

ИННОВАЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ К УЛУЧШЕНИЮ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТНОГО БЕТОНА С ПРИМЕНЕНИЕМ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ

<https://doi.org/10.5281/zenodo.18522691>

Нелюфар Умаровна Дадабаева

Ташкентский государственный транспортный университет

старший преподаватель

кафедры: «Экономика транспорта»

+998935332244

Nelyufardadabayeva@gmail.com

<https://orcid.org/0009-0005-8002-1323>

Ключевые слова

пластифицирующие добавки в бетон, поликарбоксилатные суперпластификаторы, стерический эффект, воздухововлечение, явление «переразжижение» (over-fluidification), водоредуцирующий эффект.

Keywords

plasticizing additives in concrete, polycarboxylate superplasticizers, steric effect, durability, workability, over-fluidification, water reducing effect.

INNOVATIVE APPROACHES TO IMPROVING THE CHARACTERISTICS OF COMPOSITE CONCRETE USING SUPERPLASTICIZERS

Аннотация

В настоящее время цементный бетон остается основным конструкционным материалом, и поэтому проблемы улучшения его технологической прочности и долговечности являются актуальными. Из добавок, нашедших наиболее широкое применение в производстве бетона и железобетона, на первом месте стоят пластифицирующие добавки, среди которых особое внимание специалистов и ученых привлекают суперпластификаторы на поликарбоксилатной основе (гиперпластификаторы). Приведена классификация и механизм действия, положительные и вместе с тем отрицательные стороны использования суперпластифицирующих добавок в технологии изготовления бетона.

Annotation

Today cement concrete is the main structural material, that's why the

problems of improvement of its technological strength and durability are highly relevant. Among the additives, which are widest used in the production of concrete and reinforced concrete, there are in the first place polycarboxylate superplasticizers which attract special attention of specialists and scientists. Classification and the working mechanisms, positive and at the same time negative sides of using superplasticizing additives in concrete manufacturing techniques is given.

В современном строительстве реализация сложных проектов требует разработки эффективных и качественных бетонов, которые не могут быть решены без применения в технологии бетона пластифицирующих добавок. Современные технологии в строительстве позволяют значительно улучшить характеристики бетона с использованием суперпластификаторов. Суперпластификаторы – это добавки, которые позволяют увеличить текучесть бетонной смеси без увеличения водоцементного числа. Это позволяет достичь более высокой прочности и устойчивости бетона при меньших затратах на материалы. Пластифицирующие добавки отличаются высокой эффективностью и отсутствием отрицательного действия на бетон и арматуру. Наибольший интерес представляют пластифицирующие добавки из семейства супер и гиперпластификаторов [1].

Использование суперпластификаторов позволяет улучшить работоспособность бетонной смеси, уменьшить ее вязкость и повысить ее текучесть, что ускоряет процесс укладки и улучшает качество поверхности готового изделия. Кроме того, суперпластификаторы способствуют уменьшению количества воды в бетоне, что повышает его прочностные характеристики и устойчивость к различным воздействиям. По способу получения суперпластификаторы бывают: искусственно синтезированные и получаемые переработкой сырья животного происхождения или различных отходов промышленности. В таблице приводится классификация в зависимости от химической основы [2].

Первые три группы известны достаточно давно, поэтому они называются традиционными.

Таблица 1

Классификация суперпластификаторов в зависимости от химической основы

Год откры- тия	Групп а	Тип	Снижение водосодержа- ния, %	Название пластификато- ров
----------------------	------------	-----	------------------------------------	----------------------------------

1960	1	Сульфомеламин-формальдегид MSF	15-30	НИЛ-10, 10-03, Мелмент, Конпласт, Микамент-ФФ
1932	2	Сульфонафталин-Формальдегид NSF	5-15	ЛСТМ, ХДСК-1, Plastiment BV 40
1939	3	Модифицированные лигно-сульфонаты LS	15-25	С-3, 40-03, Дофен, Майти, Кормикс, Кризоллюид
1993	4	Поликарбоксилат А	20-30	Мелфлюкс 1641 F, Voer-ment FM 787
1997	-	Эфир поликарбоксилановый PE или PCE	25-40	Sika ViskoCrete-ONE, 20GOLD
1997	-	Сополимер акриловый САЕ	25-40	Флюкс 1

Достоинствами применение суперпластификатора является:

- увеличение подвижности бетонной смеси от П1 до П5;
- снижение водопотребности при затворении вяжущего вещества на 20-25 %;
- увеличение итоговых прочностных характеристик на 25 % и более;
- увеличение в 1,5-1,6 раза сцепления бетона с арматурой;
- получение бетонов с повышенной влагонепроницаемостью, трещиностойкостью, морозостойкостью (350 циклов);
- снижение расхода цемента до 25 % [2-3].

