаться ожидаемым: поликарбоксилаты (ПКЭ). Но, если внимательнее проанализировать всю информацию, то будущее видится не столь однозначно.

Любая новинка, любой продукт в своем развитии проходит несколько стадий. В самом начале в головах ученых зарождается некая идея, затем они учатся воплощать ее в лаборатории, после чего идет перенос в промышленность и, если идея технически и экономически оказывается удачной, идет рост объемов производства и продаж. Но через какое-то время, все равно, достигается потолок. Такая ситуация, похоже, уже наблюдается и с ПКЭ. Так, по оценке компании OxuganChem – крупнейшего китайского производителя сырья для ПКЭ – выход на плато намечился уже в 2021 г.

В целом, по данным Китайской ассоциации добавок в бетон в 2021 г. в КНР произведено 6,3 млн т ПКЭ (2,5 млн т по сухому веществу), что составляет примерно половину общемирового производства.

Прохождение пика интереса к ПКЭ отчасти подтверждается и при анализе числа публикаций.

Тем не менее, несмотря на проявившееся замедление, какие же основные направления развития поликарбоксилатов видит мировое научное сообщество?

- Разработка новых сырьевых компонентов для производства;
- разнообразие форм выпуска;
- поликарбоксилаты с длительной сохраняемостью;
- создание ускорителей на основе поликарбоксилатов;
- регулируемое воздухововлечение и полифункциональные ПКЭ;

Мономеры с заряженными группами	АК, МАК, МК
Мономеры с длинными боковыми цепями (макромономеры)	НРЕГ, ТРЕГ, VРЕГ, АРЕГ сложные эфиры ненасыщенных кислот с МПЭГ
Вспомогательные мономеры	ГЭА, ГПА, АМПС, металилсульфонат, винилпирролидон

- «зеленые» технологии;
- снижение чувствительности к глинам;
- поликарбоксилаты для малоклинкерных и альтернативных вяжущих

Сырьевые компоненты

С точки зрения химии можно сказать, что ПКЭ могут быть «слеplены из того, что было» под рукой.

Немецкие коллеги провели интересный анализ новых публикаций. Они отобрали только полноценные работы, т.е. те, в которых было указано, из каких мономеров были синтезированы ПКЭ, приведены характеристики их молекулярной структуры и хоть какие-либо результаты оценки их технической эффективности (цементное тесто, раствор, бетон).

К сожалению, выявилась тревожная реалья: в мире очень мало тех, кто работает с бетонными смесями; большинство исследователей ограничивались цементным тестом.

Согласно приведенным данным, в 60% исследований в качестве макромономера использовали сложные эфиры ненасыщенных кислот — сырье, которого у нас, на рынке нет. С чем это связано?

Авторов публикаций по синтезу ПКЭ можно разбить на 2 большие группы: студенты (магистры), которым все равно, с чем работать, и представители НТЦ компаний, которые хотят вывести на рынок новые более эффективные продукты. Во втором случае в дело вмешиваются привходящие обстоятельства: например, металиловый спирт не зарегистрирован в системе REACH в Европе, соответственно, предполагается, что макромономер НРЕГ нельзя производить в Европе и завозить продукты на его основе. Другой пример: замечательный макромономер VPEG нельзя производить, не купив лицензию у БАСФ (или не нарушая их прав); правда, китайские коллеги изящно обошли это препятствие, используя в качестве исходного реагента иной виниловый эфир.

Соответственно, в КНР растет производство т.н. С6 мономеров (получивших название ЕРЕГ и GPEG) и ПКЭ на их основе.

В плане производства различных макромономеров мы пока заметно отстаем.

1. Development of vinyl polyoxyethylene ether (EPEG,1)



We initiated the EPEG polyether project in 2019. Based on our experience on VPEG, we developed the EPEG polyether small-scale synthesis process and the corresponding water reducer formula. After 6 pilot tests and 3 industrial trials, we continuously optimized the process and finally determined the optimal process. Under the process conditions, we synthesized EPEG with high double bond retention, good product color and stable product indicators.



