

Научная статья
УДК 691.327.333
УДК 666.9: 66.022.3
DOI: <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2021-18-6-760-771>

ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С КОМПЛЕКСНЫМИ МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ ВОДНОГО РАСТВОРА ГЛИОКСАЛЯ

А.И. Кудяков, А.С. Симакова, А.Б. Стешенко

Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск, Россия

kudyakow@mail.tomsknet.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8927-6833>

ushakova.anutka@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0859-5224>

steshenko.alexey@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2468-3147>

АННОТАЦИЯ

Введение. В связи с многокомпонентностью состава цементный бетон обладает высоким потенциалом повышения технических характеристик путем управления технологическими процессами или качеством исходных материалов, что позволяет разрабатывать композиты с заданными требованиями для строительства современных ресурсо- и энергоэффективных зданий, в том числе для северных территорий России. При переходе на микроуровень формирования структуры цементных бетонов открываются новые возможности для направленного регулирования свойств. Исходя из этого, для повышения качества бетонов посредством улучшения структуры цементного камня предложен метод введения в смесь добавок модификаторов, направленно воздействующих на новообразования в системе «цемент-вода», что дает возможность управлять процессом структурообразования цементного камня.

Материалы и методы. Проведены исследования с применением методов испытаний, изложенных в национальных стандартах, и физико-химического анализа: термического анализа и электронной растровой микроскопии. Приведены результаты исследования влияния комплексных модифицирующих добавок (КМД) на основе водного раствора глиоксала и органических кислот на реологические и прочностные свойства цементного камня, определены закономерности процессов и механизм структурообразования модифицированного цементного теста.

Результаты. Установлены оптимальные составы цементной композиции на основе водного раствора глиоксала. В первые сутки твердения цементного камня с КМД, включающей полимолочную кислоту и водный раствор глиоксала, а также молочную кислоту и водный раствор глиоксала, прочность повышается на 23,5%, а в 28-суточном возрасте – до 63% по сравнению с контрольным составом. Физико-химическими исследованиями установлено, что в цементном камне с КМД на основе водного раствора глиоксала и органических кислот повышается плотность и однородность структуры, а также увеличивается содержание низкоосновных гидросиликатов.

Заключение. Разработанные комплексные добавки рекомендованы для использования при производстве цементных бетонов с требуемой скоростью структурообразования и высокой прочностью.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: конструкционные и конструкционно-теплоизоляционные бетоны, цементное тесто и камень, 40%-ный водный раствор глиоксала, молочная кислота, полимолочная кислота, нормальная густота, сроки схватывания, структурообразование, прочность при сжатии строительных композиций

Статья поступила в редакцию 02.11.2021; одобрена после рецензирования 10.2021; принята к публикации 14.10.2021.

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Прозрачность финансовой деятельности: авторы не имеют финансовой заинтересованности в представленных материалах и методах. Конфликт интересов отсутствует.

Для цитирования: Кудяков А.И., Симакова А.С., Стешенко А.Б. Цементные композиции с комплексными модифицирующими добавками на основе водного раствора глиоксала // Вестник СибАДИ. 2021. Т.18, № 6(82). С. 760-771. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2021-18-6-760-771>

© Кудяков А.И., Симакова А.С., Стешенко А.Б., 2021



Контент доступен под лицензией
Creative Commons Attribution 4.0 License.

DOI: <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2021-18-6-760-771>

CEMENT BASED COMPOSITIONS WITH COMPLEX MODIFYING ADDITIVES BASED ON GLYOXAL

Aleksander I. Kudyakov, Anna S. Simakova, Aleksey B. Steshenko

Tomsk State University of Architecture and Building,

Tomsk, Russia

kudyakow@mail.tomsknet.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8927-6833>

ushakova.anutka@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0859-5224>

steshenko.alexey@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2468-3147>

ABSTRACT

Introduction. Due to the multicomponent composition, cement based concrete has a high potential for improving technical characteristics by controlling technological processes or the quality of raw materials, which makes it possible to develop composites with specified requirements for the construction of modern resource and energy-saving buildings, including for the northern territories of Russia. With the transition to the micro level of the formation of the structure of cement based concretes, new opportunities open up for the directed regulation of properties. Based on this, in order to improve the quality of concrete by improving the structure of the hardened cement paste, a method was proposed for introducing modifiers into the mixture, which directly affect the new growths in the 'cement-water' system, which makes it possible to control the process of structure formation of the hardened cement paste.

Materials and methods. Research has been carried out using test methods set out in national standards and physical and chemical analysis: thermal analysis and scanning electron microscopy. The results of a study of the effect of complex modifying additives (CMA) based on an aqueous solution of glyoxal and organic acids on the rheological and strength properties of hardened cement paste are presented, the regularities of the processes and the mechanism of structure formation of the modified cement paste are determined.

Results. The optimal compositions of a cement based composition based on an aqueous solution of glyoxal have been determined. On the first day of hardening of hardened cement paste with CMA, including polylactic acid and an aqueous solution of glyoxal, as well as lactic acid and an aqueous solution of glyoxal, the strength increases by 23.5%, and at 28 days of age - up to 63% compared to the control composition. Physicochemical studies found that in hardened cement paste with CMA based on an aqueous solution of glyoxal and organic acids, the density and homogeneity of the structure increases, and the content of low-basic hydrosilicates also increases.

Conclusion. The developed complex additives are recommended for use in the production of cement based concretes with the required rate of structure formation and high strength.

KEYWORDS: structural and structural heat-insulating concretes, cement paste and hardened cement paste, 40% aqueous solution of glyoxal, lactic acid, polylactic acid, normal density, setting time, structure formation, compressive strength of building compositions.

The article was submitted 02.11.2021; approved after reviewing 07.10.2021; accepted for publication 14.12.2021.

The authors have read and approved the final manuscript.

Financial transparency: the authors have no financial interest in the presented materials or methods.

There is no conflict of interest.

For citation: Kudyakov A.I., Simakova A.S., Steshenko A.B. Cement based compositions with complex modifying additives based on glyoxal. The Russian Automobile and Highway Industry Journal. 2021; 18 (6): 760-771. DOI: <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2021-18-6-760-771>

© Kudyakov A.I., Simakova A.S., Steshenko A.B., 2021



Content is available under the license
Creative Commons Attribution 4.0 License.