Таким образом, использование суперпластификаторов в производстве бетона позволяет значительно улучшить качество строительных конструкций, повысить их прочность и долговечность, а также снизить затраты на материалы и улучшить условия труда на строительном объекте.

Суперпластификаторы относятся к ПАВ, поэтому их основным свойством является способность их молекул адсорбироваться на поверхности цементных частиц, с образованием при этом очень тонкого моно- или бимолекулярный слой, повышающего дзета-потенциал на поверхности частиц цемента. В результате, межфазовая энергия сцепления частиц уменьшается и увеличивается степень дезагрегация частиц [3-8]. Освобождающаяся им- мобилизованная вода выступает в качестве пластифицирующего вещества. Адсорбированный слой уменьшает микрошероховатость частиц, тем самым между ними снижается коэффициент трения. И, наконец, возникновение одноименного

электрического заряда при адсорбции молекул суперпластификатора на поверхности цементных частиц исключает возможность их сцепления при действии электростатических сил, снижая, тем самым, вязкость суспензии. Вместе с ростом кристаллов новообразований в процессе гидратации отталкивающее действие молекул с одноименным электрическим зарядом прекращается, и подвижность бетонного раствора уменьшается [2, 6]. В результате с добавлением суперпластификатора доля мелких фракций цементных частиц увеличивается почти в 2 раза [3].

Механизм действия пластификаторов нового поколения (гиперпластификаторов) основан на взаимосвязи электростатического и пространственного эффекта, достигаемого за счет боковых гидрофобных полиэфирных цепей молекулы поликарбоксилатного эфира. Батраков В.Г. [2] отмечает, что сферическое отталкивание сильнее, чем электростатическое. По его мнению, это можно объяснить, приняв во внимание ионную силу водной фазы цементирующей смеси. Из-за высокой концентрации ионов электростатический эффект будет экранирован, и поэтому не таким сильным. На стерический эффект также будет влиять ионная сила, но он может "потянуться" и преодолеть это за более длительное время в отличие от электростатического эффекта. Поликарбоксилатные суперпластификаторы представляют собой инновационные добавки, которые способны значительно улучшить технические характеристики бетона. Они обладают высокой диспергирующей способностью и могут существенно снизить водоизбыток в бетоне, что позволяет достичь высокой подвижности смеси без увеличения водоцементного соотношения. Это, в свою очередь, способствует улучшению прочности и долговечности бетона.

Преимущества применения поликарбоксилатных суперпластификаторов включают:

1. Улучшенную работоспособность бетонной смеси.
2. Снижение водоизбытка, что способствует уменьшению пористости и повышению прочности бетона.
3. Возможность создания высокопрочных и высокодолговечных композиций бетона.
4. Улучшенную адгезию между цементом и заполнителями.

В отличие от традиционных суперпластификаторов роль дзетапотенциала при действии поликарбоксилатов намного меньше, что, по мнению ученых, связано с характерными поперечными связями, а также двух- или трехмерной формой молекул, что создает объемную адсорбционную оболочку вокруг частиц цемента [9-12]. В результате время

пластифицирующего действия поликарбоксилатов увеличивается в 3-4 раза по сравнению с сульфомеланиновыми, сульфонафталиновыми формальдегидами или лигносульфонатами [3]. Это позволяет не только повысить подвижность бетонной смеси в ранние сроки, но и сохранять ее в течение большего периода времени, что положительно сказывается на увеличении времени перевозки бетонных смесей с заводов к местам строительства. Действие поликарбоксилатного суперпластификатора заключается в том, что его частицы адсорбируются на поверхности цементных зерен и сообщают им отрицательный заряд.