Рис. 1

В РФ несколько предприятий освоили крупнотоннажное производство оксиэтилированного металилового спирта (НРЕГ по международной классификации), чуть хуже обстоят дела с МПЭГ; АРЕГ и ТРЕГ (IPEG) выпускались как опытные партии; остальные макромономеры и спецмономеры поступают только по импорту.

НРЕГ	МПЭГ	АРЕГ	ТРЕГ (IPEG)
НОРКЕМ, Полипласт, Тосол-Синтез, Макромер	Ока-Синтез, НОРКЕМ, Нижекамск- нефтехим	НОРКЕМ	НОРКЕМ

Разнообразие форм выпуска

Немного остановлюсь на отпускных формах ПКЭ. Для всех классических пластификаторов, используемых в технологии бетона (ЛС, ПНС, ПМС), производители добавок предлагают 2 формы: жидкую и сухую, каждая из которых имеет свои достоинства и недостатки.

В случае ПКЭ длительное время две формы вели независимую жизнь: жидкие добавки использовали в технологии бетона, а сухие — в сухих строительных смесях. На то был ряд объективных причин, одной из которых было снижение технической эффективности: высушенные на распылительных сушилках ПКЭ, как правило, требовали повышения дозировки для достижения осадки конуса, идентичной с исходной добавкой.

Однако применение инновационных технологий позволило получить сухую форму ПКЭ без снижения технической эффективности продуктов. Компания Oхугапchem в 2021 г. выпустила первые опытные партии таких ПКЭ, а в сентябре 2022 г. в КНР принят промышленный стандарт на порошкообразные поликарбоксилаты. Приятно отметить, что по этому направлению мы находимся на лидирующих позициях: помимо давно уже выпускаемых порошков для сухих строительных смесей компания

«Полипласт» в 2023 г. освоила выпуск по инновационной технологии сухих ПКЭ для бетонов.

Поликарбоксилаты с длительной сохраняемостью

Первые ПКЭ, разработанные компанией Ниппон Шокубай на основе сложных эфиров метакриловой кислоты, не отличались высокой сохраняемостью подвижности. Прорывным решением для технологии товарного бетона, позволившим обеспечивать многочасовую высокую подвижность без использования классических замедлителей, стали ПКЭ с гидролизуемыми боковыми группами. Сейчас уже не является секретом, что подобные ПКЭ синтезируют, используя в качестве одного из сырьевых компонентов 2-гидроксиэтилакрилат (далее, 2-ГЭА).

В зависимости от соотношения между акриловой кислотой и 2-ГЭА меняется пластифицирующая способность ПКЭ и их влияние на сохраняемость подвижности. Сейчас линейка таких продуктов (уже появилось жаргонное определение «медленные ПКЭ») есть у всех серьезных компаний, производящих добавки. Попытка усилить эффект сохраняемости подвижности за счёт замены ГЭА на гидроксипропилакрилат не привела к ощутимому результату.

Альтернативное направление – синтез фосфоросодержащих ПКЭ, похоже, так и не вышло за пределы лабораторных испытаний.

По крайней мере, можно сказать точно, что обещанные г-ном Планком образцы таких добавок мы так и не получили. 10 лет назад компания БАСФ широко рекламировала новый класс добавок – полиарилаты, также содержащие фосфогруппы. Но сейчас в добавках линейки Полихид наличие фосфора не обнаруживается. Возможно, реальное улучшение технической эффективности не оправдало повышение стоимости.

Ускорители на основе поликарбоксилатов

Вполне возможно, что для многих прозвучит весьма неожиданно, но подавляющее большинство ПКЭ замедляет кинетику гидратации ПЦ, что особенно проявляется в индукционный период. И, строго говоря, ГОСТовским критериям для СП при использовании нашего стандартного режима ТВО они не соответствуют. Эффект ускоренного набора прочности ПКЭ обеспечивают лишь за счёт водоредуцирующего эффекта. А можно ли обеспечить ускоренный набор прочности одновременно с эффектом пластификации?