ВВЕДЕНИЕ

При ресурсном обеспечении объектов строительства современных зданий и сооружений в северных районах России большое внимание уделяется качеству применяемых строительных материалов и прежде всего изделиям на основе цементных композиций. Обеспечение объектов строительства цементными композициями и изделиями на их основе с заданными технологическими свойствами, структурообразованием и эксплуатационными характеристиками является актуальной задачей. Она может быть решена путем развития научных принципов управления структурообразованием в технологиях изготовления современных модифицированных конструкционных и конструкционно-теплоизоляционных бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Цементный бетон в связи с многокомпонентностью состава является материалом с высоким потенциалом совершенствования структуры и технических характеристик, что позволяет путем научного обоснования выбора исходных материалов и управления технологическими процессами разрабатывать композиционные цементные материалы с заданными свойствами для строительства современных ресурсо- и энергосберегающих зданий. При управлении структурообразованием цементных композиций существенная роль отводится формированию структуры цементного камня на микроуровне путем повышения дисперсности цемента [1, 2], применения пластифицирующих – модифицирующих добавок [3, 4], изменения значения поверхностного натяжения воды затворения и растворимости вяжущего. Перспективным является использование комплексных добавок, позволяющих на этапе изготовления композиционных материалов решать проблемы обеспечения высоких эксплуатационных требований¹.

Многокомпонентные высокофункциональные модифицирующие добавки изменяют растворимость, взаимодействуют с активными центрами минералов вяжущих, вступают в обменные реакции, что влияет на процессы гидратации и структурообразования строительных смесей на их основе. При этом добавки могут быть прямого действия на минералы вяжущих или являются исходными компонен-

тами для формирования (полимеризации) новообразований, влияющих на структурообразование твердеющих строительных минеральных композиций [7, 8, 9, 10].

В данной работе исследованы два вида модификаторов и их комплексов – замедлители и ускорители твердения. Замедлитель твердения приостанавливает рост новообразований – является регулятором их роста. Ускоритель твердения является центром кристаллизации для новообразований и увеличивает их количество. Поэтому, с точки зрения ускорителя-замедлителя, КМД – это нивелирующие вещества, которые уравнивают процесс набора прочности, а с точки зрения регуляторов кристаллизационных процессов, это два самостоятельных процесса, не противодействующие, а дополняющие друг друга. Замедлитель как ограничитель, а ускоритель как зародыши новых кристаллов, что способствует формированию более плотной и прочной структуры цементного камня.

В качестве модификаторов цементной композиции в работе используются органические бифункциональные кислоты, их соли и олигомеры. По результатам анализа данных физико-химических исследований цементных композиций, можно предположить, что механизм действия КМД тесно связан с растворимостью продуктов и взаимодействия их с ионами кальция, дозировкой и строением молекул [11]. Нерастворимые продукты взаимодействия солей органических кислот локализуются либо в объеме жидкой фазы, либо в виде экранирующих пленок на поверхности цементных зерен [12]. Если величина произведения растворимости (ПР) у образующихся малорастворимых соединений ниже, чем ПР у гидратированных новообразований, то они кристаллизуются первыми и становятся центрами новообразований. Если ПР образующейся органической соли соизмерима с ПР новообразований, то образование кристаллов происходит одновременно. В этом случае на структурообразование цементного камня будет влиять дозировка модификатора и строение молекулы органического соединения, так как от последнего зависит способность к адсорбции на поверхности новообразования. В случае если растворимое соединение не сорбируется на поверхности, то оно как электролит является коагулятором коллоидной системы. Особенности гидрата-

¹ Сахибгареев Р.Р. Управление процессами структурообразования модифицированных цементных бетонов: дисс. доктора тех. наук: УГНТУ. Уфа. 2010. 367 с.

ции цемента в присутствии органических кислот и их солей определяет кинетику твердения цементного камня в модифицированных бетонах [13, 14].

Установлено, что наиболее сильными замедлителями твердения бетонов являются органические оксикислоты и их соли [15]. В работе [15] Н.А. Орловой выявлено, что «для ряда бифункциональных соединений органических кислот (лактат, 2-нафтол – 6-сульфонат натрия, гликокол, аланин, салицилат натрия) характерно замедление твердения в ранние сроки и увеличение прочности в возрасте 28 сут на 10–25% по сравнению с бездобавочным материалом». Как отмечает автор: «при этом снижение скорости твердения совпадает с повышением скорости поступления ионов кальция в жидкую фазу. Следовательно, лимитирующей стадией гидратационного твердения является кристаллизация гидратных фаз. Таким образом, замедление твердения бетонов, модифицированных бифункциональными соединениями, обусловлено их адсорбцией на зародышах кристаллизации гидратных фаз. С другой стороны, формирование более мелкокристаллической структуры и повышение степени гидратации белита способствует приросту прочности цементного камня в более поздние сроки»².

Полимолочная и полигликолевая кислоты – это поликонденсационные полимеры молочной и гликолевой кислот и являются бифункциональными α -оксикислотами.

При проведении исследований использовались представители оксикарбоновых кислот – молочная и гликолевая кислоты и их соли³ [16].

Для повышения качества цементных бетонных смесей и бетона на кафедре строительных материалов и технологий ТГАСУ было проведено исследование добавок на основе глиоксаля [17, 18], а также изучено влияние отдельных органических кислот и солей на реологические свойства цементного теста и прочность камня⁴ [3, 10, 19, 20, 21].

Цель исследования – установление закономерностей структурообразования цементных

композиций с комплексными модифицированными добавками на основе водного раствора глиоксаля и органических кислот.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения экспериментальных исследований использовались материалы, соответствующие требованиям строительных нормативных документов. В качестве вяжущего вещества использовался портландцемент ЦЕМ II/A-Ш 32.5Н (ГОСТ 31108–2020) ООО «Топкинский цемент», жидкости затворения – водопроводная вода (ГОСТ 23732–2011).

В качестве добавки, ускоряющей структурообразование цементных композиций, применялись:

- 40%-ный водный раствор глиоксаля, получаемый окислительным дегидрированием этиленгликоля (ТУ 2633-003-67017122-2011). В водном растворе глиоксаль находится в форме гидрата глиоксаля ($C_2H_2O_2$).

При разработке комплексных модифицирующих добавок использовались органические кислоты совместно с водным раствором глиоксаля:

- молочная кислота (LA) – водный раствор 80% концентрации в виде прозрачной, желтоватой жидкости, с запахом молочной сыворотки. Изготовитель фирма Purac (Нидерланды);

- гликолевая кислота (GA) – водный раствор 67% концентрации ((Purac, Нидерланды);

- олигомеры из молочной и гликолевой (Acros Organics, США) кислот, получаемые методом поликонденсации в лаборатории полимеров и композиционных материалов НИ ТГУ [19].

Оксалат кальция $Ca(Ox)$ – соль щелочземельного кальция и двухосновной щавелевой кислоты.

Используемые добавки в соответствии с ГОСТ 12.1.007–76 относятся к третьему классу опасности (умеренно опасные).

По результатам ранее проведенных исследований научно обосновано несколько вариантов комплексных добавок, состоящих из двух различных органических соединений, в соответствии со следующей схемой: полимо-

² Орлова Н.А. Бетоны с регуляторами скорости твердения на основе солей органических кислот: автореф. дисс. канд. ... техн. наук. Москва. 1991. 21 с.