Только небольшая часть цементного зерна покрыта полимером, и свободной поверхности флюкулы цемента достаточно для доступа воды и протекания реакции гидратации. Стоит отметить, что структуры полимеров различаются по длине основной цепи, длине боковых цепей, количеству боковых цепей и ионному заряду. Поэтому свойствами данных полимеров можно управлять, изменяя молекулярную структуру и направленно воздействуя на свойства бетона [3]. К примеру, в [13,14] отмечается необходимость создания на стадии синтеза полимера с более жесткой структурой в целях исключения возможности сворачивания традиционных поликарбоксилатов в клубки в солесодержащих средах, т.е. жидком состоянии бетонной смеси.

Таким образом, применение поликарбоксилатных суперпластификаторов представляет собой инновационный подход к улучшению характеристик композитного бетона, позволяя создавать более прочные, долговечные и устойчивые конструкции.

С развитием применения пластификаторов становится возможным получение композиционных бетонов с более высокими прочностными и технологическими характеристиками [15]. К примеру, с помощью пластификаторов можно получить самоуплотняющийся бетон, имеющий высокие прочностные свойства. Причем, он не нуждается в применении уплотнителей, тем самым повышается его удобоукладываемость. Именно правильное сочетание микронаполнителей и суперпластификаторов дает возможность получать самоуплотняющийся бетон высокого качества [16].

Суперпластификаторы добавляют в бетонные смеси после воды затворения, так как именно в этом случае, улучшается их эффективность [3], в количестве 0,7-1,5 % от массы цемента в перерасчете на сухое вещество. Причем, для высокоалюминатных цементов эта доза должна быть выше [4].

Суперпластификаторы с эффектом замедления схватывания используются при приготовлении торкретбетона для обеспечения, прежде

всего, сохраняемости бетонной смеси, а также уменьшения водоцементного соотношения и низкой водопроницаемости [19].

Гиперпластификаторы активно применяются при устройстве полов, как компоненты клеевых, ремонтных и огнеупорных составов, а также шпатлевках. К примеру, их добавление при устройстве полов в количестве всего 0,008-0,03% полностью решает проблему увеличения времени подвижности смеси и агломерации частиц [17,18].

Согласно исследованиям [20] установлено, что большое влияние на реологию цементных систем оказывает не только образование этtringита, но и сингениита $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$. При введении K_2SO_4 наблюдается повышение вязкости в случае поликарбоксилатов в два и более раза выше, по сравнению с нафталинформальдегидным суперпластификатором [20]. Отмечается, что пластифицирующее действие поликарбоксилатов зависит не только от количества C_3A (с увеличением содержания C_3A эффективность суперпластификаторов снижается, причем при высоких концентрациях суперпластификатора трехкальциевый алюминат влияет на свойства цементного теста незначительно [2]), но и от природы сульфата кальция: чем выше алюминатность цемента, тем сильнее выражена зависимость начальной подвижности от скорости растворения сульфата кальция [21].

Вместе с тем, распространенное представление о техническом преимуществе поликарбоксилатов перед полиметиленафталинсульфонатами аргументировано опровергнуто в работах [21] для самоуплотняющихся бетонов. При сопоставительном анализе промышленного нафталинформальдегидного суперпластификатора и двух промышленных поликарбоксилатов на двух видах портландцемента, показатели, отображающие интегральные потребности свойства бетона, оказались выше для добавки полинафталинсульфонатного типа. Однако, установлено также, что для сульфонафталинформальдегидных и сульфомеломинформальдегидных добавок (C_3 , Peramin SMF 30, Melment 10) свойственна быстрая потеря удобоукладываемости смеси, в то время как суперпластификатор на поликарбоксилатной основе (Мельфлюкс F 1641 и WoermentFM 787) обладает длительным действием [22].