Оказывается, в принципе, можно. Впервые образец подобного продукта NanoCat 100 к нам попал от корейской компании Chemistar. Потом за разработку аналогов ухватились немецкие коллеги. В начале появилась добавка от компании БАСФ X-Seed, потом эту тему начал разрабатывать Йохан Планк. Все вышеназванные продукты представляют собой стабилизированные ПКЭ наноразмерные гидросиликаты кальция (ГСК) и относятся к типу Seeding Accelerators. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии при синтезе подобных добавок, сначала образуются ГСК глобулярной структуры, которые затем преобразуются в переплетенные пластинки нанофольги.

Что касается технической эффективности, в рекламных материалах немецких компаний приводятся примерно одинаковые результаты.

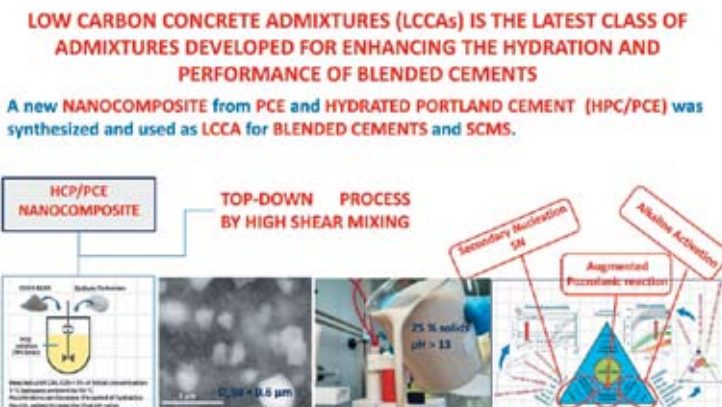


Рис. 2

Способ решения	Тройная сополимеризация со вспомогательными мономерами	Введение фосфоновых групп	
		полимеризация	поликонденсация
Условное строение	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OOC-CH}_2\text{-R}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_2\text{-C}(\text{OH})\text{R}_2) \right]_n$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OOC-CH}_2\text{-P(=O)(OH)-R}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_2\text{-C}(\text{OH})\text{R}_2) \right]_n$	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$

По нашим данным, наиболее эффективной и стабильной при хранении является корейская добавка NanoCat. Такие ускорители, безусловно, интересны, но с учетом рекомендуемой дозировки их применение приводит к значительному удорожанию бетона.

На последней Мюнхенской конференции был представлен доклад итальянских специалистов, в котором подобный ускоритель предлагалось получать из цемента (рис. 2). Предполагается, что такая добавка должна обладать тройным ускоряющим эффектом и будет особенно эффективна в цементах с минеральными добавками.

Воздухововлечение и полифункциональные (амфифильные) ПКЭ

Склонность ПКЭ к повышенному воздухововлечению хорошо известна. Как всегда, когда проблемы касаются бетона, невозможно выделить определяющий фактор, поскольку влияет масса рецептурных факторов как со стороны бетона (состав бетонной смеси, состав цемента и т.д.), так и со стороны состава и химии добавки. Плюс еще проблема совместимости ПКЭ и пеногасителя. До конца эта проблема пока не решена.

В последнее время рядом специалистов интенсивно продвигается идея прививки к полимерной цепи ПКЭ аминного макромономера – Джеффамина. Такой подход гарантировал бы отсутствие отслоения ПГ.

Идея кажется интересной, и в презентациях результаты выглядят впечатляюще (рис. 3), однако мы в лаборатории подобную эффективность не достигали. Да и в любом случае такое модифицирование возможно только для узкого сегмента ПКЭ сложноэфирного типа.

Проблема обеспечения стабильного воздухововлечения в бетонные смеси с ПКЭ особенно актуальна при получении бетонов с высокими марками по морозостойкости. В качестве осложняющих факторов в этом случае добавляются конкурентное взаимодействие добавок и фактор т.н. реактивации воздухововлекающей добавки (ВВД) при длительном перемешивании.