³ Седуш Н.Г. Кинетика полимеризации лактида и гликолида. Свойства и биомедицинские применения полученных полимеров: дис. канд. хим. наук / Н.Г. Седуш; Курчатовский институт. 2015. 151 с.

⁴ Ботвин В.В., Шаповалова Е.Г., Зенкова Е.В., Поздняков М.А. Синтез олигомеров гликолевой и молочной кислот // Сборник научных трудов X Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». 2013. С. 266–268.

лочная кислота и водный раствор глиоксаля (PLA+GI 0,01); молочная кислота и водный раствор глиоксаля (LA+GI 0,01); гликолевая кислота и водный раствор глиоксаля (GA+GI 0,01); гликолевая кислота и оксалат кальция (GA+CaOx).

Для исследования влияния комплексных добавок на фазовый состав, структуру и свойства цементного камня применяли стандартные методы испытаний, изложенные в национальных стандартах, и методы физико-химического анализа: термический анализ и электронная растровая микроскопия.

Исследование влияния добавок на прочностные свойства цементного камня проводили на образцах-кубиках размером 20x20x20 мм из цементного теста нормальной густоты. Для проведения физико-химических исследований были отобраны пробы из разрушенных образцов каждого состава после проведения механических испытаний.

Для изучения влияния модифицирующих добавок на структуру цементного камня применялась растровая электронная микроскопия с использованием прибора HitachiTM 3000. Характер структуры определялся визуально. Снимки получены в режиме низкого вакуума при стабильном ускоряющем напряжении до 30 кВ. Обработка снимков сделана с помощью компьютерной программы.

Дифференциальный термический анализ проводился на дериватографе STA 409 PCLUXH+ квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 AEOLUS.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Твердение и формирование эксплуатационных свойств цементных бетонов с химическими добавками происходит преимущественно за счет структурообразования цементного теста и камня.

На основе результатов ранее выполненных исследований строительных смесей с модифицирующими добавками [3, 9, 10, 20, 21, 22, 23] положительный эффект достигается преимущественно за счет управления микроструктурой композита, а именно изменения (ускорения) структурообразования цементного камня. Поэтому в качестве основных критериев оценки положительного эффекта цементных композиций с КМД выбраны: нормальная густота цементного теста, сроки схватывания и кинетика структурообразования (прочность на сжатие в различные сроки твердения).

Исследование цементного теста нормальной густоты позволило установить, что при совместном введении добавок PLA+GI 0,01 снижается количество воды затворения цементного теста на 10% по сравнению с нормальной густотой контрольного состава. Эффект пластификации цементного теста объясняется адсорбцией гидрофобных молекул PLA на поверхности дисперсных частиц цемента. В цементном тесте с остальными КМД нормальная густота цементного теста снижается на 1,8–2,7%.

Влияние комплексных модифицирующих добавок на сроки схватывания цементного теста приведены на рисунке 1.

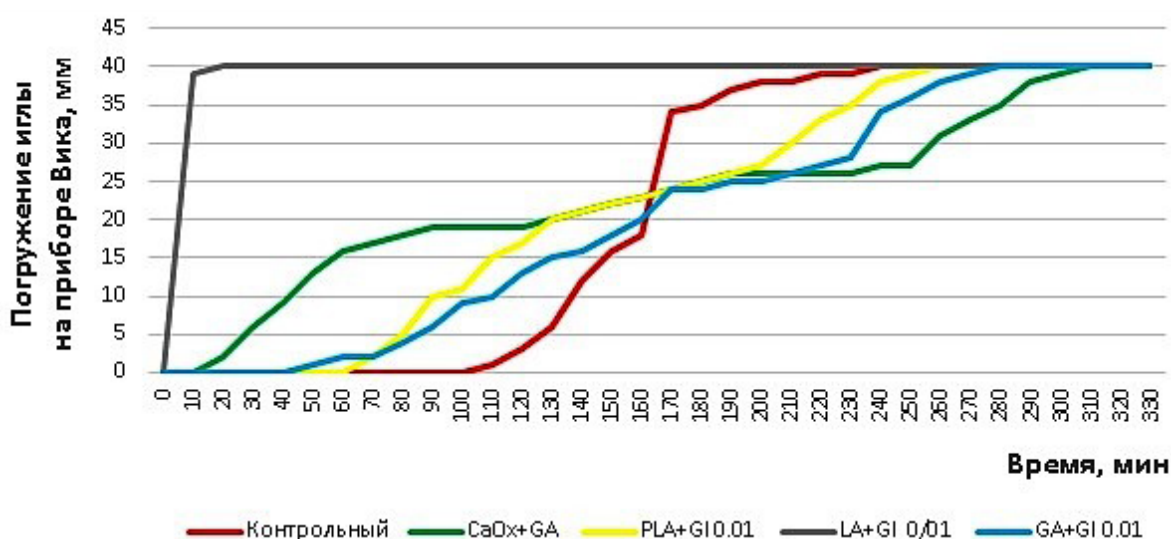


Рисунок 1 – Схватывание цементного теста с комплексными добавками

Figure 1 – Cement paste with complex additives setting

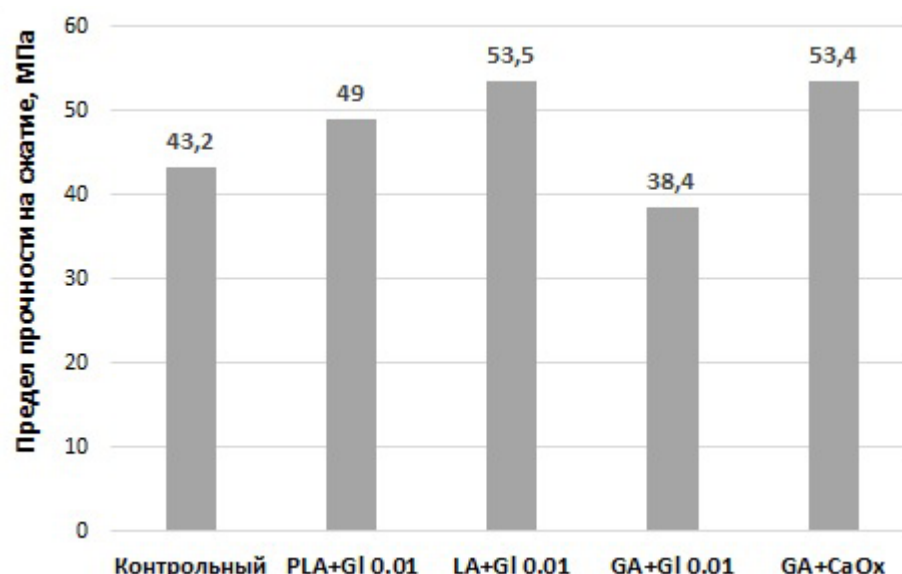


Рисунок 2 – Предел прочности при сжатии цементного камня с КМД в возрасте 3 сут

Figure 2 – Compressive strength of hardened cement paste with CMA at the age of 3 days