Вовк А.И. в своей статье [23] пишет о проблемах, возникающих при применении поликарбоксилата в бетонах, а также объясняет механизм их возникновения. По его мнению, главным недостатком использования суперпластификаторов явилось воздухововлечение, которое составляет 5 % и более, причем, эта проблема решалась добавлением пеногасителей или воздухоудаляющих добавок, однако он подчеркивает, что решенной до конца

ее считать нельзя [24]. Так, введением гидrolитически отщепляемых фрагментов, обладающих пеногасящими свойствами, пытаются решить проблему стабильности воздуходержания в бетонной смеси. Кроме того, наличие пеногасителя в суперпластификаторах делает проблематичным их совместное применение с воздухововлекающими добавками, которые вводятся для достижения высокой степени морозостойкости бетонов [24]. Причем последний аргумент, по его мнению, может стать главным для стран с суровым климатом [22]. В связи с чем, компанией «Полипласт» активно разрабатываются составы противоморозных добавок, к примеру, Криопласт ПК эффективен при температурах вплоть до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ при дозировке 2-3% по товарному веществу [25].

Еще одной проблемой, активно обсуждаемой на заседаниях последних Международных конференций по суперпластификаторам, стала так называемая несовместимость (incompatibility) между добавками на основе поликарбоксилатов и различными видами цементов [26]. В [27] автор отмечает, что сам термин «несовместимость», «не совсем точно передает суть проблемы, поскольку речь идет не о принципиальной несовместимости поликарбоксилатов с цементами, а о чрезвычайно выраженной зависимости эффективности добавок этого типа от химико-минералогического состава цементов» [23]. Также, он подчеркивает, что первоначально выделяли проблему зависимости суперпластификаторов данного типа от содержания свободных щелочей [28]. В [23] показано, что добавки на поликарбоксилатной основе обладают более низкой адсорбционной активностью по отношению к C_3A (трехкальциевый алюминат) по сравнению с добавками нафталинсульфонатного типа, что, по его мнению, обусловлено наличием в их составе большого количества неионизированных групп и различиями в свойствах COONa и SO_3Na -групп), в связи с чем при высоком содержании свободных щелочей в составе портландцемента поликарбоксилаты не могут адсорбироваться на поверхности гидратированных зерен и обеспечивать эффективный пластифицирующий эффект. Кроме того, в [25,29] отмечается, что в щелочной среде, которая типична для бетона, при добавлении персульфата аммония в качестве инициатора реакции синтеза поликарбоксилатов, соли аммония распадаются с выделением аммиака. В результате, появляется запах аммиака, хотя и не столь сильный, по сравнению с добавками на основе нитрата кальция. Эту проблему решают пропиткой поверхности бетона сплошным полимерным слоем, веществами, способными адсорбировать аммиак или связывать его в стабильные нелетучие соединения, обработкой бетона водными растворами сильных окислителей – KMnO_4 ,

$K_2Cr_2O_7$, смесью $Na-NO_2+KMnO_4$ и т.п. [29]. Наиболее существенным способом является фотокаталитическое окисление до элементарного азота [29]. Более того, на предприятиях компании «Полипласт» используют инициатор, не содержащий соединений аммония [25].

В докладе К.Ямады [23] на 6-й Международной конференции по суперпластификаторам на примере трех японских и трех европейских портланд цементов было показано, что для нафталинформальдегидных суперпластификаторов зависимость расплыва цементных паст от дозировки добавки выражается практически параллельными прямыми, в то время как для поликарбоксилатов прямые могут иметь различный наклон, причем, зависимости сильно отличаются в зависимости от производства. К. Ямада пришел к выводу о том, что поликарбоксилаты, с одинаковым значением молекулярной массы, длиной боковой цепи и незначительным различием в содержании карбоксильных групп, совершенно различно взаимодействуют с цементами, близкими по химико-минералогическому составу [30].

Сильная зависимость пластифицирующей способности поликарбоксилатов от состава цемента отражена в явлении «переразжижения» (overfluidification [20,31]), когда подвижность цементных систем со временем не снижается, а, наоборот, возрастает. В связи с тем, что величина такого эффекта зависит не только от содержания свободных щелочей и природы сульфата кальция, но и от температуры бетонной смеси, продолжительности и скорости перемешивания и даже от количества заряженных групп вдобавке, заранее учесть этот эффект практически нельзя, а его проявление приводит к тому, что при транспортировке смесь расслаивается [10].

В [32] подчеркивается актуальность вопроса влияния составляющих бетонной смеси на тепловыделение в процессе гидратации цементов, так как от этого зависит продолжительность выдерживания монолитных конструкций в опалубке, а также отмечается, что применение такого гиперпластификатора как ViscoCrete 5 Neu в общем не влияет на тепловыделения бетона.