В качестве альтернативы использования комплексов рассматривается синтез т.н.

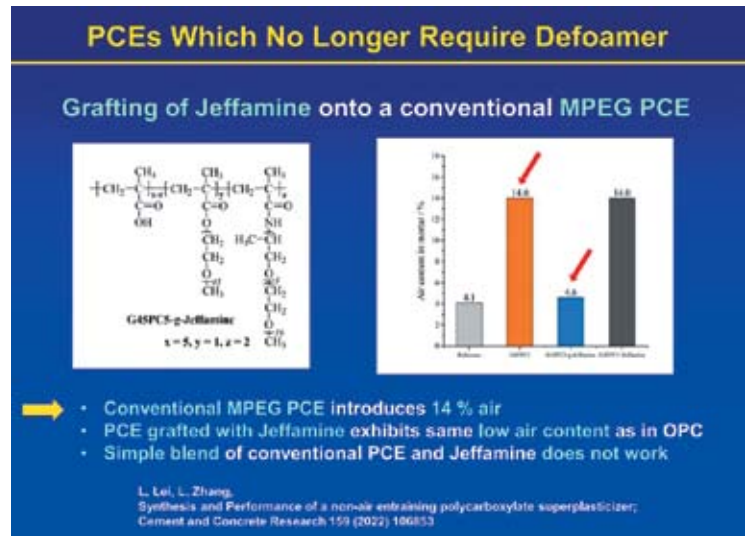


Рис. 3

амфифильных ПКЭ, содержащих привитые фрагменты с воздухововлекающим действием. Достоинство такого подхода – отсутствие конкурентного взаимодействия между пластификатором и ВВД, а также возможность прогнозируемо формировать поровую структуру бетона (рис. 4):

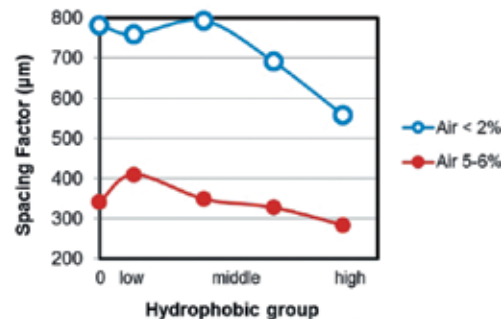


Рис. 4

С удовольствием могу сообщить, что в этом направлении мы ничуть не отстаем. На конференциях НИИ СМиТ подробно рассказывалось об отечественном амфифильном ПКЭ – ПФМ-21. Помимо высокого пластифицирующего эффекта и сохраняемости подвижности ПФМ-21 обеспечивает создание в бетоне системы равномерно распределенных мелких воздушных пор с диаметром менее 300 мкм и фактором расстояния меньше 200 мкм. Образование такой микроструктуры подтверждено методом рентгеновской компьютерной томографии.

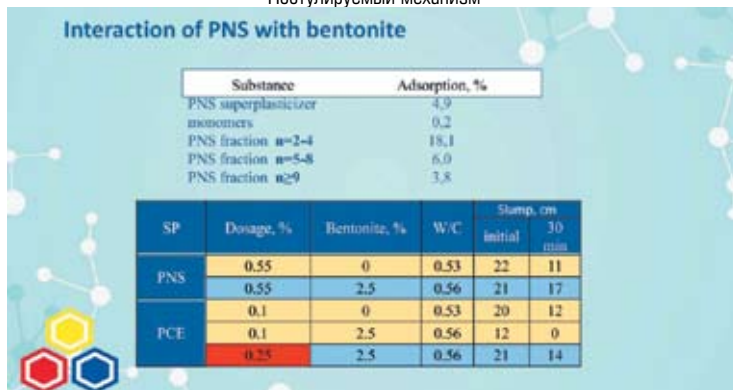
В настоящий момент ПФМ-21 выпускается под заказ в опытно-промышленных масштабах.