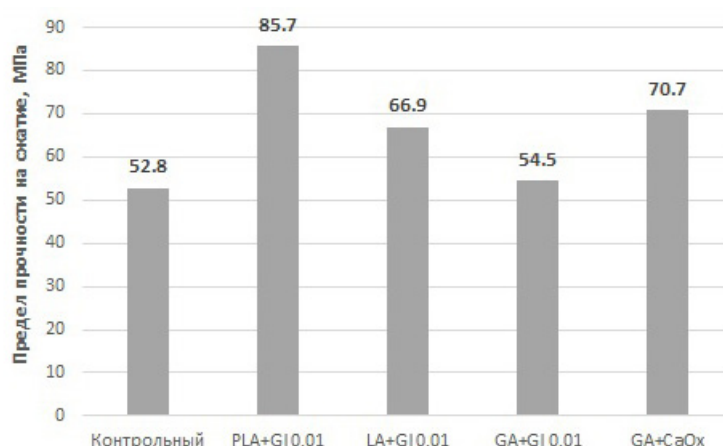


Рисунок 3 – Предел прочности при сжатии цементного камня с КМД в возрасте 28 сут

Figure 3 – Compressive strength of hardened cement paste with CMA at the age of 28 days

Все вышеуказанные комплексные добавки ускоряют начало сроков схватывания. Цементное тесто с КМД состава LA+GI 0,01 схватывается за 20 мин.

Далее были проведены исследования прочностных показателей цементного камня с КМД в ранние сроки твердения и в возрасте 28 сут применительно к возведению монолитных строительных конструкций в летнее время при повышенной температуре, необходимости повышения разопалубочной прочности или оборачиваемости. Результаты определения прочности при сжатии показаны на рисунках 2, 3.

В ранние сроки твердения в цементном камне с КМД LA+GI 0,01 и GA+CaOx прочность повышается на 23,5% по сравнению с контрольным составом.

Наибольший прирост прочности цементного камня модифицированного КМД наблюдается в 28-суточном возрасте. Исходя из результатов испытаний в возрасте 28 сут (см. рисунок 3), существенный прирост прочности цементного камня (на 63% по сравнению с контрольным образцом) обеспечивается с КМД PLA+GI 0,01. У образцов с КМД LA+GI 0,01 и GA+CaOx прирост прочности состав-

ляет от 27 до 34%. При использовании КМД GA+GI 0,01 наблюдается незначительное повышение прочности на сжатие – на 3%.

Для установления механизма формирования структуры цементного камня необходимо идентифицировать фазы, образующиеся в установленное время твердения и степень кристалличности структуры образца. Проведены физико-химические исследования цементного камня в возрасте 28 сут с двумя наиболее эффективными КМД: молочная кислота и глиоксаль – наибольшая ранняя прочность;

полимолочная кислота и глиоксаль – наибольшая прочность в возрасте 28 сут.

На микроснимках цементного камня с КМД PLA+GI 0,01 и LA+GI 0,01 показано, что структуры почти одинаковы (рисунок 4). Однако в структуре цементного камня с КМД молочная кислота с глиоксалем наблюдаются крупные фрагменты кристаллитов и структура более однородна, чем у камня с полимолочной кислотой и глиоксалем.

На рисунке 5 в структуре прослеживаются скрученные в трубочки чешуйки с размерно-

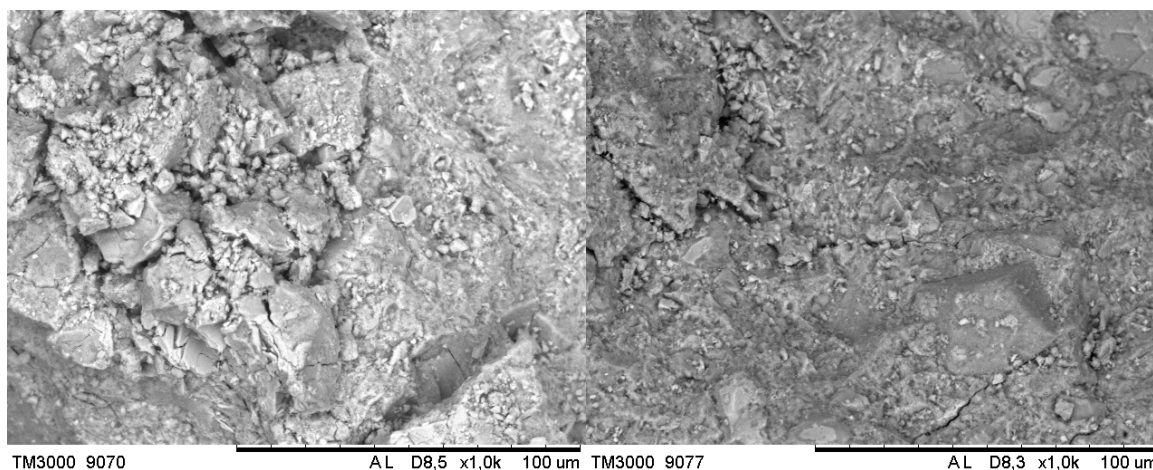


Рисунок 4 – Микрофотография цементного камня, модифицированного молочной кислотой с глиоксалем (слева), полимолочной кислотой с глиоксалем (справа) с увеличением в 600 раз

Figure 4 – Micrograph of a hardened cement paste modified with LA with glyoxal (left), PLA with glyoxal (right) with at 600X magnification

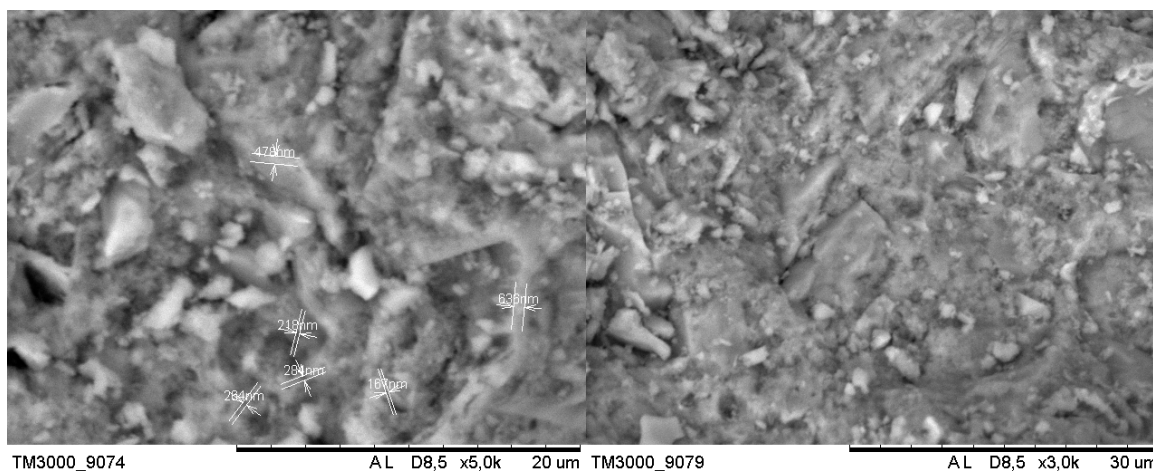


Рисунок 5 – Микрофотография цементного камня, модифицированного молочной кислотой с глиоксалем (слева), полимолочной кислотой с глиоксалем (справа) с увеличением в 6000 раз