В последние годы на рынке добавок в бетоны появились новые типы суперпластификаторов, не только зарубежных, но и отечественных фирм [33-38]. Согласно испытаниям [39] особый интерес представляют добавки компании «Полипласт», среди которых наибольший эффект начальной пластификации дают такие добавки, как Полипласт-3 МБ, Полипласт СП СУБ тип2, Лина-микс СП-180 тип2. В работах [40-41] по исследованию влияния отечественных гиперпластификаторов на поликарбоксилатной основе

«Мобет марки 2», «Антигидрон марки 5», «Одолит-К», «Одолит-Т» на нормальную густоту цементного теста и сроки схватывания было установлено, что все изучаемые добавки обладают высокой водоредуцирующей способностью. Добавление таких добавок, как «Мобет-2» и «Одолит-К» позволяют снизить водоцементное отношение в среднем на 27 %, в то время как суперпластификатор С-3 снижает только на 16 %. Высокий водоредуцирующий эффект приводит к повышению плотности, прочности и морозостойкости бетона [40]. Водонепроницаемость бетона возрастает от 3 до 7 ступеней [40].

Применение гиперпластификаторов в республике Узбекистан началось относительно недавно, химические добавки для бетона – UNIRHEO Компания СП ООО "UNICHEM" с 2019 года занимает лидирующие позиции в области разработки, производства и внедрения добавок для бетонов. Наши добавки с успехом применяются при строительстве дорожных покрытий, мостовых сооружений, изделий ЖБИ и объектах общего назначения на всей территории Республики Узбекистан, а так же в странах ближнего зарубежья. Компания производит следующие виды добавок для бетона: суперпластификаторы, гиперпластификаторы, ускорители твердения, замедлители схватывания, противоморозные добавки, воздухововлекающие, комплексные добавки. Применение наших добавок позволяет значительно снизить себестоимость бетонных смесей и улучшить технологические характеристики. В случае необходимости, специалисты нашей компании разработают добавки для конкретных технологических целей и материалов, а также оказывают технологическую помощь по внедрению добавок и оптимизации составов бетонных смесей. Хотим отметить что в числе наших крупных потребителей и постоянных партнеров это лидеры производства бетонов и строительных работ такие как Enter Engineering PTE LTD СЦ Самарканд, Enter Engineering PTE LTD МТО Бухара, Enter Engineering PTE LTD ПУ Фергана, Enter Engineering MOF-3 AGMK, Durable ЖБИ Ташкент, ООО JINSHUN строительство гидро электро станции Ширин, ООО HAI FENG BUSINESS строительство ветровой электро станции и множество менее крупных производителей бетона. Опыт сочетания модификаций поликарбосилата с разными видами цементов не так много. Одними из первых начали применяться суперпластификаторы марки «Зика» (Sika). Согласно сравнительным испытаниям [39] пластифицирующих добавок серии Sika наилучший пластифицирующий эффект (рост распыла в 2-3 раза), а также его стабильность показала добавка Sika ViscoCrete 5-800/5-600. В связи с проблемой особой чувствительности поликарбосилатов к

минералогическому составу клинкера цемента, на кафедре строительных материалов Казанского государственного архитектурно-строительного университета авторами были проведены исследования [42] добавок серии Вискокрит (ViscoCrete): SikaViscoCrete 20 HE и SikaViscoCrete 20 GOLD для бетонов, подвергающихся тепловлажностной обработке и SikaViscoCrete 5-800 SikaViscoCrete 5-600 для бетонов естественного твердения. Опыты проводились на портландцементях производства ОАО «Кизилкумвцемент» М500 ДО и цементного завода М400 ДО – наиболее распространенных на заводах ЖБИ РУз. В результате полученных данных была экспериментально показана значимость правильности подбора пары «поликарбоксилат – цемент» и влияние таких пар на технологические и прочностные свойства бетона. Кроме того, были сделаны выводы о том, что при выборе вида добавки нужно учитывать также технологию изготовления изделия (например, время формования смеси) [42].