Зеленые технологии: 2 направления – снижение клинкера и альтернативные суперпластификаторы

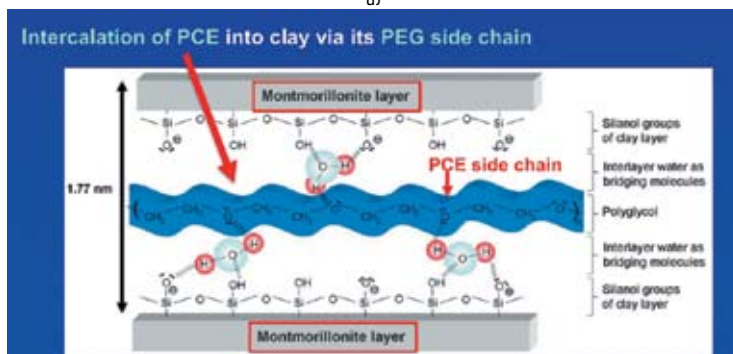
Всем хорошо известно, насколько на Западе в моде «зеленая повестка». Несколько докладов на эту тему были озвучены на последних конференциях. В ряде работ пытались модифицировать ЛСТ за счет прививки макромономеров. Сопоставление с нормальными ПКЭ не проводилось, и, зная сложную природу ЛС, вряд ли эти добавки могут стать конкурентоспособными.

В публикациях МТУ сообщалось о синтезе ПКЭ-подобного продукта при использовании экстракта бурого угля. Полагаю, и эта работа без практического выхода, т.к.

Постулируемый механизм



а)



б)

Рис. 5

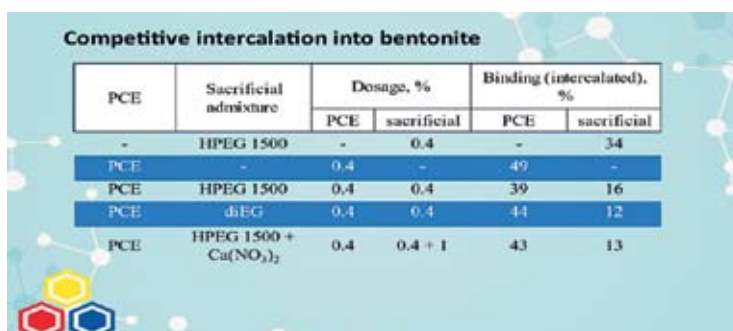


Рис. 6

доля органического экстракта в добавке составляла всего 20%, да и бурый уголь никак нельзя отнести к возобновляемому сырью.

Более интересна иная информация. Несколько лет назад представители НТЦ одной европейской компании сообщали о многостадийном лабораторном синтезе ПКЭ исключительно из растительного сырья. Как концепт-проект смотрелось красиво, но, было понятно, что так ПКЭ никто не будет производить. Но вот в интернете появилась информация о промышленном производстве ПКЭ с такой характеристикой:

Made from materials from agricultural waste....PCE has a bio-based carbon content of over 90% and offers excellent workability, maintenance and resistance performance for standard and technical concrete.

К сожалению, достать образец такого ПКЭ и реально сопоставить его эффективность с существующими на рынке добавками нам не удалось.

Что еще по зеленой тематике... Вероятно, вы слышали, что природные полисахариды (различные камеди, гуар, велан, производные целлюлозы и крахмала) используют в качестве модификаторов вязкости. Правда, в большей мере, это относится к ССС. Но в последнее время появился ряд публикаций о получении на основе крахмала пластификаторов для бетонных смесей

Conclusions: Starch sulfoalkylates mimics the petrochemical superplasticizers one (PC and PNS). Moreover, their syntheses lead to high yields from 69% to 99%.

К сожалению, данные обоих исследований относятся к цементному тесту и камню; в бетоне ленятся испытывать... Могу добавить, что мы также проводили исследования в этом направлении. Пластификаторы мы получали, но, чтобы результаты были выше, чем с ПНС – не вышло – извините!