Figure 5 – Micrograph of a hardened cement paste modified with LA with glyoxal (left), PLA with glyoxal (right) with at 6000X magnification

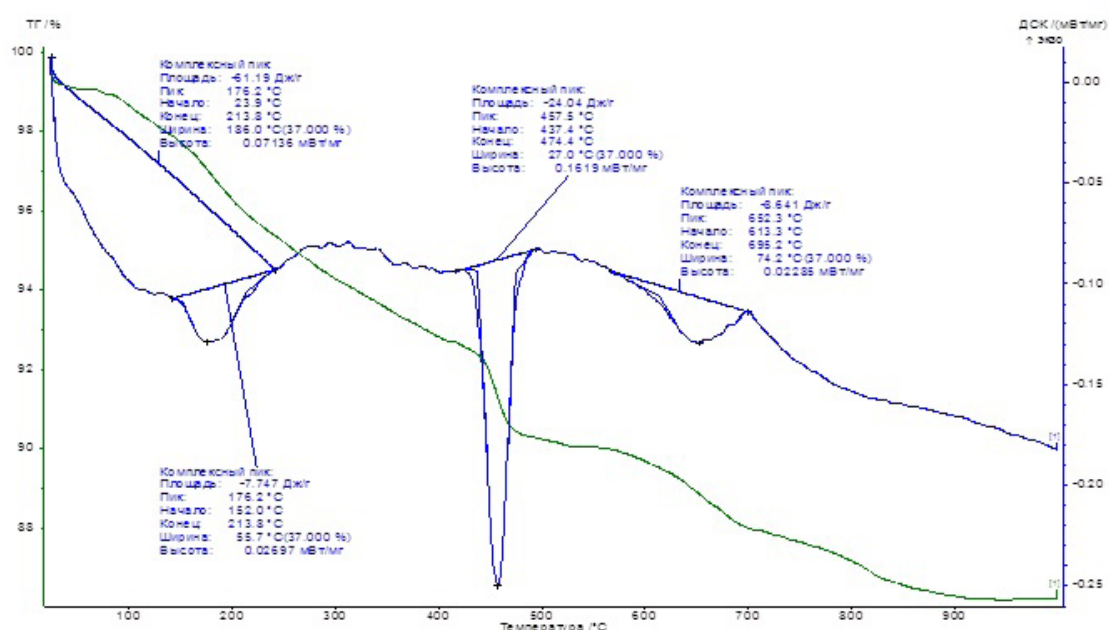


Рисунок 6 – Термограмма цементного камня, модифицированного КМД молочной кислота с глиоксальем

Figure 6 – Thermogram of a hardened cement paste modified by CMA LA with glyoxal

стью 200–400 нм, предположительно низкоосновного гидросиликата типа C-S-H-1. Местами структура аморфна, напоминает гель-структуру, местами кристаллична, в виде плотно уложенных пластин.

По результатам проведенных исследований ДТА, представленных на рисунках 6, 7, 8, установлен фазовый состав цементного камня с КМД и размеры кристаллов.

На рисунке 6 пик при температуре 170 °C свидетельствует о дегидратации гидросульфатоалюминатов, второй пик около 200 °C указывает на дегидратацию гидросиликатов. Эндотермический эффект в виде остроконечной впадины при 457 °C характеризует разложение портландита.

Глубина эффекта при 652 °C позволяет судить о количестве портландита, ширина – о размерах кристаллитов (мелкие кристаллы дегидратируются быстрее в узком диапазоне температур и с большим эндотермическим эффектом, а крупные – медленнее в более широком и с меньшим эндотермическим эффектом). О количестве минерала можно судить также по уменьшению массы при удалении испаряющейся воды в результате дегидратации (зеленая линия), которая на каждом пике круче опускается вниз. Изменение массы на каждом

пике приведено на рисунке 7. Потеря массы составила 4,1%, а тепловой эффект – 69 Дж/г.

На рисунке 7 представлена термограмма цементного камня, модифицированного комплексной добавкой PLA с глиоксальем. Наблюдаются те же самые пики, за исключением пика при 820 °C, который соответствует дегидратации низкоосновных гидросиликатов пластинчатой структуры из группы C-S-H-1, которые на промежутке 800–900 °C, вероятно, переходят в воластонит.

При модифицировании цементного камня PLA с глиоксальем (рисунок 8) количество гидросиликатов больше почти в два раза. Об этом свидетельствует увеличение площади пика при 170 °C. Площадь пика почти в два раза больше – 137,6 Дж/г, в сравнении с цементным камнем с КМД LA и глиоксаль (69 Дж/г).

Установлено, что усредненный размер кристаллитов у образца цементного камня с PLA с глиоксальем примерно такой же, как у цементного камня с КМД, включающей LA и глиоксаль, что согласуется с данными микроскопии. Потеря массы дегидратированной воды составила около 5%, а у образцов с КМД LA с глиоксальем – 7%.

