

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ ДОБАВОК ПЛАСТИФИКАТОРОВ ДЛЯ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

Канд. хим. наук, доц. ЮХНЕВСКИЙ П. И.

Белорусский национальный технический университет

Химические добавки-пластификаторы влияют на свойства цементного бетона через функциональные группы, а механизм их действия большинство исследователей [1, 2] относят к адсорбционному, имеющему ионно-электростатическую природу. Как было показано нами ранее [3], одной из численных характеристик электронной структуры химических добавок для установления связи «структура – свойства», характеристики основного эффекта действия добавки пластификатора могут применяться дипольные моменты молекул.

Величины дипольных моментов молекул позволяют судить о распределении электронной плотности в молекулах и зависимости этого распределения от влияния отдельных заместителей. Данные о дипольных моментах молекул используют для установления конформации молекул, конформационного и изомерного состава вещества, а также в корреляционном анализе.

В литературе отсутствуют сведения о величине дипольных моментов молекул химических добавок пластификаторов бетона и методике их определения. Молекулы химдобавок являются полярными веществами, а применительно к водным растворам – еще и распределены в полярном растворителе. Все это привносит существенные особенности в методику определения дипольных моментов молекул.

Цель данной работы – экспериментальное определение дипольных моментов молекул пластифицирующих добавок для цементных бетонов.

Дипольные моменты молекул могут быть рассчитаны квантовохимическими методами или определены экспериментально. Наиболее широкое распространение получили методы определения дипольных моментов, основанные на измерении диэлектрической проницаемости ϵ вещества. Переход от измеряемого значения ϵ

газа, чистой жидкости или разбавленного раствора, т. е. макроскопической характеристики диэлектрика, к величине дипольного момента основан на теории поляризации диэлектриков. Считается, что при наложении электрического поля на диэлектрик его полная поляризация P складывается из наведенной или индуцированной поляризации $P_{\text{пм}}$ и ориентационной поляризации $P_{\text{ор}}$ и связана с дипольным моментом μ уравнением Ланжевена – Дебая [4, 5]

$$P = P_{\text{пм}} + P_{\text{ор}} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (1)$$

где M – молекулярная масса; d – плотность; α – поляризуемость молекулы; N_A – число Авогадро; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Или в СИ уравнение (1) можно записать

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad \text{м}^3/\text{моль}, \quad (2)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная.

Формулу (2) можно представить в виде

$$P = a + \frac{b}{T}, \quad (3)$$

где $a = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha$, ..., $b = \frac{4}{9} \pi N_A \frac{\mu^2}{k}$.

Отсюда видно, что ориентационная поляризация зависит от температуры и является линейной функцией $1/T$.

Методика эксперимента. Для нахождения постоянного дипольного момента вещества в порошково-воздушной смеси измеряли диэлектрическую проницаемость исследуемого вещества при нескольких температурах. По формуле (1) находили соответствующие значения молекулярной поляризации P и наносили их на график как функцию от $1/T$. При этом тангенс

угла наклона полученной прямой дает значение b [5].

Для водных растворов добавок суперпластификаторов использовали формулу для расчета дипольного момента полярного вещества в полярном растворителе [4]

$$\frac{4}{3} \pi N_A \frac{\mu_1^2 x_1 + \mu_2^2 x_2}{3kT} = P_{p-pa}^{op} = \left[\frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{d_{1,2}} \right] \times \left[\frac{(\varepsilon_{1,2} - 1)(\varepsilon_{1,2} + 2)}{8\varepsilon_{1,2}} - \frac{(n_{1,2}^2 - 1)(n_{1,2}^2 + 2)}{8n_{1,2}} \right], \quad (4)$$

где $\varepsilon_{1,2}$, $n_{1,2}$, $d_{1,2}$ – соответственно диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и плотность раствора химдобавки; M_1 и M_2 – молекулярные массы растворителя (воды) и растворимого вещества; x_1 и x_2 – их мольные доли; P_{p-pa}^{op} – ориентационная поляризация раствора.