Снижение чувствительности к глинам

Истощение старых источников чистых песков приводит к использованию во все возрастающих объемах песков с примесью глин, и эта проблема является общемировой. К сожалению, ПКЭ в силу особенностей своей

структуры оказались чрезвычайно чувствительными к примеси глин. Например, если в случае ПНС для компенсации наличия 2,5% **бентонитовой** глины достаточно умеренного повышения В/Ц, то для ПКЭ одновременно приходится в несколько раз повышать дозировку самой добавки (рис. 5а).

Исходя из постулируемого механизма инактивации ПКЭ глинами (рис. 5б), предлагаются и методы борьбы с проблемой. Наиболее давно высказанная гипотеза – использование т.н. «жертвенных добавок». Самый простейший вариант – использование ПЭГ, который как более легкий и подвижный продукт мог бы заблокировать частицы глины. Но, увы, как сообщалось в докладе на конференции PCE-2022, из такой смеси предпочтительно в глину интеркалируют молекулы ПКЭ (рис. 6).

Предложение американского специалиста вначале обрабатывать раствором ПЭГ песок и лишь потом вводить его в бетонную смесь и неудобно технически, и не подтвердилось в нашем проверочном эксперименте.

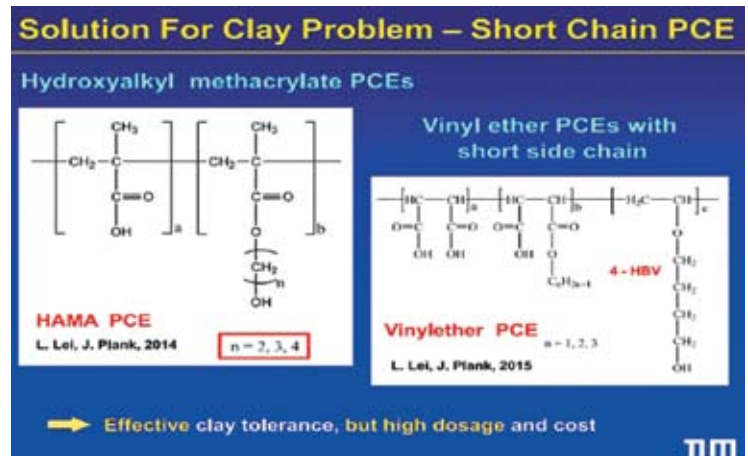
Еще более экзотические предложения, например, химически модифицировать боковые цепи ПКЭ объемными краун-эффирами хороши лишь для написания статей. Еще одна гипотеза – синтез дендримерных ПКЭ, однако категорически непонятно, почему наличие разветвления должно препятствовать боковым цепям втягиваться в межслоевое пространство глин.

Более прагматичные подходы, понятные из механизма влияния глин – это синтез ПКЭ с увеличенной плотностью заряда и с короткими боковыми цепями (рис. 7а).

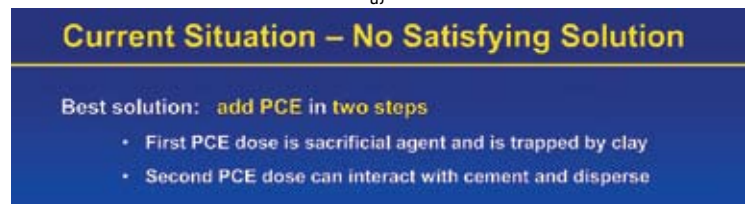
ПОЛИКАРБОКСИЛАТЫ ДЛЯ МАЛОКЛИНКЕРНЫХ И АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ВЯЖУЩИХ

Новые экологичные виды цементов		
LC ³	LC ²	ULCC
Limestone-calcined clay cement	Limestone-calcined clay	Ultra-Low Clinker Cement with high filler content
	Плохая удобоукладываемость; Низкая ранняя прочность	Высокая вязкость бетонных смесей

По мнению самих разработчиков на данный момент эффективных ПКЭ, нечувствительных к примеси глин, на рынке нет (рис. 7б).