Представленные результаты ДТА дополняют информацию по физико-химическим ис-

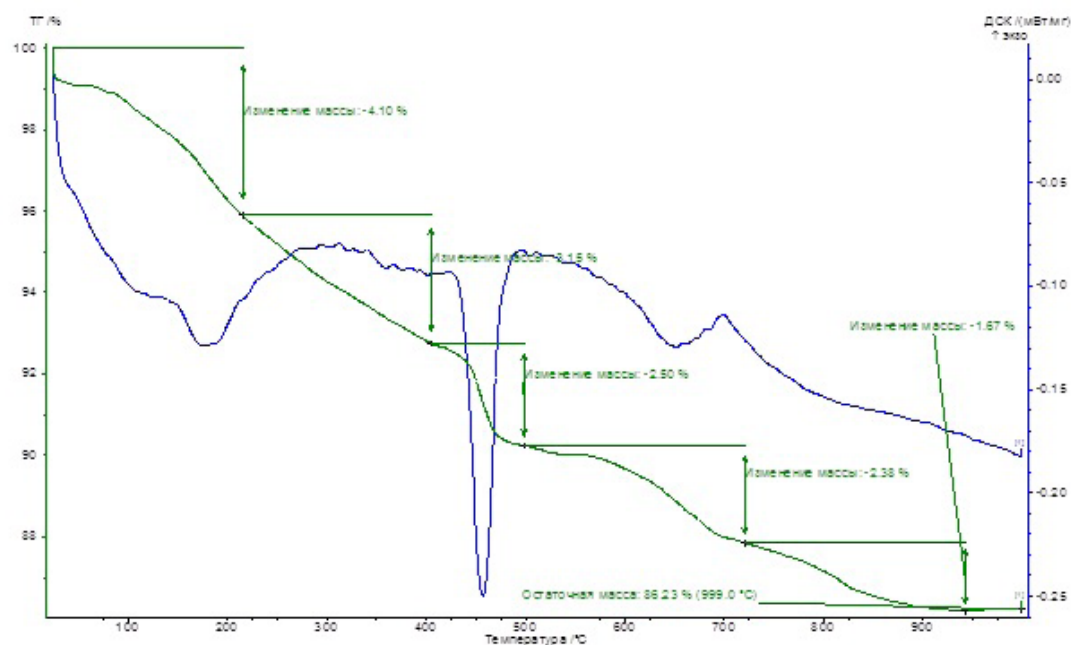


Рисунок 7 – Изменение массы цементного камня, модифицированного КМД LA с глиоксалем, в результате дегидратации воды

Figure 7 – Change in the mass of a sample modified by CMA LA with glyoxal as a result of water dehydration

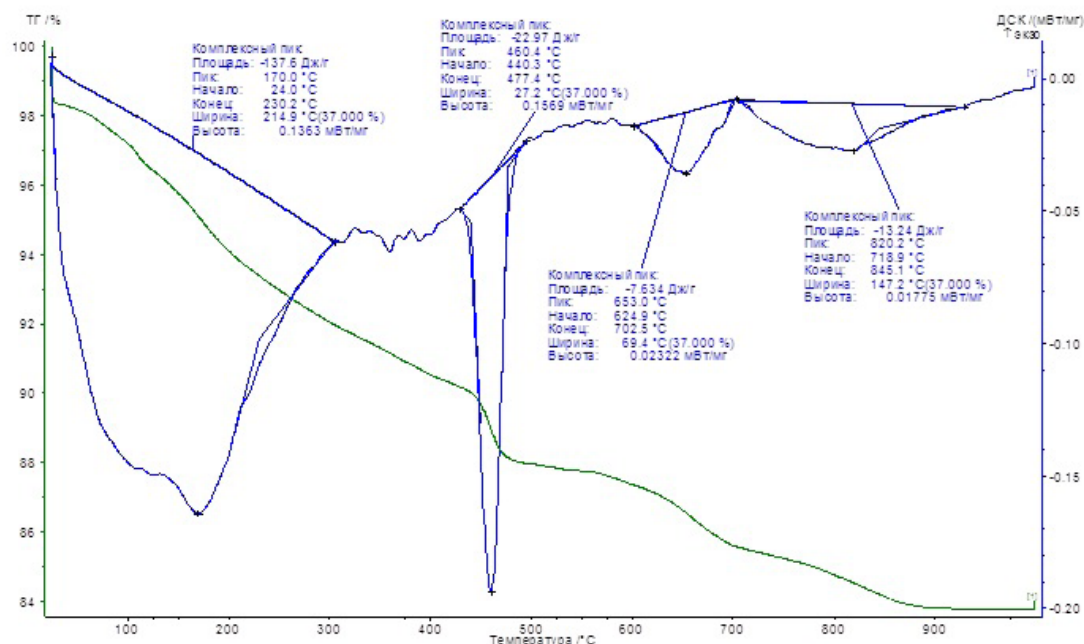


Рисунок 8 – Термограмма цементного камня, модифицированного КМД полимолочная кислота с глиоксалем

Figure 8 – Thermogram of hardened cement paste modified by CMA PLA with glyoxal

следованиям и раскрывают механизм влияния молочной кислоты и ее олигомера на структурообразование цементного камня.

Разработанные комплексные модифицирующие добавки на основе водных растворов глиоксаля и органических кислот рекомендуются использовать в строительстве избирательно в зависимости от требуемой скорости начального структурообразования в условиях естественного твердения и требуемой эксплуатационной прочности [21, 22]:

- КМД PLA+GL 0,01 – при требуемой высокой прочности бетона в ранние сроки (технологии с мгновенной или ускоренной распалубкой отформованных изделий);
- КМД LA+GL 0,01 – при требуемой высокой прочности в стандартные сроки твердения (28 сут).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Научно обоснована возможность управления процессом структурообразования цементных строительных композиций путем введения на стадии приготовления бетонной смеси комплексных модифицирующих добавок на основе водного раствора глиоксаля, молочной и полимолочной кислот, направленно воздействующих на гидратацию минералов цемента и кристаллизацию гидратных новообразований.

2. По результатам физико-химических исследований установлено, что при введении в цементное тесто разработанных комплексных модифицирующих добавок (КМД) на основе водного раствора глиоксаля PLA+GL 0,01 и LA+GL 0,01 снижается нормальная плотность цементного теста, формируется плотная и однородная структура. В структуре цементного камня увеличивается содержание низкоосновных гидросиликатов кальция, повышается однородность зерен кристаллитов по размерам и увеличиваются прочностные характеристики.

3. Комплексная модифицирующая добавка LA+GL0,01 является ускорителем схватывания и твердения, конец схватывания наступает после 20 мин, прирост прочности в возрасте 28 сут составляет 30%, а предел прочности при сжатии в возрасте 3 сут превышает значение предела прочности контрольного состава в возрасте 28 сут.

4. Цементное тесто с КМД PLA+GL0,01 отличается замедленным процессом схватывания, снижением количества воды затворения относительно контрольного состава – на 10%, а также высокой ранней прочностью цемент-

ного камня (53 МПа) и приростом прочности на 63% в 28-суточном возрасте.