Рассчитав P_{p-pa}^{op} и переписав левую часть уравнения (4) в СИ, получим

$$\frac{N_A \mu_1^2 x_1 + \mu_2^2 x_2}{3\varepsilon_0 kT} = P_{p-pa}^{op}, \quad \text{м}^3/\text{моль}, \quad (5)$$

где $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; $k = 1,380662 \times 10^{-23}$ Дж/К; ε_0 – электрическая постоянная, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ ф/м; μ_1 , x_1 и μ_2 , x_2 – соответственно дипольные моменты и молярные доли растворенного вещества добавки и растворителя (воды).

Пересчет весовых процентов в мольные производили по формуле

$$x_1 = \frac{100}{1 + \frac{100 - P_1}{P_1} \frac{M_1}{M_2}}, \quad (6)$$

где P_1 – концентрация добавки в весовых процентах.

Умножив молекулярную массу вещества в атомных единицах массы на $1,66057 \cdot 10^{-27}$, получаем абсолютную массу молекулы в кг; дипольный момент воды принят равным $\mu_2 = 1,84 D$ [5], или $\mu_2 = 1,84 \cdot 3,33564 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Для измерения диэлектрической проницаемости химических добавок использовали ячейку в виде плоского конденсатора, погружаемого в пробу добавки [6]. Применяли метод по-

строения калибровочной кривой в координатах «диэлектрическая проницаемость – емкость ячейки».

Измерение плотности водных растворов химдобавок осуществляли путем определения массы раствора известного объема. Плотность растворов измеряли при температуре 20 °С.

Показатель преломления n измеряли на рефрактометрах УРЛ модель-1 (рефрактометр Аббе) с точностью $\pm 0,0001$.

Результаты опытов. Результаты измерений и расчетов диэлектрической проницаемости образцов химических добавок в разбавленных растворах при различных температурах приведены в табл. 1, а порошковых добавок методом прямого измерения – в табл. 2.

Метод прямого измерения основан на вычислении диэлектрической проницаемости порошка по измеренной диэлектрической проницаемости гетерогенной смеси «порошок – воздух». Расчет диэлектрической проницаемости порошка осуществляли по формуле Винера [7]

$$2v_1 x^3 + (1 - \varepsilon_{12} + v_1 \varepsilon_{12}) x^2 + (2 - 2v_1 - 2\varepsilon_{12}) x - v_1 \varepsilon_{12} = 0, \quad (7)$$

где ε_{12} – диэлектрическая проницаемость смеси «порошок – воздух» (табл. 1, 2); v_1 – объемная доля порошка от полного объема образца (может быть определена взвешиванием при известной плотности порошка или каким-либо другим методом). После решения кубического уравнения и нахождения величины x искомая диэлектрическая проницаемость порошка получается из соотношения $\varepsilon_1 = x^2$.

Таблица 1

Зависимость диэлектрической проницаемости добавок пластификаторов от температуры раствора

Стахемент F		
Температура, °С	Емкость ячейки, мкФ	ε
5	11,80	139,83
10	11,40	138,29
15	10,54	134,85
20	8,22	124,51
Стахемент 2000 – гиперпластификатор		
6	9,72	131,39
12	10,79	135,87
15	11,42	138,37
21	12,67	143,06
Гиперпластификатор ГП-03		

7	15,43	152,41
10	16,25	154,96
16	17,80	159,56
20	18,96	162,82

Таблица 2

**Диэлектрическая проницаемость смеси
«порошок – воздух» и момент диполя добавки**

Мельмент L 10 – сухой			
Температура, °С	Емкость ячейки, нФ	ϵ_{12}	Момент диполя D
5	0,046	2,566	10,33
20	0,047	2,584	
Суперпластификатор С-3 – сухой			
5	0,047	2,584	9,74
20	0,050	2,636	

Уравнение (7) может иметь три рациональных корня, для нахождения диэлектрической проницаемости надо брать наименьший положительный.