Результаты сравнительных испытаний образцов на основе поликарбоксилатных суперпластификаторов [42] показали преимущества в свойствах состава бетона по сравнению с составами на основе традиционного суперпластификатора С-3, наиболее часто применяемого в производстве ЖБИ изделий заводов Республики Узбекистан.

Таблица№2

№	Пропорции состава	1	2
1	Расход цемента, кг	420	420
2	Расход воды, л	150	165
3	Расход песка, кг	800	800
4	Расход щебня, кг	910	910
5	Расход минеральной добавки, кг	70	70
6	Расход добавки – суперпластификатора, %	0,8	0,8
7	Распыль конуса. мм	600	600
8	Предельное направление сдвига, Па, по Rheometer	972,7	359,4
9	Вязкость смеси, Па*с, по ICARheometer	133,4	49,2
10	Время протекания через V – образную воронку, по EN12350	27	14

Полученные данные в таблице№2 свидетельствуют о том, что при проектировании состава бетонной смеси очень важно правильно подобрать не только пропорции компонентов, но и учесть взаимодействие определенного вида суперпластификатора с данным видом цемента. Именно

такой подход позволит достигнуть не только улучшения прочностных и технологических характеристик бетонов, но приведет к повышению уровня надежности и качества получаемых изделий, а также позволит сократить материальные затраты на производство, что также актуально в наше время [42].

Таким образом, все большее распространение получают суперпластификаторы на поликарбоксилатной основе из-за ряда преимуществ перед традиционными суперпластификаторами. Вместе с тем, ввиду ряда таких недостатков, как воздухововлечение и несовместимость между поликарбоксилатами и различными цементами, невозможность в достаточной мере адсорбироваться на поверхности гидратированных зерен и обеспечить достаточный пластифицирующий эффект системы при наличии большого количества свободных щелочей в составе портландцемента, использование гиперпластификаторов требуют дополнительных исследований и решения вышеуказанных проблем.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Калашников В. И. Терминология науки о бетонах нового поколения // Строительные материалы. № 3. 2011. С. 103-106.
2. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. – М., Технопроект. 1998. – 768 с.
3. Химические добавки для модификации бетона: монография / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. – М. : Казанский Государственный архитектурно-строительный университет: Издательство «Палеотип», 2006. – 244 с.
4. Добролюбов Г., Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Прогнозирование долговечности бетона с добавками. М.: Стройиздат. 1983. С. 134
5. Базанов С.М., Торопова М.В. Самоуплотняющийся бетон – эффективный инструмент в решении задач строительства. URL: <http://www.allbeton.ru/article/36/13.html> (дата обращения: 09.01.2013).
6. Модифицирующие добавки для сухих строительных смесей. URL: <http://www.trotuar.ru/forms/articles/superpl.shtml> (дата обращения: 15.03.2012).
7. Касторных Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы. Учебное пособие/ Касторных Л.И.. – Ростов- на-Дону.: Феникс, 2005. – 221 с.
8. Каталог химических добавок для бетонов и растворов. М.: МАДИИ/ ГТУ. 2002. - 10с.
9. Jeknavorian A., Roberts L., Jardine L. et al. Condensed Polyacrylic Acid-

Aminated Polyether Polymers as Super- plasticizers for Concrete. // Proceedings Fifth CAN- MET/ACI Int. Conference. Rome, Italy, 1997, SP 173-4.

10. Ohta A., Sugiyama T., Tanaka Y. Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxylate-Based Superplasticizers

// Proceedings Fifth CANMET/ACI Int. Conference. Rome, Italy, 1997, SP 173-19.

11. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Батраков В.Г. Ком- плексный модификатор бетона марки МБ-01. // Бетон и железобетон, № 5, 1997, с.38-41.

12. Батраков В.Г., Файнер М.Ш. Ресурсосберегающий эффект модификаторов бетона//Бетон ижелезобетон.- 1991- №3. -С.3-5.

13. Houst Y.F., Bowen P., Perche F. Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). Cem. and Concr. Res. 2008. V.38, pp. 1197-1209.

14. Giraudeau C., d'Espinose de Lacaillerie J.-B., Souquir Z. et al. Surface and intercalation chemistry of polycarboxylate copolymers in cementitious systems. J. Am. Cer. Soc., 2009. V. 92, №11, pp. 471-2488.