5. Разработанные КМД на основе водного раствора глиоксаля PLA+GL0,01 и LA+GL0,01 рекомендованы для использования в строительных процессах избирательно в зависимости от требуемой скорости структурообразования и нормируемой эксплуатационной прочности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Cong X.H., Xue B., Sun J., Sun X.W. Experiment and Research on the Influence of Mineral Admixture on Cement- Based Material Performance // *Applied Mechanics and Materials*. 2012. № 174-177. Pp. 1446-1449.
2. Sokolova Y., Ayzenshtadt A.M., Strokova V.V., Malkov V.S. Surface tension determination in glyoxal-silica dispersed system // *Journal of Physics Conference Series*. 2018. V. 1038 (1). № 01214. DOI: 10.1088/1742-6596/1038/1/012141.
3. Kudyakov A.I., Steshenko A.B. Study of hardened cement paste with crystalline glyoxal // *Key Engineering Materials: Multifunctional Materials: Development and Application*. 2016. Vol. 683. Pp. 113-117. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.683.113.
4. Гайда Ю.В., Айзенштадт А.М., Мальков В.С., Фомченков М.А. Органоминеральная добавка для укрепления песчаных грунтов // *Промышленное и гражданское строительство*. 2015. № 11. С. 17–21.
5. Gandon L., Lehmann R.L., Marcheguet H.G.L., Tarbouriech F.P.M. Production of new compositions from glyoxal and alkali metal silicates. US Patent № 3028340. 1957.
6. Sokolova Y., Ayzenshtadt A.M., Strokova V.V. Evaluation of dispersion interaction in glyoxal/silica organomineral system // *Journal of Physics Conference Series*. 2017. V. 929 (1). № 012110. DOI: 10.1088/1742-6596/929/1/012110.
7. Гайда Ю.В., Айзенштадт А.М., Строкова В.В., Нелюбова В.В. Оптимизация процесса полимеризации глиоксаля – компонента органоминеральной добавки для укрепления песчаных грунтов // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2016. № 5. С. 6–10.
8. Войтович Е.В., Чулкова И.Л., Фомина Е.В., Череватова А.В. Повышение эффективности цементных вяжущих с активным минеральным нанодисперсным компонентом // *Вестник СибАДИ*. 2015. № 5 (45). С.56–62.
9. Simakova A., Kudyakov A., Efremova V., Latypov A. The effects of complex glyoxal based modifiers on properties of cement paste and hardened cement paste // *AIP Conference Proceedings*. 2017. V. 1800. № 020006. DOI: 10.1063/1.4973022.
10. Gorlenko N.P., Sarkisov Yu.S., Volkova V.A. Kul'chenko K. Structurization Processes in the System Cement–Water with Chemical Addition of Glyoxal // *Russian Physics Journal*. 2014. № 57 (2). Pp. 278-284. DOI: 10.1007/s11182-014-0236-4.

11. Горленко Н.П., Рубанов А.В., Саркисов Ю.С. Противоморозная добавка на основе натриевой соли глиоксалиевой кислоты // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. № 5. С. 110–116.
12. Минаев К.М., Мартынова Д.О., Князев А.С., Захаров А.С. Исследование свойств буровых растворов, содержащих глиоксаль и модифицированные глиоксалем полисахариды // Вестник Томского государственного университета. 2014. № 380. С. 225–229.
13. Avzianova E., Brooks S.D. Raman spectroscopy of glyoxal oligomers in aqueous solutions // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013. V. 101. Pp. 40–48.
14. Kudyakov A.I., Steshenko A.B. Investigation of the influence of the crystalline glyoxal on properties of air hardened cement based foam concrete // *Letters on Materials*. 2015. № 5 (1). Pp 3-6. DOI: 10.22226/2410-3535-2015-1-3-6.
15. Kudyakov A.I., Steshenko A.B., Simakova A.S., Latypov A.D. Methods of introduction of glyoxal-containing additives into foam concrete mixture IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 597. № 012037. DOI:10.1088/1757-899X/597/1/012037.
16. Кудяков А.И., Симакова А.С., Кондратенко В.А., Стешенко А.Б., Латыпов А.Д. Влияние органических добавок на свойства цементного теста и камня // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2018. Т. 20, № 6. С. 138–147.
17. Kurten T., Elm J., Prisle N., Mikkelsen K. Computation study of the effect of glyoxal -sulfate clustering on the Henry's law coefficient of glyoxal // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2015. V. 119. № 19. Pp. 4509–4514. dx.doi.org/10.1021/jp510304c.
18. Hazra M., Francisco J., Sinha A. Hydrolysis of gluoxal in in water-restricted environments: formation of organic aerosol precursors through formic acid catalysis // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2014. № 118. Pp. 4095–4105.
19. Чернышов Е.М. Развитие теории системно-структурного материаловедения и высоких технологий строительных композитов нового поколения // *Строительные материалы*. 2011. № 7. С. 54–60.
20. Чулкова И.Л., Галдина В.Д. Влияние состава жидкой фазы на процесс твердения цементов // *Промышленное и гражданское строительство*. 2019. № 12. С. 48–54.
21. Кудяков А.И., Стешенко А.Б., Конушева В.В., Сыркин О.О. Технологические приемы уменьшения усадки неавтоклавного пенобетона и повышения класса по прочности // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2016. № 5(58). С. 129–139.
22. Стешенко А.Б., Кудяков А.И. Исследование влияния кристаллического глиоксала на свойства цементного пенобетона естественного твердения // *Письма о материалах*. 2015. Т. 5, № 1 (17). С. 3-6. DOI: 10.22226/2410-3535-2015-1-3-6.

REFERENCES

1. Cong X.H., Xue B., Sun J., Sun X.W. Experiment and Research on the Influence of Mineral Admixture on Cement- Based Material Performance // *Applied Mechanics and Materials*. 2012. 174-177: 1446-1449.
2. Sokolova Y., Ayzenshtadt A.M., Strokova V.V., Malkov V.S. Surface tension determination in glyoxal-silica dispersed system // *Journal of Physics Conference Series*. 2018. 1038 (1). 01214. DOI: 10.1088/1742-6596/1038/1/012141.
3. Kudyakov A.I., Steshenko A.B. Study of hardened cement paste with crystalline glyoxal // *Key Engineering Materials: Multifunctional Materials: Development and Application*. 2016. 683: 113-117. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.683.113.
4. Gaida Yu.V., Aizenshtadt A.M., Mal'kov V.S., Fomchenkov M.A. Organomineral'naya dobavka dlya ukrepleniya peschanykh gruntov [Organomineral additive for strengthening sandy soils // *Promyshlennoe i Grazhdanskoe Stroitelstvo* (Industrial and civil engineering). 2015. 11: 17-21. (in Russian)
5. Gandon L., Lehmann R. L., Marcheguet H.G.L., Tarbouriech F.P.M. Production of new compositions from glyoxal and alkali metal silicates. US Patent No. 3028340. 1957.
6. Sokolova Y., Ayzenshtadt A.M., Strokova V.V. Evaluation of dispersion interaction in glyoxal/silica organomineral system // *Journal of Physics Conference Series*. 2017. 929 (1). 012110. DOI: 10.1088/1742-6596/929/1/012110.
7. Gaida Yu.V., Aizenshtadt A.M., Strokova V.V., Nelyubova V.V. Optimizatsiya protsessa polimerizatsii glioksalya - komponenta organomineral'noi dobavki dlya ukrepleniya peschanykh gruntov [Optimization of the polymerization process of glyoxal – a component of an organic mineral additive for strengthening sandy soils] // *The Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2016. 5: 6-10. (in Russian)
8. Voytovich E.V., Chulkova I.L., Fomina E.V., Cherevatova A.V. Povyshenie effektivnosti cementnykh vyazhushchih s aktivnym mineral'nykh nanodispersnym komponentom [Increase of efficiency cement knitting with the active mineral nanodisperse component] // *The Russian Automobile and Highway Industry Journal*. 2015. 5 (45): 56-62. (in Russian)
9. Simakova A., Kudyakov A., Efremova V., Latypov A. The effects of complex glyoxal based modifiers on properties of cement paste and hardened cement paste // *AIP Conference Proceedings*. 2017. 1800. 020006. DOI: 10.1063/1.4973022.
10. Gorlenko N.P., Sarkisov Yu.S., Volkova V.A., Kul'chenko K. Structurization Processes in the System Cement–Water with Chemical Addition of Glyoxal // *Russian Physics Journal*. 2014. 57 (2): 278-284. DOI: 10.1007/s11182-014-0236-4.
11. Gorlenko N.P., Rubanov A.V., Sarkisov, Yu.S. Protivomoroznaya dobavka na osnove natrievoy soli glioksaliyevoj kisloty [Antifreeze agent based on sodium salt of glyoxalic acid] *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2015. 5: 110–116. (in Russian)