Так как формулы для расчетов диэлектрической проницаемости смесей носят аддитивный характер

$$f(\epsilon_{1,2}) = v_1 f(\epsilon_1) + (1 - v_1) f(\epsilon_2), \quad (8)$$

для расчета дипольного момента может использоваться значение $\epsilon_{1,2}$.

Плотность растворов химдобавок, показатель преломления и момент диполя приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Физико-химические показатели свойств добавок
по данным опытов**

Наименование добавки	Плотность, г/см ³	Показатель преломления при 20 °С $n_{1,2}$	Момент диполя молекулы D
Гиперпластификатор ГП-03	1,051	1,3827	14,1/8,8
Гиперпластификатор стахемент 2000	1,060	1,3822	7,4/10,6
Пластификатор стахемент F	1,146	1,4044	5,9/7,3

Примечание. Расчеты выполнены для молекулярной массы: в числителе: ГП-03 – 50000 г/моль; стахемент 2000 – 15000 г/моль; стахемент F – 10000 г/моль; в знаменателе: ГП-03 – 20000 г/моль; стахемент 2000 – 30000 г/моль; стахемент F – 15000 г/моль

Учитывая то, что добавка С-3, по данным [2], содержит до 10 % натриевой соли β -наф-

талинсульфоокислоты, содержание активного вещества должно быть не менее 69 %, а в нем разное содержание легких и тяжелых фракций (различной степени поликонденсации), а также дополнительно добавка содержит сульфат натрия, то полученные экспериментальным способом значения дипольных моментов хорошо согласуются с расчетными (дипольный момент молекулы добавки С-3 от $\mu = 6,50D$ при $n = 1$ до $\mu = 20,92D$ при $n = 7$, n – степень поликонденсации), полученными нами для модельной молекулы С-3 квантовохимическим методом.

ВЫВОД

Макромолекулы добавок суперпластификаторов содержат ионогенные группы или группы резко различающейся полярности и в зависимости от степени поликонденсации могут приобретать различные конформации. Зависимость дипольного момента от температуры указывает на изменение в молекуле потенциальной энергии внутреннего вращения и о потенциальной неравноценности всех возможных конформеров, что также отражается на свойствах добавок в цементных композициях.

Значение дипольного момента молекулы химической добавки служит численной характеристикой для установления связи «электронная структура – свойство» и позволяет оценить вклад электростатической составляющей в величину основного эффекта действия добавки пластификатора. В перспективе после накопления экспериментальных данных дипольные моменты молекул могут также использоваться производителями добавок в качестве одного из параметров для идентификации химических добавок.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Добавка** для бетонных смесей – суперпластификатор С-3 / Ф. М. Иванов [и др.] // Бетон и железобетон. – 1978. – № 10. – С. 13–16.
2. **Батраков, В. Г.** Модифицированные бетоны / В. Г. Батраков. – М.: Стройиздат, 1990. – 395 с.
3. **Юхневский, П. И.** О корреляционной связи дескрипторов молекулярной структуры химических добавок со свойствами модифицированного бетона / П. И. Юхневский, Г. Т. Широкий, М. Г. Бортницкая // Строительная наука и техника. – 2008. – № 3. – С. 32–37.

4. **Минкин, В. И.** Дипольные моменты в органической химии / В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов. – Л.: Химия, 1968. – 246 с.

5. **Осипов, О. А.** Справочник по дипольным моментам / О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский. – М.: Высш. шк., 1971. – 414 с.

6. **Юхневский, П. И.** Метод определения дипольных моментов порошкообразных добавок пластификаторов / П. И. Юхневский, Г. Т. Широкий, В. Г. Зарапин // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь: сб. тр. XVI междунар. науч.-метод. семинара / под общ. ред. П. С. Пойты, В. В. Тура. – Брест, 2009. – Ч. 2. – С. 3–6.

7. **Эме, Ф.** Диэлектрические измерения. Для количественного анализа и для определения химической структуры / под ред. И. И. Заславского. – М.: Химия, 1967. – 223 с.

Поступила 11.11.2009