а)



б)

Рис. 7

На данный момент можно сказать, что эффективность ПКЭ в таких вяжущих пропорциональна содержанию клинкерного компонента, т.е., пока это все работа на возможную перспективу.

Также сейчас интенсивно изучается возможность применения ПКЭ в шлакощелочных и геополимерных вяжущих.

Из уже проведенных исследований стало ясно, что наличие щелочных активаторов требует спецструктуры ПКЭ (например, на основе МПЭГ – несовместимы), повышение молекулярной массы и плотности заряда улучшает эффективность.

Другие добавки

Противоморозные добавки (ПМД): Полагаю важным отметить, что по ПМД мы, как и раньше, лидеры разработок. В зарубежной литературе никаких инноваций нет. Норвегия продолжает продвигать свой нитрат кальция (умалчивая о наличии там солей аммония). У нас же за последние годы разработан ряд низкотемпературных комплексов, о которых докладывали на Международных конференциях. Особенно интересны комплексы с ПКЭ, поскольку с этим суперпластификатором появилась возможность создавать добавки с умеренной вязкостью даже при низких температурах.

Торкрет. В этом направлении также неметился некоторый застой. Самыми эффективными добавками остаются ускорители т.н. бесщелочного типа. Такие продукты на наш рынок поставляли европейские компании (в первую очередь, БАСФ), корейские и китайские фирмы. В нашей стране такую добавку производит компания «Полипласт». Из новинок следует отметить возможность получения такой добавки в сухом виде.

Снижающие усадку. В нашем ГОСТ 24211 нет такого подкласса добавок, но есть расширяющие добавки, основным эффектом которых названа «компенсация усадки». Не стоит путать эти два типа добавок: они совершенно разные!

Хотя снижающие усадку добавки известны давно, и производятся всеми ведущими зарубежными компаниями, у нас они пока практически не востребованы.

В мировом масштабе объем рынка добавок, снижающих усадку, оценивается в 239,9 млн долларов США в 2022 году и, по прогнозам, к 2028 году увеличится до 327,6 млн долларов США (т.е., ожидается среднегодовой рост в 5,3%).

При таком потенциале роста как обойтись без вездесущих ПКЭ?! Для придания новых свойств предлагают усложненные формулы полимеров, содержащие отщепляемые боковые группы, потенциально способные снижать влажностную усадку (т.е., по сути, это тоже амфифильные ПКЭ).

Повышающие качество лицевой поверхности. Весьма специфический вид добавок, с которыми периодически можно встретиться на наших предприятиях.

При рекомендованных дозировках (обычно 1 л/м³) и цене добавок их применение весьма дорогостоящее мероприятие. Насчет эффективности – трудно судить, поскольку в реальном производстве все получается иначе, чем в лаборатории. Интересно иное. В доступных документах ни одна из компаний не раскрывает состав добавок, ограничиваясь констатацией, что компоненты безвредные. По нашим анализам, добавки этого типа просто один из видов пеногасителей.

Статья подготовлена на основе доклада на XII международная научно-практической конференции по технологиям бетонов VetONconf-2023, октябрь, г. Москва.



У МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**«ГИДРОТЕХНИЧЕСКИЕ СООРУЖЕНИЯ:
СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПРОЕКТИРОВАНИЯ, СТРОИТЕЛЬСТВА
И ЭКСПЛУАТАЦИИ»**

4—5

АПРЕЛЯ

/2024

Организатор конференции



МЕЖДУНАРОДНАЯ АССОЦИАЦИЯ
ФУНДАМЕНТОСТРОИТЕЛЕЙ

Генеральный спонсор



ZINKER

Официальная поддержка



20 ЛЕТ
РОСМОРПОРТ

СОЧИ

ОТЕЛЬ «CITY PARK HOTEL SOCHI»

ФУНДАМЕНТЫ

ДОРОГ

ГИДРОТЕХНИКА

НАВИГАТОР

ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬСТВА

www.fc-union.com, info@fc-union.com, +7 (495) 66-55-014, +7 925 57-57-810



13+