12. Minaev K.M., Martynova D.O., Knyazev A.S., Zaharov A.S. Issledovanie svoystv burovyyh rastvorov, soderzhashchih glioksal' i modifitsirovannye glioksalem polisaharidy [Investigation of the properties of drilling fluids containing glyoxal and glyoxal-modified polysaccharides] // *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2014. 380: 225-229. (in Russian)
13. Avzianova E., Brooks S.D. Raman spectroscopy of glyoxal oligomers in aqueous solutions // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013. 101: 40–48.
14. Kudyakov A.I., Steshenko A.B. Investigation of the influence of the crystalline glyoxal on properties of air hardened cement based foam concrete // *Letters on Materials*. 2015.5(1): 3-6. DOI: 10.22226/2410-3535-2015-1-3-6.
15. Kudyakov A.I., Steshenko A.B., Simakova A.S., Latypov A.D. Methods of introduction of glyoxal-containing additives into foam concrete mixture IOP Conf. Series: *Materials Science and Engineering*. 2019. 597. No. 012037 DOI:10.1088/1757-899X/597/1/012037.
16. Kudyakov A.I., Simakova A.S., Kondratenko V.A., Steshenko A.B., Latypov A.D. Vliyanie organicheskikh dobavok na svoystva tsementnogo testa i kamnya [Cement paste and brick properties modified by organic additives] *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2018. 20 (6): 138–147. (in Russian)
17. Kurten T., Elm J., Prisle N., Mikkelsen K. Computation study of the effect of glyoxal -sulfate clustering on the Henry's law coefficient of glyoxal // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2015. 119. 19: 4509–4514. dx.doi.org/10.1021/jp510304c.
18. Hazra M., Francisco J., Sinha A. Hydrolysis of gluoxal in in water-restricted environments: formation of organic aerosol precursors through formic acid catalysis // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2014. 118: 4095-4105.
19. Chernyshov E.M. Чернышов Е.М. Razvitiye teorii sistemno-strukturnogo materialovedeniya i vysokikh tekhnologii stroitel'nykh kompozitov novogo pokoleniya [Development of the theory of systemic-structural materials science and high technologies of new generation building composites] // *Stroitel'nye Materialy (Constraction Materials Russia)*. 2011. 7: 54-60. (in Russian)
20. Chulkova I.L., Galdina V.D. Vliyanie sostava zhidkoj fazy na process tverdeniya cementov [Influence of composition of a liquid phase at hardening of cements] // *Promyshlennoe i Grazhdanskoe Stroitel'stvo (Industrial and civil engineering)*. 2019. 12: 48-54.
21. Kudyakov A.I., Steshenko A.B., Konusheva V.V., Syrkin O.O. Tekhnologicheskie priemy umen'sheniya usadki neavtoklavnogo penobetona i povysheniya klassa po prochnosti [Production methods of reducing non-autoclave foamed concrete shrinkage and increasing its quality class]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2016. 5 (58): 129-139.
22. Steshenko A.B., Kudyakov A.I. Issledovanie vliyaniya kristallicheskogo glioksalya na svoystva cementnogo penobetona estestvennogo tverdeniya [Investigation of the influence of the crystalline glyoxal on properties of air hardened cement based foam concrete] // *Letters on Materials*. 2015. 5. 1 (17): 3-6. DOI: 10.22226/2410-3535-2015-1-3-6.

mentnogo penobetona estestvennogo tverdeniya [Investigation of the influence of the crystalline glyoxal on properties of air hardened cement based foam concrete] // *Letters on Materials*. 2015. 5. 1 (17): 3-6. DOI: 10.22226/2410-3535-2015-1-3-6.

ВКЛАД СОАВТОРОВ

Кудяков А.И. Формулировка направления и темы исследования, подбор теоретической базы для проведения эксперимента. Контроль и консультирование по вопросам эксперимента и написанию статьи.

Симакова А.С. Составление плана проведения эксперимента, подготовка и применение комплексных модифицирующих добавок для проведения эксперимента. Проведение эксперимента. Организация и расшифровка данных физико-химических методов исследования цементных композиций.

Стешенко А.Б. Проведение эксперимента, написание, редактирование и оформление статьи.

COAUTHORTS CONTRIBUTION

Aleksander I. Kudyakov – Formulation of the direction and topic of the research, selection of a theoretical basis for the experiment. Supervising and advising on the conduct of the experiment and the writing of the article.

Anna S. Simakova – Drawing up a plan for the experiment, the preparation and the use of complex modifying additives for the experiment. Carrying out the experiment. Organization and decoding of data on physicochemical methods for studying cement compositions.

Aleksey B. Steshenko – Carrying out the experiment, writing, editing and layout of the article.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кудяков Александр Иванович – д-р. техн. наук, проф., проф. кафедры строительных материалов и технологий.

Симакова Анна Сергеевна – начальник управления научной деятельности Томского государственного архитектурно-строительного университета.

Стешенко Алексей Борисович – канд. техн. наук, доц. кафедры строительных материалов и технологий.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Aleksander I. Kudyakov – Dr. of Sci., Professor, Professor of the Building Materials Department, Tomsk State University of Architecture and Building.

Anna S. Simakova – Head of the Scientific Activity Department, Tomsk State University of Architecture and Building.

Aleksey B. Steshenko – Cand. of Sci., Associate Professor of the Building Materials Department, Tomsk State University of Architecture and Building.